

Учебное издание

**Общая и неорганическая химия**

Учебное пособие

Под ред. проф. М.С. Юсубова

Цыбукова Т.Н. – доцент кафедры химии СибГМУ

Отпечатано в авторской редакции

Редакционно-издательский отдел СибГМУ  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 107  
тел. 8(382-2) 51-57-08  
факс. 8(382-2) 51-53-15  
E-mail: bulletin@bulletin.tomsk.ru

---

Подписано в печать 21.02.2011 г.  
Формат 60x84<sup>1/16</sup>. Бумага офсетная.  
Печать ризограф. Гарнитура «Times». Печ. лист. 7,5  
Тираж 100 экз. Заказ № 60

---

Отпечатано в лаборатории оперативной полиграфии СибГМУ  
634050, Томск, ул. Московский тракт, 2

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Сибирский государственный медицинский университет  
Министерства здравоохранения и социального развития  
Российской Федерации»

Т.Н. Цыбукова

**ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Учебное пособие

Томск  
Сибирский государственный медицинский университет

2011

УДК: 546 (075)

ББК: Г1я7

Ц: 763

Общая и неорганическая химия: Учебное пособие./ Т.Н. Цыбукова. Под ред. проф. М.С. Юсубова. – Томск, 2011. – 139с.

Учебное пособие написано в соответствии с учебной программой «Общая и неорганическая химия, Москва, 2004г.» и предназначена для студентов 1 курса, обучающихся по специальности 060108 «Фармация».

Данное пособие содержит теоретический материал курса общей и неорганической химии, который является базисным для освоения студентами фармацевтического факультета физической, коллоидной, аналитической, органической, фармацевтической и токсикологической химии, входящих в учебный план подготовки студентов на фармацевтическом факультете СибГМУ.

Утверждено и рекомендовано к печати учебно-методической комиссией фармацевтического факультета СибГМУ (протокол № 3 от «09» ноября 2010г.) и центральным методическим советом ГОУ ВПО СибГМУ Росздрава (протокол № 4 от «24» декабря 2010 г.).

Рецензенты: Зейле Л. А. – доцент кафедры химии СибГМУ  
Кадырова Т.В. – доцент кафедры фарм. химии СибГМУ

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	3
2. Основные понятия и законы химии	5
3. Строение атома	8
4. Периодическая система Д.И. Менделеева	16
5. Химическая связь и строение молекул	18
6. Основные классы химических соединений	26
7. Комплексные соединения	37
8. Окислительно-восстановительные реакции	44
9. Некоторые понятия энергетике химических реакций	47
10. Основы химической кинетики; химическое равновесие	51
11. Учение о растворах; электролитическая диссоциация	57
12. Константа равновесия; произведение растворимости; водородный показатель	62
13. Ионные реакции; амфотерность; гидролиз солей	67
14. Коллигативные свойства растворов	71
15. Теории кислот и оснований	75
16. Химия элементов. Общие свойства металлов и неметаллов	78
17. Основные свойства s- элементов	81
18. Основные свойства d- элементов	89
19. Основные свойства p- элементов	98
20. Распространенность химических элементов в природе и их биогенность	116
21. Список рекомендуемой литературы	135
22. Приложение	136

**Произведения растворимости некоторых труднорастворимых  
электролитов (25°C)**

Электролит	ПР	Электролит	ПР
<b>AgBr</b>	$7,0 \cdot 10^{-13}$	<b>Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	$1,0 \cdot 10^{-29}$
<b>Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	$6,2 \cdot 10^{-12}$	<b>CuCO<sub>3</sub></b>	$1,4 \cdot 10^{-10}$
<b>AgCl</b>	$1,6 \cdot 10^{-10}$	<b>Cu(OH)<sub>2</sub></b>	$5,6 \cdot 10^{-20}$
<b>Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub></b>	$2,0 \cdot 10^{-12}$	<b>CuS</b>	$8,5 \cdot 10^{-45}$
<b>Ag<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	$2,0 \cdot 10^{-7}$	<b>Fe(OH)<sub>2</sub></b>	$3,2 \cdot 10^{-14}$
<b>AgI</b>	$1,0 \cdot 10^{-16}$	<b>Fe(OH)<sub>3</sub></b>	$4,0 \cdot 10^{-38}$
<b>(AgOH)</b>	$2,2 \cdot 10^{-8}$	<b>FeS</b>	$3,7 \cdot 10^{-19}$
<b>Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	$1,8 \cdot 10^{-18}$	<b>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	$2,0 \cdot 10^{-18}$
<b>Ag<sub>2</sub>S</b>	$1,0 \cdot 10^{-49}$	<b>HgS</b>	$4,0 \cdot 10^{-53}$
<b>AgCNS</b>	$1,0 \cdot 10^{-12}$	<b>MgCO<sub>3</sub></b>	$2,6 \cdot 10^{-5}$
<b>Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	$8,0 \cdot 10^{-5}$	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>	$1,2 \cdot 10^{-11}$
<b>AgCN</b>	$1,4 \cdot 10^{-16}$	<b>MnS</b>	$1,4 \cdot 10^{-15}$
<b>As<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b>	$4,0 \cdot 10^{-29}$	<b>PbBr<sub>2</sub></b>	$7,4 \cdot 10^{-6}$
<b>BaCO<sub>3</sub></b>	$7,0 \cdot 10^{-9}$	<b>PbCl<sub>2</sub></b>	$2,0 \cdot 10^{-5}$
<b>BaCrO<sub>4</sub></b>	$2,0 \cdot 10^{-10}$	<b>PbCrO<sub>4</sub></b>	$1,8 \cdot 10^{-14}$
<b>Ba(OH)<sub>2</sub></b>	$1,9 \cdot 10^{-2}$	<b>PbI<sub>2</sub></b>	$1,3 \cdot 10^{-8}$
<b>BaSO<sub>4</sub></b>	$1,0 \cdot 10^{-10}$	<b>PbS</b>	$1,1 \cdot 10^{-29}$
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	$1,0 \cdot 10^{-8}$	<b>PbSO<sub>4</sub></b>	$2,0 \cdot 10^{-8}$
<b>CaCrO<sub>4</sub></b>	$2,3 \cdot 10^{-10}$	<b>SrCO<sub>3</sub></b>	$1,6 \cdot 10^{-9}$
<b>CaF<sub>2</sub></b>	$4,0 \cdot 10^{-11}$	<b>SrSO<sub>4</sub></b>	$3,8 \cdot 10^{-7}$
<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>	$5,5 \cdot 10^{-6}$	<b>SrCrO<sub>4</sub></b>	$3,6 \cdot 10^{-5}$
<b>CdS</b>	$7,0 \cdot 10^{-27}$	<b>Zn(OH)<sub>2</sub></b>	$5,0 \cdot 10^{-17}$
<b>CaSO<sub>4</sub></b>	$6,1 \cdot 10^{-5}$	<b>ZnS</b>	$7,0 \cdot 10^{-26}$

## ВВЕДЕНИЕ

ХИМИЯ – фундаментальная наука и мощный инструмент исследования окружающего мира; наука о веществах, их строении, свойствах и превращениях. Химия исследует и познает процессы в живых системах, поэтому студенты естественнонаучных специальностей (будущие биологи, биохимики, физиологи, агрономы, животноводы, биотехнологи, экологи, медики, фармацевты) должны хорошо усвоить основные идеи, законы и методы этой науки.

В настоящее время известно свыше пятнадцати миллионов химических веществ. Задачи химии: 1) получение новых веществ и материалов с заранее заданными свойствами; 2) создание безотходных технологий и интенсификация промышленных производств; 3) использование энергии, выделяющейся за счет химических превращений.

Развитие химического производства в Индии и Китае началось задолго до новой эры. В древнеиндусской философии встречается идея о том, что вселенная построена из небольшого числа простых веществ. Более цельное философское воззрение сложилось в Древней Греции. Так, по учению Демокрита (примерно 2400 лет тому назад) все тела природы состоят из мельчайших и неделимых частиц, которые он назвал атомами. В мире нет ничего, кроме разнообразных по форме, постоянно движущихся атомов и пустого пространства между ними. Это учение Демокрита далеко опередило взгляды его современников. Также несколько тысячелетий тому назад в Древнем Египте научились выплавлять железо из руд, получали цветные стекла, дубили кожу, извлекали из растений краски, душистые вещества, лекарства.

Основоположник медицинского направления в химии – швейцарский врач Т. Парацельс (16 в.) – писал, что цель химии состоит не в изготовлении золота и серебра, а в изготовлении лекарств. Он впервые стал применять для лечения больных неорганические вещества, что побудило многих врачей к изучению химии. Этот период в развитии химии и медицины (16 – 18 в.) известен под названием ятрохимии. Главная роль в образовании болезней отводится нарушению естественного хода химических процессов в

организме, а способ их лечения медики видят в отыскание химических средств. Шведский фармацевт К.В.Шееле (18 в.), начинавший свой путь ученого с помощника аптекаря, открыл ряд кислот растительного и животного происхождения (винную, лимонную, яблочную, молочную, мочевую).

Около 40 работ русского врача-физиолога И.М.Сеченова посвящены применению методов физической химии в медицине. Опираясь на данные физико-химических методов исследования, ученый объяснил, как переносится углекислый газ из тканей в кровь и далее в легкие. И.М.Сеченов по праву считается основателем физико-химической медицины. Позже известный русский ученый Н.Н.Зинин скажет: «Только физика и химия дают ключ к разъяснению всех сложных и до бесконечности разнообразных физиологических и патологических процессов, которые совершаются в организме».

Современная медицина во многом обязана своими успехами развитию химии. Биологическая химия позволяет решать проблемы патологических явлений и состояний. Фармацевтическая химия производит в настоящее время целый ряд уникальных препаратов (антибиотиков, гормонов, витаминов и др.). Принято считать, что полезный эффект от лечения в развитых странах на 70 % зависит от применения лекарств. К сожалению, многие лекарственные препараты, обладающие высокой фармакологической активностью, найдены в основном эмпирически, путем подбора. Это объясняется прежде всего тем, что в состав тканей человеческого организма входит около 10000 химических соединений и одновременно протекает несколько тысяч химических реакций, каждая из которых отличается своими специфическими особенностями. Без освоения основных химических законов будущим медикам невозможно постичь как дисциплины медико-биологического профиля: биоорганическая химия, биохимия, биофизика, физиология, фармакология; так и ряд клинических дисциплин: патологическая физиология, гигиена, токсикология, урология, анестезиология, терапия, хирургия, реаниматология, физиотерапия, онкология и др.

Будущие фармацевты должны освоить программы целого ряда химических дисциплин и заканчивается процесс обучения государственным экзаменом по фармацевтической химии. А начинается все с основных понятий, которые включены в программу по общей химии. Принято считать эту дисциплину первым кирпичиком в фундаменте знаний, которые необходимы современному провизору.

Растворимость кислот, солей и оснований в воде

Ионы	H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
OH <sup>-</sup>		Р	Р	Р	—	Р	М	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	Н	Н	Н
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	—	Р	Р	Р	Р
F <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	М	Р	Р	М	Р	—	—	М	Н	М	М
Cl <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	—	—	Р	Р	Р	Р
Br <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	—	—	Р	Р	Р	Р
I <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	—	—	—	Р	—	Р	Р
S <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	—	—	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	Н	—	—
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	М	М	М	М	Н	М	Н	—	Н	—	—	—	М	—	—	—
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	—	—	Р	Р	Р	Р
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	—	—	—	Н	—	—	—
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Н	—	—	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	Н	—	—	—	Н	—	—	—
PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	Н	Н	Н
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	—	Р	Р	Р	Р

## Приложение 1

## Ряд активности металлов (электрохимический ряд напряжений)

Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au

Активность металлов уменьшается 

## Приложение 2

## Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Электродный процесс	$E^0, \text{В}$	Электродный процесс	$E^0, \text{В}$
$\text{Li}^+ + e \rightarrow \text{Li}^0$	-3,04	$\text{NO}_3^- + e (\text{H}^+) \rightarrow \text{NO}_2$	0,80
$\text{K}^+ + e \rightarrow \text{K}^0$	-2,92	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightarrow 2\text{Hg}^0$	0,79
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ca}^0$	-2,87	$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}^0$	0,80
$\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}^0$	-2,71	$\text{NO}_3^- + 2e (\text{H}^+) \rightarrow \text{NO}_2^-$	0,81
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mg}^0$	-2,36	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Hg}^0$	0,85
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Al}^0$	-1,66	$\text{NO}_3^- + 3e (\text{H}^+) \rightarrow \text{NO}$	0,96
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mn}^0$	-1,18	$\text{NO}_2^- + e (\text{H}^+) \rightarrow \text{NO}$	1,0
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}^0$	-0,76	$\text{Br}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,06
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}^0$	-0,44	$\text{IO}_3^- + 6e (\text{H}^+) \rightarrow \text{I}^-$	1,08
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}^0$	-0,13	$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pt}^0$	1,20
$\text{Fe}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Fe}^0$	-0,04	$\text{O}_2 + 4e (\text{H}^+) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$	0	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e (\text{H}^+) \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$	1,33
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,09	$\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0,15	$\text{PbO}_2 + 2e (\text{H}^+) \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	1,45
$2\text{IO}_3^- + 10e (\text{H}^+) \rightarrow \text{I}_2$	0,21	$\text{BrO}_3^- + 6e (\text{H}^+) \rightarrow \text{Br}^-$	1,45
$\text{SO}_4^{2-} + 2e (\text{H}^+) \rightarrow \text{SO}_3^{2-}$	0,22	$2\text{ClO}_3^- + 10e (\text{H}^+) \rightarrow \text{Cl}_2$	1,47
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$	0,34	$\text{MnO}_4^- + 5e (\text{H}^+) \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	1,51
$\text{I}_2 + 2e \rightarrow 2\text{I}^-$	0,54	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2e (\text{H}^+) \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1,78
$\text{MnO}_4^- + e (\text{OH}^-) \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0,54	$\text{BiO}_3^- + 2e (\text{H}^+) \rightarrow \text{Bi}^{3+}$	1,8
$\text{MnO}_4^- + 3e (\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{MnO}_2$	0,60	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01
$\text{ClO}_3^- + 6e (\text{H}^+) \rightarrow \text{Cl}^-$	0,63	$\text{F}_2 + 2e \rightarrow 2\text{F}^-$	2,87
$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,77		

## ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА** – агрегатное состояние, плотность, растворимость, температура плавления, температура кипения, цвет, запах, вкус, вязкость, электропроводность, теплопроводность и др.

**ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ** – изменение формы или агрегатного состояния, в результате которых не образуются новые вещества.

**ХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ** – процесс превращения исходных веществ (реагентов) в новые вещества (продукты реакции).

**ХИМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ** – краткая запись химического превращения с помощью условных символов.

**АТОМ** – а) наименьшая частица химического элемента, сохраняющая его химические свойства;

б) электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него электронов.

**МОЛЕКУЛА** – наименьшая частица вещества, сохраняющая его химические свойства.

**ХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ** – разновидность атомов с одинаковым зарядом ядра, обозначающихся определенным химическим символом и занимающих конкретное место в Периодической системе элементов.

**ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЕЛЯТСЯ НА:**

1. неметаллы – H, B, C, N, O, F, Si, P, S, Cl, As, Se, Br, Te, I, инертные газы;
2. полуметаллы – Ge, Sn, Sb;
3. металлы – их большинство в Периодической системе (Li, Sr, Al, Fe, Mn, Pt, U и др.).

**ВЕЩЕСТВА ДЕЛЯТСЯ НА:**

1. простые – их молекулы состоят из атомов одного элемента (Na, Cl<sub>2</sub>, P<sub>4</sub>, S<sub>8</sub>);
2. сложные – их молекулы состоят из атомов различных элементов (HCl, KOH, CaCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O)

**АЛЛОТРОПИЯ** – существование какого-либо элемента в виде нескольких простых веществ.

**ВАЛЕНТНОСТЬ (V)** – способность атомов какого-либо элемента присоединять определенное число атомов другого элемента.

$V_H$ ,  $V$  щелочных металлов постоянна и равна I.

$V_O$ ,  $V$  щелочно-земельных металлов постоянна и равна II.

$V_B$ ,  $V_{AL}$ , постоянна и равна III.

У остальных элементов валентность в соединениях может быть различной.

**СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ (с.о.)** – условный заряд атома, вычисленный исходя из предположения, что все атомы в молекуле являются ионами, а сама молекула электронейтральна. При определении с.о. следует исходить не из электронного строения атома, а из ряда формальных принципов, в соответствии с которыми все атомы можно разделить на три группы:

1. атомы с постоянной степенью окисления - щелочные металлы (с.о. = +1); щелочно-земельные металлы (с.о. = +2); алюминий (с.о. = +3); фтор (с.о. = -1).
2. атомы, имеющие преобладающую степень окисления: водород (основная с.о. = +1, реже -1); кислород (как правило с.о. = -2, но в  $OF_2$  с.о. = +2, а в  $H_2O_2$  с.о. = -1);
3. атомы с переменной степенью окисления – она зависит от природы соседних атомов в молекуле.

**ЭМПИРИЧЕСКИЕ ФОРМУЛЫ (краткие)** – отражают качественный и количественный состав молекулы:  $KOH$ ,  $NO$ .

**ГРАФИЧЕСКИЕ ФОРМУЛЫ** – кроме состава молекулы отражают характер соединения атомов друг с другом в соответствии с валентностью:  $K-O-H$ ,  $N=O$ .

**СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ** – дают наиболее полное представление о строении молекулы (отображают тип гибридизации валентных орбиталей, валентные углы, длины связей, геометрическую структуру молекулы и т.д.).

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов 25-е изд., исправленное –Л.: Химия, 2005 – 704 с.
2. Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С., Книжник А.З. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. – М.: Высшая школа, 2005 – 560 с.
3. Слесарев В.И. Химия. Основы химии живого: Учебник для вузов. – С.-П.: Химиздат, 2005 – 768 с.
4. Цыбукова Т.Н., Юсубов М.С., Зейле Л.А., Передерина И.А. Пособие по химии; часть 1. – Томск: Изд-во НТЛ, 2010 – 104 с.
5. Цыбукова Т.Н. Курс лекций по общей и неорганической химии. – Томск: Курсив, 2006 – 158 с.
6. Сичко А.И., Кобелева Т.А., Дороднева В.И. и др. Бионеорганическая и аналитическая химия. - Тюмень: Мандр и К°, 2005 – 1, 2, 4 т.
7. Гуськова В.П. Токсичные вещества в объектах окружающей среды: Учебное пособие – Кемерово: КемТИПП, 2005 – 168 с.

- 7)  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (гипс) - наложение повязок в травматологии.  
 8) Сульфаниламидные препараты - при лечении инфекционных заболеваний.

Галогены (ядовиты!) -

Фтор: - средства от кариеса фторурацин, фторофеназин, фторотан, специальные пасты и лаки и др.

Хлор:

- 1)  $\text{HCl}$  (8,2-8,4%) - назначается при гипо-и ацидных состояниях желудка.
- 2) Входит в состав многих органических соединений, обладающих обезболивающим и успокаивающим действием (хлороформ, хлоралгидрат, хлорэтан)
- 3) Для обеззараживания воды с целью дезинфекции используют соединения, легко отщепляющие хлор (хлорная известь, хлорамин)
- 4) По признаку катиона в медицинской практике используют хлориды  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}$ .

Бром: успокаивающие средства  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{CaBr}_2$ , бромкамфора, карбромал, бромизовал и др.

Иод:

- 1) 10% спиртовый раствор  $\text{J}_2$  наружно - как антисептическое, раздражающее, отвлекающее средство
- 2) Раствор Люголя ( $\text{J}_2 + \text{KJ}$ ) - при ангинах
- 3)  $\text{KJ}$ ,  $\text{NaJ}$  - при гипертериозе, эндемическом зобе, воспалительных заболеваниях дыхательных путей и бронхиальной астме
- 4) Кальциййодид (органическое соединение) - для лечения атеросклероза, бронхита
- 5)  $\text{CNI}_3$  (иодоформ) - в виде присыпок, мазей, для лечения ран, язв.
- 6) Иодиол (1%) - водный раствор для промывания ран, язв, полоскания горла
- 7) Иодонат (3%  $\text{J}_2$ ) - заменитель настойки иода.
- 8) Триомбрат, этиотраст, билигност, иодолипол и др - рентгеноконтрастные вещества для рентгенокопии почек, мочевого пузыря, желчного пузыря, бронхов, сосудов.
- 9) Радиоактивные изотопы - для диагностики и лечения щитовидной железы

Вопросы для закрепления материала:

1. Какова биогенная роль ионов натрия - а) регулируют  $P_{\text{осм}}$ ? б) катализируют некоторые биохимические процессы? в) улучшают усвоение железа?
2. Какую патологию вызывает отсутствие меди в организме - а) кожные заболевания? б) анемия? в) болезни печени?

**Закон сохранения массы веществ** (независимо друг от друга открыт в 1748г. М.В.Ломоносовым и в 1789 г. А.Лавуазье): масса исходных веществ равна массе продуктов реакции.

Поэтому для соблюдения этого закона каждая химическая реакция должна быть уравнена (одинаковое число атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения гарантирует одинаковые массы всех веществ).

**2. Закон постоянства состава:** всякое чистое вещество независимо от способов его получения имеет постоянный качественный и количественный состав.

Пример :

Вещество «углекислый газ» может быть получено различными способами:

- а)  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ ;
- б)  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ ;
- в)  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;

но во всех случаях состав молекулы один и тот же: 1 атом углерода и 2 атома кислорода.

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

Следствия:

1. При нормальных условиях (н.у.) 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л (**н.у.:**  $P = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт.ст.} = 101325 \text{ Па}$ ;  $t = 0^\circ \text{C}$ ;  $T = 273 \text{ К}$ ).
2. Относительная плотность одного газа по другому равна отношению их молярных ( $M$ ) или относительных молекулярных ( $M_r$ ) масс.

**4. Уравнение Менделеева-Клапейрона** – уравнение состояния идеального газа:

$$PV = \frac{m}{M}RT,$$

где  $P$  – давление газа, Па;  $V$  – его объем,  $\text{м}^3$ ;  $m$  – масса вещества, г;  
 $M$  – молярная масса вещества, г/моль;  $T$  – абсолютная температура, К;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная, равная  $8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ .

Вопросы для закрепления материала:

1. Определить степени окисления элементов в соединении  $\text{NH}_4 \text{MnO}_4$ .
2. Рассчитать плотность  $\text{NO}$  по: а) водороду; б) воздуху; в) кислороду; г) азоту.

## СТРОЕНИЕ АТОМА

Слово «атомос», что означает «неделимый», ввел в своих трудах Демокрит примерно 2400 лет тому назад.

В 18-19 веках М.В.Ломоносов, А.Лавуазье, Д.Дальтон, А.Авогадро, С.Канницаро, Д.И.Менделеев занимались теорией строения атома и в результате этих исследований установили связь между понятиями «атом» и «элемент». Появились представления о размерах и массе атомов.

Конец 19 и начало 20 века отмечены такими фундаментальными открытиями, как обнаружение радиоактивности (А.Беккерель, 1896 г.), рентгеновского излучения (В.Рентген, 1895 г.), открытие фотоэффекта (А.Эйнштейн, 1887 г.), открытие электрона (Дж. Томсон, 1897 г.), возникновение идеи квантования энергии атома (М. Планк, 1900), установление линейчатого характера спектров атомов. Эти открытия вызывали необходимость в создании теории строения атома.

В 1911 г. Э.Резерфорд на основе эксперимента создает ядерную (планетарную) модель строения атома:

- 1) в центре атома находится положительно заряженное ядро, очень малое по размерам, в котором сосредоточена почти вся масса атома (радиус атома / радиус ядра =  $10^{-8}$  см /  $10^{-13}$  см =  $10^5$ );
- 2) вокруг ядра на значительном расстоянии вращаются отрицательно заряженные электроны;
- 3) так как атом электронейтрален, то суммарный заряд электронов равен заряду ядра.

Дальнейшие исследования показали, что число электронов и заряд ядра соответствует порядковому номеру элемента.

В 1924 г. Луи де Бройль высказал предположение, что любым микрочастицам, в том числе и электронам, присуща двойственная корпускулярно-волновая природа, причем длина волны

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

где  $h$  – постоянная Планка;

$m$  – масса микрочастицы;

$v$  – её скорость.

В 1926 г. Э. Шрёдингер вывел математическое описание электронной структуры атома, т.н. «волновое уравнение», которое связывает волновую функцию  $\psi$  с потенциальной энергией электрона  $U$  и его полной энергией  $E$ :

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0,$$

- 2)  $\text{NH}_4 \text{OH}$  (5%) - нашатырный спирт.
- 3)  $\text{N}_2\text{O}$  - для общего наркоза.
- 4)  $\text{HNO}_2$  - сосудорасширяющее (в небольших количествах).
- 5)  $\text{HNO}_3$  - для производства нитроглицерина
- 6)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  - мочегонное и отхаркивающее средство.

### Фосфор-

- 1) В пищевых добавках, необходим для углеводного обмена в тканях мозга.
- 2) Глицерофосфат Са, фитин и др - при заболеваниях нервной системы, мышечной дистрофии.

### Мышьяк (ядовит!) -

- 1)  $\text{As}_2\text{O}_3$  - при кожных заболеваниях, в стоматологии.
- 2)  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KAsO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  - при малокровии и нервном истощении.
- 3) Сальварсан, миарсенол, новарсенол - при лечении люэса, малярии, возвратного тифа.
- 4) Осарбал, осарбон - при лечении дизентерийной амебы.

### Сурьма (ядовита!) -

- 1)  $\text{K}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{SbO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  ("рвотный камень") - при острых отравлениях, как отхаркивающее, применяется с 15 века.
- 2) Соединения входят в отдельные препараты при лечении некоторых инфекционных заболеваний, сонной болезни.

### Висмут -

- 1) Нитраты как антисептик при лечении кожных заболеваний (ксероформ, дерматол).
- 2) Соединения входят в препараты для лечения желудочно-кишечных заболеваний.
- 3)  $\text{BiONO}_3$  - входит в состав отбеливающих мазей и кремов.

### Сера -

- 1) Элементарная сера входит в состав мазей и присыпок для лечения кожных заболеваний.
- 2) Купоросы - медный и цинковый - как антисептики при обработке слизистой оболочки.
- 3) Квасцы  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  - наружно, дубящее и кровоостанавливающее средство.
- 4)  $\text{BaSO}_4$  - рентгеноконтрастное вещество при рентгеноскопии пищевода, желудка, кишечника.
- 5)  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (горькая соль, магнезия) - спазмолитик, слабительное
- 6)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (глауберова соль) - слабительное

- 2) радиоактивный изотоп Iг - при лечении злокачественных опухолей.  
 3) RuCl<sub>3</sub> - входит в состав рутениевой краски, которая применяется в гистологии.  
 4) платиновые иглы для наложения пневмоторакса.  
 5) Pd, сплавы Pt и Iг, Pt и Au - для изготовления шприцев и в зубопротезном деле.

### Р-элементы, их применение в медицине и фармации.

#### Бор -

- 1) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> - антисептик при полосканиях (промывание глаз)
- 2) Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> \*10H<sub>2</sub>O (бура) - антисептик
- 3) Борный спирт - для компрессов.

#### Алюминий -

- 1) KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> \*12H<sub>2</sub>O - (алюмокалиевые квасцы) - вяжущее при лечении кожных заболеваний.
- 2) Al(OH)<sub>3</sub> (белая глина) - адсорбирующее и антацидное средство.

#### Углерод -

- 1) Активированный уголь - прекрасный адсорбент (при отравлениях)
- 2) CO<sub>2</sub>, "сухой лед" - для замораживания отдельных участков кожи.
- 3) NaHCO<sub>3</sub> (питьевая сода) - полоскания при ангины
- 4) CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (мочевина) - для приготовления веронала, люминала.

#### Кремний -

- 1) SiO<sub>2</sub> (кварцевое стекло) - для производства ртутных ламп, источников ультра-фиолета
- 2) SiC (карбид) - в стоматологии для шлифования пломб.

#### Олово-

- 1) SnF<sub>2</sub> добавляют в зубную пасту от кариеса,
- 2) В стоматологии для получения пломб.

#### Свинец (ядовит!) -

- 1) PbO (свинцовый пластырь) - при лечении гнойных заболеваний кожи.
- 2) Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, раствор (свинцовая вода) - для примочек, вяжущее средство при воспалительных явлениях на коже и на слизистой.

#### Азот -

- 1) Жидкий N<sub>2</sub> - в медицине для местного замораживания; криоскальпель.

$$\text{где } \nabla^2 \psi = \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{d^2 \psi}{dy^2} + \frac{d^2 \psi}{dz^2} - \text{сумма вторых производных волновой}$$

функции  $\psi$  по координатам X, Y, Z; m - масса электрона, h – постоянная Планка. Суть  $\psi$  такова, что  $\psi^2$  есть плотность вероятности нахождения электрона в той или иной точке относительно ядра. При решении волнового уравнения возникает квантование энергии в сферической системе координат. Из этого уравнения следует, что электрон в атоме образует стоячую волну, которая определяет устойчивый характер движения электрона.

1927г. К. Д. Дэвиссон и Л. Х. Джермер экспериментально подтвердили волновую природу электрона: пучок электронов давал дифракционный и интерференционный эффекты (при этом длина волны соответствовала формуле Луи де Бройля).

1927г. В. Гейзенберг установил принцип неопределенности: невозможно одновременно определить положение частицы и ее импульс или какое-либо связанное с импульсом свойство (например скорость, энергию и др.).

К этому времени самое простое из ядер – ядро атома водорода – было названо элементарной частицей «протоном» (p). Исследования Г.Мозли привели к выводу, что число протонов в ядре атома того или иного элемента равно номеру этого элемента в Периодической системе элементов.

В 1932 г. после открытия еще одной элементарной частицы «нейтрона» (n) группой физиков из различных стран была создана теория строения ядра из протонов и нейтронов. Силы, удерживающие эти частицы в ядре, называются «ядерные», их природу изучает ядерная физика.

### **Свойства элементарных частиц, образующих атом**

Общее название протонов и нейтронов – «нуклоны».

При подсчете массы атома пренебрегают массой электронов и тогда молярная масса атома = массе ядра = сумме протонов и нейтронов. Так как сумма протонов = порядковому номеру элемента, то тогда общее число нейтронов можно найти по разнице между молярной массой элемента и порядковым номером.

Таблица 1

Свойства наиболее важных элементарных частиц

Свойство	Частица			
	Ядро		Электрон	α-частица (ядро гелия)
	Протон	Нейтрон		
Масса (а.е.м.)	1,0073	1,0087	0,00055	4
Заряд (усл. ед.)	+1	0	-1	+2
Заряд (Кл)	1,6·10 <sup>-19</sup>	0	-1,6·10 <sup>-19</sup>	3,2·10 <sup>-19</sup>

Пример :

Определить состав ядра у лития:

- порядковый номер = 3, т.е. сумма протонов = 3;
- сумма нейтронов =  $M_{Li}$  - порядковый номер:  $7 - 3 = 4$ .

**Изотопы:** а) разновидности атомов, имеющих одинаковый заряд ядра, но различную массу;

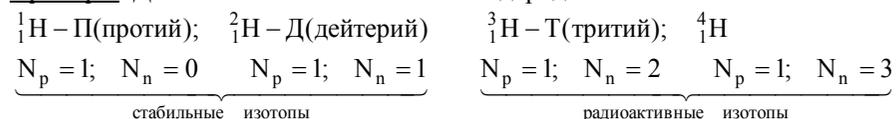
б) атомы одного и того же элемента, имеющие одинаковое число протонов, но различное число нейтронов в ядре.

Изотопы бывают:

*Стабильные* (их примерно 300). Не имеют стабильных изотопов элементы с порядковыми №№ 43, 61, 84 - 107.

*Нестабильные, радиоактивные* (их примерно 1700). Характеризуются «периодом полураспада»: время, за которое первоначальная масса какого-либо изотопа уменьшается в 2 раза за счет радиоактивных превращений.

Пример 1: Даже самый легкий элемент «водород» имеет несколько изотопов:

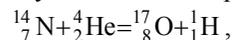
Пример 2:

Атомные массы элементов считают из массовых чисел всех изотопов, взятых в процентном соотношении в соответствии с нахождением в природе. Так, элемент «хлор» представлен в природе двумя изотопами: с массой 35 а.е.м.- 75% и с массой 37 а.е.м. – 25%. Для вычисления средней массы возьмем 100 атомов хлора и найдем их суммарную массу: вес более легких атомов =  $35 \cdot 75$ ; вес более тяжелых атомов =  $37 \cdot 25$ , отсюда

$$\bar{M}_{Cl} = \frac{35 \cdot 75 + 37 \cdot 25}{100} = 35,5 \text{ (а.е.м.) или } 35,5 \text{ г/моль.}$$

**Ядерные реакции** - превращения атомных ядер в результате их взаимодействия с элементарными частицами, или друг с другом, или самопроизвольно. При этом соблюдаются законы сохранения массы и заряда.

Первую ядерную реакцию осуществил Э.Резерфорд в 1919 г.:



краткая запись реакции:  ${}^{14}\text{N}(\alpha, p){}^{17}\text{O}$ .

**Изобары** – атомы, имеющие одинаковые массовые числа, но различные заряды ядер.

Пример: К изобарам можно отнести  ${}^{40}_{18}\text{Ar}$ ,  ${}^{40}_{19}\text{K}$ ,  ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ .

Медь -

- 1) глюконат меди (вместе с Mn) при лечении туберкулёза.
- 2) ундецин при лечении грибковых заболеваний.
- 3)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  как антисептик и прижигающее средство.
- 4) цитрат меди при лечении трахомы.

Серебро -

- 1)  $\text{AgNO}_3$  («ляпис», ядовит); бактерицидное средство (наружно) при эрозиях, язвах, трахоме.
- 2) колларгол (70% Ag), протаргол (8%) – органические соединения; бактерицидные средства.
- 3)  $\text{AgNO}_3$  - в фарманализе для обнаружения ионов  $\text{Cl}^-$ .
- 4)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  входит в состав аммаргена для лечения гнойных ран.

Золото -

- 1)  $\text{AuNaS}_2\text{O}_3$  при лечении волчанки (входит в состав органических соединений кризолгана, кризанила, трифала)
- 2) кризанол при лечении туберкулёза
- 3)  ${}^{198}\text{Au}$  в онкологии для диагностики и лечения

Цинк -

- 1)  $\text{ZnO}$  входит в состав мазей и присыпок при лечении кожных болезней (например дустундан, микосептин, цинкудан)
- 2) цинк-инсулин, протамин-цинк-инсулин для лечения сахарного диабета
- 3)  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,1 - 0,2%) - наружно при конъюнктивитах, воспалениях мочевого системы.
- 4)  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnSO}_4$  - в стоматологии в составе цементов

Ртуть (ядовита!) -

- 1) в приборах (термометры, манометры, тонометры) - металл имеет большое поверхностное натяжение, большой термический коэффициент расширения.
- 2)  $\text{HgO}$  - (желтая окись) - в глазных мазях
- 3)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (каломель) в мазях и присыпках
- 4)  $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$  амидохлорная (белая) ртуть в мазях
- 5) новурит, промеран: ртутно - органические мочегонные средства
- 6)  $\text{HgCl}_2$  (сулема) - для дезинфекции, обработки хирургических инструментов (водный раствор 1 : 1000)
- 7)  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  - дезинфицирующее средство при венерических заболеваниях (водный раствор 1 : 5000)

Платиновые металлы -

- 1) различные комплексы проявляют антимикробную, антивирусную и противоопухолевую активность.

Кальций (внеклеточный ион) -

- 1)  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - уменьшает проницаемость сосудов, оказывает противоаллергическое и противовоспалительное действие (назначают при аллергии, лучевой болезни, ревматизме, кровотечениях и при отравлениях рядом веществ).
- 2)  $\text{CaCO}_3$  - внутрь при заболеваниях пищеварительного тракта (антацидное и адсорбирующее средство).
- 3)  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (гипс) - для наложения повязок при переломах и для получения слепков рта в стоматологии.
- 4)  $\text{CaO}$  - для дезинфекции.
- 5)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  - в стоматологии (входит в состав паст)

Барий (ядовит!) -

- 1)  $\text{BaSO}_4$  - в рентгенодиагностике заболеваний пищеварительного тракта.
- 2)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  - в стоматологии (как катализатор при изготовлении паст и цементов).
- 3)  $\text{BaS}$  (15%  $\text{BaS}$  и 85% талька) - препарат онихолизин применяют при удалении ногтевых пластинок.

**d-элементы, их применение в медицине и фармации.**Хром -

- 1)  $\text{CrCl}_3$  (ядовит!), добавленный в дрожжевой напиток при диабете улучшает усвоение глюкозы.
- 2)  $^{51}\text{Cr}$  - радиоактивная «метка» в гематологии.
- 3)  $\text{CrO}_3$  - в экспертизе для определения степени опьянения.

Марганец -

- 1)  $\text{MnSO}_4$ , глюконат  $\text{Mn}$  при лечении анемий.
- 2) глюконаты  $\text{Mn}$  и  $\text{Cu}$  при лечении туберкулёза
- 3)  $\text{KMnO}_4$  (0,1-5%) раствор для наружного применения как антисептик.
- 4)  $\text{KMnO}_4$  (0,02-0,1%) раствор для промывания желудка при отравлениях.

Железо -

- 1)  $\text{Fe}$  восстановленное, лактат, глицерофосфат, ферроцерон, ферковен, гемостимулин и др. при лечении анемий.
- 2)  $^{52}\text{Fe}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Fe}$  - в радиоизотопной диагностике для изучения обмена и всасывания железа

Кобальт -

- 1) витамин  $\text{B}_{12}$ , коамид, ферковен и др. - при лечении анемий.
- 2)  $^{60}\text{Co}$  - в онкологии (лучевая терапия)

**Строение электронных оболочек атома**

В 1913 г. датчанин Н. Бор формулирует постулаты:

1) Электрон может двигаться вокруг ядра не по любым орбиталам, а по строго определенным («разрешенным»).

2) При движении электрона по устойчивой орбитали его запас энергии сохраняется постоянным; при переходе электрона с удаленной от ядра орбитали на более близкую он теряет энергию, а переход на более удаленную от ядра орбиталь требует дополнительной энергии.

3) При электронных переходах энергия выделяется и поглощается не непрерывно, а порциями («квантами»).

Сложность поведения электрона заключается в его противоречивой природе:

а) с одной стороны электрон – это частица, т.к. имеет массу, заряд;

б) в то же время для электрона характерны волновые свойства (дифракция, дисперсия, интерференция).

Эту двойственность учитывает квантовая механика, которая предлагает следующие определения:

*Электронное облако* – квантово-механическая модель, описывающая состояние электрона в атоме (или пространство вокруг ядра, в котором может находиться электрон).

*Орбиталь* – пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона ( в орбитали ~ 90% электронного облака ).

Изучение атомных орбиталей, рассчитанных с помощью уравнения Шредингера, показало, что характер движения электрона в атоме определяется четырьмя числами:  $n, l, m, s$ , получившими название *квантовых*.

**Главное квантовое число  $n$ .** Показывает удаленность электрона от ядра, т. к. соответствует номеру электронного слоя. (В квантовой механике говорят, что это число характеризует энергию электронов, занимающих определенный энергетический уровень).

Принимает цифровые и буквенные значения: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7; или K, L, M, N, O, P, Q .

Максимальное число электронов находят по формуле  $\sum \bar{e} = 2n^2$  .

Примеры :

$$1) n = 1 \quad \sum \bar{e} = 2n^2 = 2 \quad (\text{т.е. на первом слое находится число } \bar{e} = 2);$$

$$2) n = 2 \quad \sum \bar{e} = 2n^2 = 2 \cdot 2^2 = 8 \quad (\text{на втором слое может быть } 8\bar{e});$$

$$3) n = 3 \quad \sum \bar{e} = 2 \cdot 3^2 = 18 \quad (\text{на третьем слое - } 18\bar{e}).$$

**Орбитальное (азимутальное) квантовое число  $l$ .** Характеризует форму электронного облака. Принимает цифровые и буквенные значения (см. табл. 2).

Таблица 2

Цифровые и буквенные значения орбитального квантового числа

$l$	$n$			
	1	2	3	4
Цифровые значения	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3
Буквенные значения	s	s, p	s, p, d	s, p, d, f
Форма орбитали	«сфера»	«гантель»	«четырёх- лепестковая»	«шести- лепестковая»

Буквенные значения орбитального числа совпадают с названием энергетического подуровня.

Цифровые значения находят по формуле:  $l_{max} = n - 1$ . Анализ табл.2 показывает, что на каждом новом электронном слое имеются орбитали уже известной формы и появляются новые орбитали. Размер атомных орбиталей разной формы возрастает с увеличением  $n$ .

**Магнитное квантовое число  $m$ .** Указывает на ориентацию облаков в пространстве. Для каждого конкретного  $l$  принимает ряд целых значений.

$m$ :  $-l, \dots, -2, -1, 0, +1, +2, \dots, +l$ , т.е. всего  $(2l + 1)$  значений – это число говорит о количестве одинаковых орбиталей в подуровне. Из этого следует, что  $m = 2l + 1$ .

Примеры:

1)  $n = 1, l = 0$  (s-облако) – сколько их на каждом слое?

$m = 2 \cdot 0 + 1 = 1$  – т.е. s-орбиталь всегда одна.

s

2)  $n = 2, l = 0, 1$



s-орб. p-орбитали – сколько их?

$m = 2 \cdot 1 + 1 = 3$  – т.е. p-орбиталей три.

p

3)  $n = 3, l = 0, 1, 2$ ;



1 s-орб. 3 p-орб. d-орбитали – сколько их?

(Mn, Cu, Mo, Zn, Fe) при повышенной дозе вызывают патологические изменения как у человека, так и у растений. И в то же время заведомо токсичный мышьяк в небольших дозах необходим.

### S-элементы, их применение в медицине и фармации.

Литий -

- 1) Препараты снимают возбуждение у психических больных.
- 2) Литий бензоат в составе уродана - при подагре, почечных и мочевых камнях, полиартритах.
- 3) Соли Li для электрофореза при артритах.

Натрий (внеклеточный ион) -

- 1) NaCl (0,9% - физиологический раствор) при отравлениях, рвоте, шоке, кровопотерях, холере (поддерживает КЩР и  $P_{осм}$  внеклеточных и внутриклеточных жидкостей).
- 2) NaCl (5-10% - гипертонический раствор) - при внутренних кровотечениях, для лечения гнойных ран.
- 3)  $NaHCO_3$  - при повышенной кислотности, а наружно - для промывания слизистых оболочек, ингаляций (разжижает мокроту): по признаку аниона.
- 4)  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2HAsO_4$ ,  $Na_2B_4O_7$ ,  $NaNO_2$ ,  $Na_2S_2O_3$  и другие - по признаку аниона.

Калий (внутриклеточный ион) -

- 1) KCl, оротат калия - при сердечных заболеваниях, для поддержания нормального ритма мышечной работы.
- 2)  $KCH_3COO$  - мочегонное средство при отеках, связанных с нарушением кровообращения и как источник ионов  $K^+$ .
- 3) KBr, KJ,  $KClO_4$ ,  $KMnO_4$  и другие - по признаку аниона.

Магний (внутриклеточный ион) -

- 1) Растворимые препараты - оказывают спазмолитический, наркотический, противосудорожный эффект, снижают артериальное давление:  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (магнезия) - при судорогах, гипертонии, заболеваниях желчных путей, как слабительное;  $MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$  - при гипертонии, атеросклерозе, коронарной недостаточности, заболеваниях желчных путей.
- 2) Нерастворимые препараты - внутрь или наружно, оказывают в основном адсорбирующее и антацидное действие:  $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot H_2O$  – белая магнезия; MgO - жженая магнезия;  $MgO_2 \cdot MgO$  (пероксид) - противомикробное и вяжущее средство;  $Mg_2Si_3O_8 \cdot nH_2O$  (трисиликат) - при гастритах, язвах (адсорбирующее и обволакивающее действие).

Элемент	Биологическая роль	Токсическое воздействие	Чувствительные культуры
As	Метаболизм углеводов в водорослях	Красно-бурые точки на листьях, пожелтение корней, угнетение побегов	Все виды растений
Se	—	Хлороз или черные пятна – до полного почернения. Розоватые пятна на корнях	Все виды растений
Mo	Фиксация азота. Катализирует ОВР	Желтые или коричневые листья, угнетение роста корней. Угнетение кущения	Злаки
Cd	—	Бурые края листьев, их скручивание. Недоразвитые корни	Бобовые, рис, овёс
Sb	—	Высокая токсичность для человека. Для растений до конца не выяснена	—
Hg	—	Хлороз листьев, бурые точки. Торможение ростков	Сахарная свекла, маис, розы
Pb	—	Темно-зеленые листья, скручивание старых листьев, чахлая листва, бурые короткие корни	Все виды растений



- выделены наиболее важные биогенные микроэлементы;



- наиболее токсичные микроэлементы.

Из этих таблиц видно, что наиболее важные и необходимые микроэлементы

$$m = 2 \cdot 2 + 1 = 5.$$

d

$$4) \quad n = 4, \quad l = 0, 1, 2, 3$$



1 s-орб. 3 p-орб. 5d-орб. f-орбитали – сколько их?

$$m = 2l + 1 = 2 \cdot 3 + 1 = 7.$$

f

**Спиновое квантовое число s.** Характеризует собственное вращение электрона, которое имеет место наряду с его вращением по орбитали. "spin" – англ. «веретено, вращение». Величина векторная, принимает значения:

$$+\frac{1}{2} (\uparrow);$$

$$-\frac{1}{2} (\downarrow).$$

Т.к. на каждой орбитали может находиться не более 2-х электронов, отличающихся спинами, то максимальное число электронов на энергетическом подуровне находят по формуле:  $\sum \bar{e} = 2(2l + 1)$ .

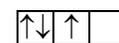
**Принцип (запрет) Паули:** в атоме не может быть двух электронов, имеющих одинаковый набор всех четырех квантовых чисел; *следствие* – на одной орбитали может находиться не более двух электронов.

**Правило Гунда** учитывают при составлении электронно-графических формул:

1) При заполнении подуровня с несколькими одинаковыми орбиталями эти орбитали вначале заполняются по одному электрону, а когда не останется свободных – по второму электрону.

2) При заполнении орбиталей по одному электрону их спиновые числа должны быть одинаковы.

а)



$$\text{суммарное спиновое число} = \frac{1}{2},$$

б)



$$\text{суммарное спиновое число} = \frac{1}{2},$$

в) правильные схемы:



При составлении электронных формул следует помнить, что d-орбитали заполняются электронами с отставанием на один период, а f-орбитали – с отставанием на два периода:

- **в 1 периоде** 2 элемента, т.к. на первом электронном слое имеются только 2 электрона (s);
- **во 11 периоде** 8 элементов, что соответствует восьми электронам на втором электронном слое (s,p);
- **в 111 периоде** 8 элементов, хотя должно бы быть 18, т.к. на третьем слое может быть восемнадцать электронов (s, p, d). То есть d-орбитали на третьем слое не заполняются. Почему? Это отставание объясняется **принципом минимальной энергии** или **правилом Клечковского**: электроны заполняют подуровни в порядке постепенного увеличения суммы главного и орбитального квантовых чисел ( $n + l$ ); если для нескольких подуровней эти суммы принимают одинаковые значения, то вначале заполняются подуровни с меньшим значением числа  $n$ . Рассмотрим порядок заполнения орбиталей по всей Периодической таблице и сопоставим это со значениями сумм ( $n+l$ ); для  $l$  берем цифровые значения (у орбиталей s-формы  $l = 0$ ; у p-орбиталей  $l = 1$ ; у d-орбиталей  $l = 2$ ; у f-орбиталей  $l = 3$ ):

Порядок заполнения	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s	4f
$\Sigma (n + l)$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	6	7

**Валентные электроны** – такие, которые могут принимать участие в образовании химической связи.

Все элементы Периодической системы можно разделить на 4 группы (семейства):

**s-элементы:** их валентные электроны находятся на s-орбиталях внешнего слоя; это первые два элемента каждого периода (например,  ${}_{3}\text{Li}$ :  $1s^2 2s^1$ )

**p-элементы:** их валентные электроны находятся на s- и p-орбиталях внешнего слоя; это последние шесть элементов каждого периода (например,  ${}_{9}\text{F}$ :  $1s^2 2s^2 2p^5$ )

**d-элементы:** их валентные электроны находятся на s-орбиталях внешнего слоя и d-орбиталях предпоследнего слоя; это вставные десять элементов больших периодов (например,  ${}_{25}\text{Mn}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ )

Таблица 17

Роль микроэлементов в жизнедеятельности растений

Элемент	Биологическая роль	Токсическое воздействие	Чувствительные культуры
F	Конверсия цитрата	Некроз краев и концов листьев	Фруктовые деревья, виноград
Al	Контролирует коллоидные свойства в клетках	Общая задержка роста. Отмирание кончиков листьев, корневая система уродуется	Злаки
Si	Повышенное содержание в хвощах, осоке («ломкие растения») – входит в скелет растений	—	—
Cr	—	Хлороз молодых листьев. Затрудняет рост корней	Все виды растений
Mn	Фотопродукция кислорода в хлоропластах	Хлороз и некротические поражения листьев	Злаки, бобовые, капуста, картофель
Fe	Фотосинтез, фиксация азота, окислительно-восстановительные реакции	Замедленный рост. Коричневые листья	Рис, табак
Co	Стимулирование ОВР при синтезе хлорофилла и протеинов. Симбиотическая фиксация азота	Хлороз молодых листьев, уродливые кончики корней	Все виды растений
Cu	Окисление, фотосинтез, метаболизм протеинов и углеводов	Деформация корней, угнетение образования побегов	Злаковые, бобовые, цитрусовые
Zn	Метаболизм белков и углеводов	Хлороз и некроз листьев, задержка роста, деформация корней	Злаки, шпинат

Элемент	Биологическая роль	Токсическое воздействие (большие дозы)
1	2	3
Кадмий  Cd	Содержится в печени и почках. Специфическое физиологическое воздействие не обнаружено	Нарушается обмен P, Ca, Fe, Cu. Угнетается синтез гемоглобина. Ингибирует многие ферменты
Олово Sn	Биологическая функция не установлена	«Станноз» - отложение металлов в легких; пневмокониоз
Сурьма  Sb	Биологическая функция не установлена	Пневмосклероз, нарушение половой функции (м), гинекологические заболевания (ж)
Йод  I	Влияет на обмен веществ, связанный с функцией щитовидной железы	—
Ртуть  Hg	—	Расстройство желудочно-кишечного тракта, упадок сердечной деятельности. Нарушение функции почек, эндокринных желез
Свинец  Pb	—	Действует на нервную, сосудистую систему, кровь. Нарушает белковый, углеводный, фосфорный обмен. Вызывает гиповитаминоз С и В <sub>1</sub>



- выделены наиболее важные биогенные микроэлементы;



- элементы, находящиеся в достаточном количестве в организме;



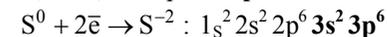
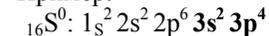
- наиболее токсичные микроэлементы.

**f-элементы:** их валентные электроны находятся на s-орбиталях внешнего слоя, d-орбиталях предпоследнего слоя и f-орбиталях третьего снаружи слоя (лантаноиды и актиноиды, например  ${}_{59}\text{Pr}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 5d^1 4f^2$ ).

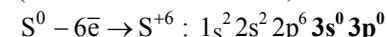
#### Электронные формулы ионизированных атомов

Ионизированные атомы отличаются от нейтральных строением валентных орбиталей.

Пример:



(min степень окисления; количество электронов максимально).

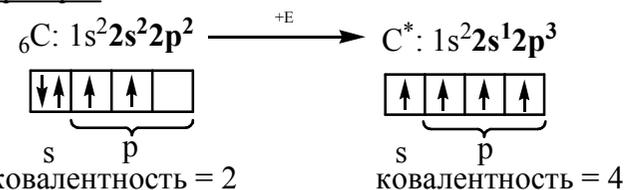


(max степень окисления; количество электронов минимально).

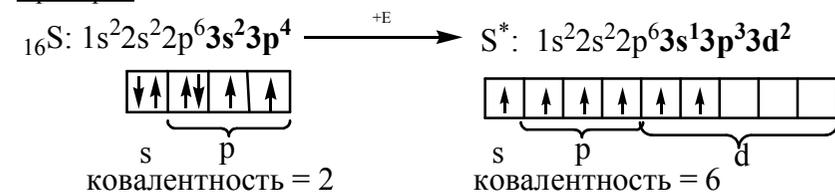
#### Возбужденное состояние атома

Характеризуется повышенным содержанием неспаренных электронов; количество таких электронов называется «ковалентностью» и указывает на готовность атома образовывать ковалентные связи. Переход атома из обычного состояния в возбужденное связан с поглощением энергии.

Пример 1:



Пример 2:



1. Из каких частиц построен атом – а) из протонов и электронов? б) из протонов и нейтронов? в) из ядра и электронов?

2. Какой элемент имеет строение валентных орбиталей  $\dots 4s^2 4p^4$  – а) хром; б) селен; в) сера?

## ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

Свойства простых веществ, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от атомных масс элементов - так сформулировал свой закон Д.И. Менделеев, создав 1 марта 1869 г. вариант «длинной» формы Периодической системы.

В 1870 г. Д.И.Менделеев предложил «короткую» форму системы элементов, которая соответствовала современной (большие периоды состоят из двух или трех рядов). Периодическую систему элементов можно считать графическим отображением Периодического закона.

Все элементы Д.И.Менделеев расположил в ряд, учитывая возрастание атомных масс элементов. Этот ряд он отсекал на отдельные отрезки (периоды), которые помещал друг под другом так, чтобы в вертикальных столбцах (группах) стояли элементы с похожими химическими свойствами.

Система элементов оказала большую помощь ученым-химикам в их дальнейшей работе:

1) В конце XIX века еще не все элементы были открыты, в созданной Периодической таблице имелись свободные клетки и ученые могли прогнозировать свойства предполагаемых элементов (физические и химические), что ускоряло новые открытия.

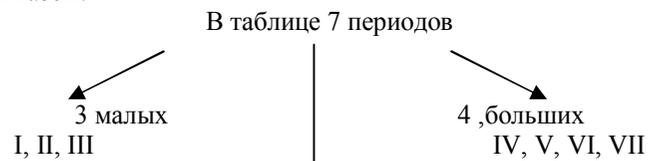
2) У некоторых элементов были не совсем верно определены атомные массы: по химической природе такие элементы должны были в таблице занимать одни места, но из-за атомных масс стояли не в своих клетках. Этот факт заставил химиков перепроверять и уточнять массы атомов.

Более поздние открытия показали, что атомная масса не является неизменной характеристикой элемента (существование изотопов). Постоянен у элемента заряд ядра, поэтому современная формулировка Периодического закона несколько отличается от формулировки Д.И.Менделеева:

*Свойства простых веществ, а также формы и свойства их однотипных соединений находятся в периодической зависимости от зарядов их ядер.*

Периодическая система имеет следующую **структуру**.

Горизонтально расположены **периоды**; период - ряд элементов, который начинается, как правило, со щелочного металла и заканчивается инертным газом.



Элемент	Биологическая роль	Токсическое воздействие (большие дозы)
1	2	3
Цинк 	Влияет на функцию полового аппарата. Входит в состав инсулина и положительно влияет на его секрецию. Металлокомпонент около 100 ферментных систем	Растворимые соединения цинка ядовиты: снижают Са в крови и костях; вызывают боли и отечность в суставах, заболевания верхних дыхательных путей, дерматиты, малокровие
Мышьяк 	Положительно влияет на процессы кроветворения, участвует в синтезе гемоглобина, окислительно-восстановительных процессах, нуклеиновом обмене	Угнетает активность ферментов. Нервно-желудочные, респираторные расстройства. Поражение крови, печени, почек
Селен Se	Антиоксидант: регулирует перекисное окисление липидов. Необходим для зрения (в сетчатке глаза). Нужен для нормального течения беременности	Апатия, вялость, облысение, поражение ногтей, кариес. Поражение кожи, нервной системы
Бром 	Содержится в крови, спинномозговой жидкости, гипофизе	Раздражает слизистые оболочки, нарушает углеводный обмен, снижает функцию почек. Длительное накопление («бромизм») приводит к кожным сыпям, угнетению нервной системы
Молибден 	Входит в состав ферментов, которые участвуют в обмене азота, влияет на обмен меди	При длительном воздействии вызывает гастрит, хронический холецистит. Нарушается сократительная функция сердца, провоцируются гинекологические заболевания
Серебро Ag	Инертно, функционально не важно	При многолетней работе появляется сильная пигментация («аргирия») кожи. Увеличение печени, нарушение психики

Элемент	Биологическая роль	Токсическое воздействие (большие дозы)
1	2	3
Кремний 	Необходим для эпителиальных и соединительных тканей. Его присутствие в стенках сосудов препятствует отложению холестерина. Способствует биосинтезу коллагена	Большие дозы нарушают фосфорно-кальциевый обмен, провоцируют образование камней в мочевых путях
Хром 	Выполняет внутрисекреторные функции. Входит в состав трипсина, активизирует инсулин, улучшает усвоение глюкозы	Самые токсичные вещества у соединений с валентностью 6. Раздражает слизистые оболочки дыхательных путей. Действует на кожу (язвы)
Марганец 	Активирует многие ферментативные процессы: синтез гемоглобина, холестерина и жирных кислот. Улучшает усвоение глюкозы. Недостаток Mn приводит к анемии	При отравлениях нарушается обмен биогенных аминов, гармонообразования. Нарушаются костные образования, (подобно рахиту). Наиболее токсичны соединения с валентностью 2
Железо 	Входит в состав гемоглобина: перенос O <sub>2</sub>	Заболевания внутренних дыхательных путей, гастриты, воспаление десен - при работе с парами железа (в металлургии)
Кобальт 	Стимулирует процессы кроветворения, способствует усвоению Fe, Ca и P. Стимулирует родовую деятельность	В больших дозах вызывает острые и хронические заболевания. Наблюдается изменение дыхательных путей, крови, снижение ее свертываемости. Иногда развивается анемия
Медь 	Регулирует окислительно-восстановительные процессы клеточного дыхания, фотосинтеза. Улучшает всасывание железа. Влияет на водно-солевой обмен	Попадание меди и ее соединений в желудок вызывает рвоту, поражение печени, некротический нефроз

Вертикально расположены **группы**: они объединяют элементы со сходными химическими свойствами. Для многих элементов номер группы равен максимальной валентности.

Учитывая строение электронных оболочек атомов и деление элементов на s-, p-, d-, и f- семейства, можно дать следующие определения периодам и группам:

*Период* - ряд элементов, который начинается с s-семейства и заканчивается p-семейством (кроме I и VII периодов).

*Малые периоды*:

1- 2 элемента (s-элементы);

II, III - 8 элементов (s и p).

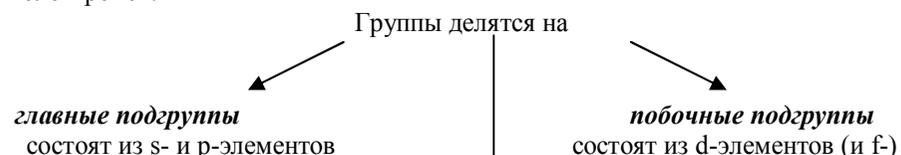
*Большие периоды*:

IV, V - 18 элементов (s, d, p);

VI - 32 элемента (s, f, d, p);

VII - ? (s, f, d,...) - период полностью не открыт.

*Группы* объединяют элементы с одинаковым числом валентных электронов.



**Металлические свойства элементов** обусловлены легкостью отдачи электронов ( $\text{эл-т} - \text{x}\bar{\text{e}} \rightarrow \text{эл-т}^{\text{x+}}$ ): чем легче атом отдает электроны, тем более активным металлом он будет. Рассмотрим, как меняются металлические свойства в Периодической системе.

*По периоду* слева направо радиус атома уменьшается и растет число валентных электронов, и чем больше их становится, тем труднее их отдача. Следовательно, по периоду слева направо металлические свойства ослабевают.

*По группе* (берем элементы главных подгрупп, подгрупп А, содержащих s- и p-элементы) сверху вниз число валентных электронов постоянно, но радиус атома увеличивается. И чем дальше расположены валентные электроны от ядра, тем легче их оторвать от атома и тем сильнее металлические свойства. (В побочных подгруппах, т.е. для d-элементов, за исключением 3-Б группы, изменение энергии ионизации носит обратный характер: она увеличивается сверху вниз). Следовательно, самый активный металл в Периодической системе - франций (Fr).

*Потенциал ионизации* (I, эВ) - та энергия, которую нужно затратить для отрыва электрона от атома. Чем меньше I, тем активнее металл (I минимален у Fr).

**Неметаллические свойства элементов** обусловлены способностью элементов присоединять к себе электроны (в итоге атомы достраивают свой

валентный слой, приобретают отрицательный заряд, а их электронная оболочка становится, как у инертного газа ( $\text{эл-т} + x\bar{e} \rightarrow \text{эл-т}^{x-}$ ).

Неметаллические свойства обратны металлическим.

По периоду слева направо для завершения внешнего электронного слоя до восьми электронов атому нужно принять все меньше электронов, этот процесс осуществляется все легче и неметаллические свойства возрастают.

По группе снизу вверх радиус атома уменьшается, ядро все активнее притягивает к себе недостающие до октета электроны и неметаллические свойства возрастают. Самый активный неметалл в Периодической системе - фтор (F).

Энергия сродства к электрону ( $E$ , эВ) - та энергия, которая выделяется при присоединении электрона к атому. Чем больше  $E$ , тем активнее неметалл ( $E$  максимальна у фтора).

## ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Химическая связь - совокупность всех сил взаимодействия между атомами в молекуле.

Атомы элементов (за исключением инертных газов) имеют незавершенные электронные оболочки. В процессе химических реакций они стремятся завершить их: для этого одни элементы отдают электроны, другие присоединяют, а третьи участвуют в образовании общих электронных пар. Это влияет на тип химической связи, благодаря которой получается новое соединение.

Электроотрицательность ( $X$ ) характеризует способность атомов присоединять к себе электроны. Существует несколько формул для расчета этой величины, чаще всего расчет ведут по формуле  $X = \frac{I + E}{2}$ . А так как

потенциал ионизации и энергия сродства к электрону максимальны у фтора, то самым электроотрицательным элементом таблицы будет фтор. Элементы с высокой электроотрицательностью находятся в правом верхнем углу таблицы: F, O, Cl, N,...

### Основные свойства химической связи

- 1) Энергия связи ( $E$ , кДж/моль) - та энергия, которую нужно затратить для разрыва связи (или это энергия, которая выделяется при образовании связи).
- 2) Длина связи (м, нм, см<sup>-8</sup>) - расстояние между центрами соседних атомов.
- 3) Валентный угол - угол между воображаемыми линиями, которые можно провести через ядра связанных атомов. Валентный угол связан с геометрической структурой молекул.
- 4) Дипольный момент ( $\mu$  в дебаях, Д)- характеризует полярность связи.

### Наиболее токсичные для организма человека элементы.

**Кадмий.** Содержание кадмия в организме взрослого человека составляет 0,05 г. Специфическое физиологическое значение кадмия не установлено, но известно его токсическое действие на организм человека: нарушается обмен фосфора, кальция, железа, меди; угнетается синтез гемоглобина; резко снижаются запасы меди в печени и других органах; ингибируется активность ряда ферментов. Медь и цинк задерживают токсическое действие кадмия (между этими элементами во многих случаях наблюдается антагонизм).

**Ртуть.** В организме человека содержится примерно 0,013 г ртути. Поступление с пищей колеблется от 2 до 30 мкг в сутки, накапливается преимущественно в почках, мозге. Нарушает ферментативную, гормональную и иммунологическую активность белков. Является ядом с резко выраженными токсическими свойствами как в металлическом виде, так и в виде неорганических и органических соединений: почти все они относятся к ядам I класса опасности.

**Свинец.** Содержание в организме оставляет 0,000001% (примерно 2 мг). В настоящее время концентрация свинца в растениях, костях животных и человека постоянно увеличивается вследствие повсеместного загрязнения окружающей среды. Элемент в основном (до 90%) депонируется в костях и выделяется преимущественно с мочой. Очень токсичен сам и его соединения: действуют в основном на нервную, сосудистую систему и непосредственно на кровь; нарушают белковый, углеводный, фосфорный обмен; вызывают гиповитаминозы C и B<sub>1</sub>.

В настоящее время при международной торговле продуктами питания первоочередному контролю подлежат прежде всего следующие восемь элементов: кадмий, ртуть, свинец, мышьяк, медь, стронций, цинк, железо. Список этих элементов в настоящее время дополняется.

Ниже описано воздействие микроэлементов на человека и растения.

Таблица 16  
Воздействие микроэлементов на живые организмы (человек)

Элемент	Биологическая роль	Токсическое воздействие (большие дозы)
1	2	3
Фтор 	Обладает высокой биологической активностью. Концентрируется в волосах, костях, зубах (процессы костеобразования)	Угнетает защитные функции организма: поражает зубы («флюорез»), кости; вызывает бронхоспазмы. Действует на слизистую оболочку глаз, печень, почки, миокард

Элемент	Основные источники поступления в организм человека.	Содержание в суточном рационе (мг)	Суточная потребность (мг)
кобальт Со	Молоко, овощи, говяжья печень, хлебопродукты	0,01 - 0,1	0,04 – 0,07
марганец Мп	Овощи, печень, почки, хлебопродукты	4 - 36	2 – 10
медь Сu	Чай, фрукты, картофель, орехи, грибы, соя, кофе, печень, хлебопродукты	2 - 10	2 – 5
молибден Мо	Бобовые, печень, почки, хлебопродукты	0,1 - 0,5	0,1 - 0,5
цинк Zn	Мясо, овощи, хлебопродукты	5 - 30	5 – 20

В настоящее время остро стоит вопрос чистоты воздуха, почвы, питьевой воды и пищевых продуктов. Элементы-загрязнители часто называют «тяжелые металлы», т.к. в эту группу прежде всего входят химические элементы с массой 50 а.е.м. и более, хотя сюда же относят и более легкие элементы (Be, F, Cl), и неметаллы (галогены, As, Sb). Т.е. и не «тяжелые», и не «металлы». Поэтому более корректным нам кажется термин «**токсичные элементы**».

Но и в этом случае необходимо быть осторожным в терминах: уже давно в литературе такие элементы, как Mn, Cu, Zn, Mo встречаются и среди «биогенов», и среди «тяжелых металлов». А в последнее время появляется все больше сведений о присутствии некоторых безусловно токсичных элементов в живых организмах и растениях как необходимых для обмена веществ (микродозы):

Cd – стимулирует рост животных;

Pb – необходим растениям и животным для обмена веществ;

As – химически близок фосфору и потому способен замещать его при гликолизе, брожении, в процессах распада углеводов;

Se – участвует в окислении липидов, разрушении перекисных радикалов и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, метилировании;

Be – стимулирует обмен веществ некоторых живых организмов;

F – ион фтора замещает гидроксид-ион в основном фосфате кальция костной ткани, в неминерализованных тканях и активном центре ферментов;

V – необходим растениям и животным для обмена веществ: участвует в биосинтезе белка; стимулирует процессы фотосинтеза и катализирует фиксацию молекулярного азота.

Выходит, что **понятие «токсичные элементы» не столько качественная категория, сколько количественная.**

## Основные типы химической связи

### I. Ковалентная связь

Метод валентных связей (МВС), разработанный в 30-х годах прошлого столетия, объясняет образование связей между неметаллами следующим образом. Электронные облака атомов, содержащие неспаренные электроны, перекрываются и это приводит к образованию общих электронных пар, которые одновременно принадлежат двум соседним атомам. Каждый атом предоставляет на связь столько неспаренных электронов, сколько ему самому не хватает до завершения внешнего электронного слоя.

1) **Ковалентная неполярная связь** образуется между атомами с одинаковой электроотрицательностью (H<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>,  $\begin{array}{c} | \quad | \\ -C-C- \\ | \quad | \end{array}$ ).

Примеры:

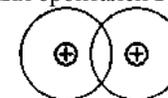
а) Рассмотрим молекулу H<sub>2</sub>.

$1H: 1s^1$  - атому до завершения электронного слоя, чтобы походить на инертный газ He, не хватает одного электрона:



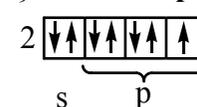
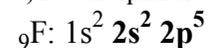
В молекуле одна общая электронная пара и кратность связи = 1.

Характер перекрывания валентных орбиталей в молекуле будет следующий:

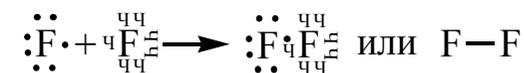


Между атомами образуется  $\sigma$ -связь.

б) Рассмотрим молекулу F<sub>2</sub>.



- атому до завершения электронного слоя, чтобы походить на инертный газ Ne, не хватает одного электрона:

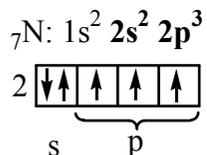


В молекуле одна общая электронная пара и кратность связи = 1. Характер перекрывания валентных орбиталей в молекуле будет следующий:



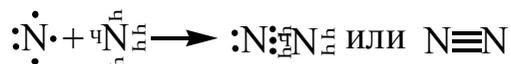
Между атомами образуется  $\sigma$ -связь.

в) Рассмотрим молекулу N<sub>2</sub>.



- атому до завершения электронного слоя, чтобы походить на инертный газ Ne, не хватает трех электронов.

Поэтому в молекуле между атомами образуется три общие электронные пары и кратность связи = 3:



p-орбитали, на которых находится по одному неспаренному электрону, ориентированы вдоль осей x, y и z. Расположим ядра атомов N вдоль оси x; перекрывание орбиталей будет иметь различный характер и между атомами N в молекуле образуются различные связи: одна  $\sigma$ -связь и две  $\pi$ -связи.

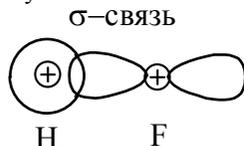
2) **Ковалентная полярная связь** образуется между атомами с различной электроотрицательностью. Общие электронные пары смещены в сторону более электроотрицательного элемента.

а) Молекула HF **H:  $1s^1$**  (до завершения нужен 1  $\bar{e}$ )

**F:  $1s^2 2s^2 2p^5$**  (до завершения нужен 1  $\bar{e}$ )



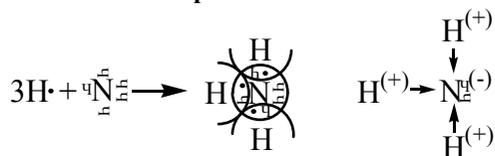
Общая электронная пара смещена к фтору, как к более электроотрицательному элементу:



б) Молекула NH<sub>3</sub>

**H:  $1s^1$**

**N:  $1s^2 2s^2 2p^3$**



**У ковалентной связи есть специфические свойства:**

а) **направленность:** валентные орбитали перекрываются под строго определенным углом и это связано с геометрической структурой молекул - см. линейную молекулу, пирамиду, тетраэдр.

По характеру перекрывания орбиталей связи также подразделяют на  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ,  $\phi$ .

среды, а также нормальное течение биоэлектрических явлений, связанных с процессами нервной и мышечной возбудимости и проводимости). Большие дозы калия угнетают автоматизм и сократительную функцию миокарда. Ионы калия участвуют в синтезе белков, обмене углеводов, входят в состав некоторых ферментов и влияют на их активность.

**Магний.** Является внутриклеточным ионом. В организме взрослого человека содержится около 20 г магния. Половина этого количества сосредоточена в костях, остальное в биологических жидкостях, в основном в плазме крови. Его концентрация внутри клеток в 3-10 раз выше, чем во внеклеточной среде. Около 30% его связано с белками, а 10-15% входит в состав комплексных соединений с липидами и нуклеотидами. Содержание магния в сыворотке крови, эритроцитах, моче служит диагностическим тестом при заболеваниях. **Кальций.** Внеклеточный ион. Содержание в организме взрослого человека составляет около 20 г на 1 кг массы тела; у новорожденных - 9 г. Основная часть кальция (99%) содержится в костной и хрящевой тканях в виде карбоната, фосфата, соединений с хлором и органическими кислотами. В сутки взрослый человек должен получить с пищей от 800 до 1100 мг кальция. Особенно в нем нуждаются дети, беременные женщины и кормящие матери. Процесс окостенения в растущем организме протекает нормально только при сохранении оптимального соотношения кальция и фосфора (регулятором является витамин D). Ионы кальция принимают участие в передаче нервных импульсов, регулировании работы сердца, в свертывании крови. Особая роль принадлежит кальцию в механизме мышечного сокращения; его уменьшение в организме сопровождается возбуждением нервной системы (тетания). Входит в состав некоторых ферментных систем (лецитиназа) и влияет на их активность. Ионы кальция влияют на кислотно-щелочное равновесие, функцию эндокринных желез, оказывают противовоспалительное действие.

Краткая гигиеническая характеристика некоторых микроэлементов дана в таблице 15.

Таблица 15

Содержание отдельных микроэлементов в суточном пищевом рационе

Элемент	Основные источники поступления в организм человека.	Содержание в суточном рационе (мг)	Суточная потребность (мг)
фтор F	Вода, овощи, молоко	0,4 - 1,8	2 - 3
бром Br	Хлебопродукты	0,4 - 1,0	0,5 - 2,0
йод J	Молоко, овощи, мясо, яйца, морепродукты	0,04 - 0,2	0,05 - 0,2
железо Fe	Фасоль, гречневая крупа, печень, мясо, овощи, фрукты, хлебопродукты, шпинат, чернослив, изюм, шоколад	15 - 40	10 - 30

всасывания и усвоения необходим витамин D. Суточная потребность человека в фосфоре равна 1-2 г и полностью удовлетворяется за счет пищи.

**Кислород.** Общее содержание кислорода в организме человека составляет 62,43%. В состоянии покоя взрослый человек потребляет  $264 \text{ см}^3$  кислорода в минуту, участвуя во всех видах обмена веществ. Все реакции окисления-восстановления протекают при наличии кислорода. В количестве 21,3-23,5% входит в состав белков, витаминов, гормонов ферментов и др. веществ.

**Сера.** Общее содержание серы в организме составляет примерно 140 г. Суточная потребность взрослого человека в сере около 1 грамма. Сера как органоген входит в состав многих веществ, в том числе белков, аминокислот, гормонов и витаминов, является составной частью сульфгидрильных групп (SH). Много серы в кератине волос, костях, нервной ткани. В организме сера окисляется с образованием серной кислоты, которая участвует в обезвреживании ядовитых соединений.

**Хлор.** Его содержание в организме человека составляет около 100 г, суточная потребность 4-6 г. Находится в основном во внеклеточной жидкости.

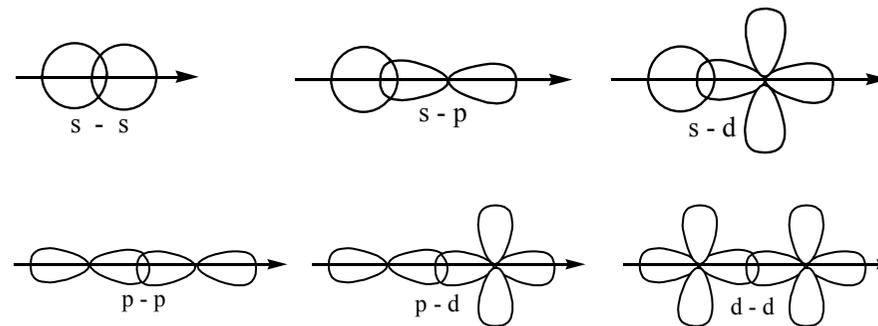
Свободный (молекулярный) хлор токсичен и вдыхание воздуха, содержащего даже малые количества этого газа, вызывает раздражение дыхательных путей, мучительный кашель и отек легких. Ионы хлора являются непременной составной частью биологических жидкостей. Они активируют некоторые ферменты, влияют на функцию клеточных мембран, их электропроводность, участвуют в регуляции осмотического давления и водно-солевого обмена, входят в состав соляной кислоты, которая необходима для пищеварения.

**Натрий.** Один из основных внеклеточных ионов. Содержание натрия в организме человека составляет 0,25%. Суточное потребление натрия человеком, как правило, значительно превышает физиологическую потребность и составляет в среднем 3-6 г в день. Практически в таком же количестве он выводится из организма. Биологическая роль его многообразна. Это основной катион, участвующий в поддержании кислотно-щелочного равновесия и осмотического давления внеклеточных и внутриклеточных жидкостей. 1 моль ионов натрия осмотически связывает 400 моль воды. Ионы натрия и калия участвуют в передаче нервных импульсов через мембраны нервных клеток и поддерживают нормальную возбудимость мышечных волокон. При изменении содержания ионов натрия в организме происходит нарушение функции нервной, сердечно-сосудистой систем, гладких и скелетных мышц. Натрий оказывает влияние на работу ферментов и обладает резко выраженной способностью усиливать набухание белков. На этой его особенности основан метод борьбы с отеками, который заключается в ограничении поступления солей натрия в организм.

**Калий.** Является основным внутриклеточным ионом. Общее содержание в организме человека – 0,22%. Благодаря определенному соотношению ионов натрия и калия поддерживается нормальный ритм мышечной работы (образуется система, обеспечивающая изотоничность клеток и окружающей

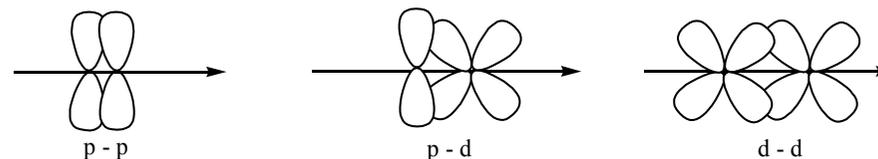
#### σ-связи:

- 1) самые прочные;
- 2) имеют 1 область перекрывания;
- 3) эта область лежит между ядрами соседних атомов.



#### π-связи:

- 1) менее прочные;
- 2) имеют 2 области перекрывания;
- 3) эти области перекрывания лежат над и под линией, соединяющей ядра.

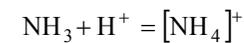


б) **насыщаемость:** число общих  $\bar{e}$ -пар не произвольно, а соответствует числу неспаренных  $\bar{e}$  для каждого атома.

## II. Донорно-акцепторная связь (по ковалентному типу)

Образуется за счёт неподеленной пары электронов одного элемента (донор  $\bar{e}$ -пары) и свободной орбитали другого элемента (акцептор  $\bar{e}$ -пары).

**Пример 1:**



↑  
3 ковал. связи

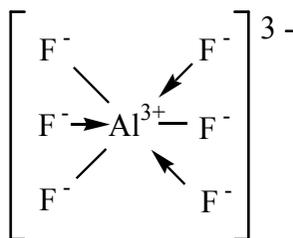
Часто донорно-акцепторную связь считают разновидностью ковалентной связи. Однако в молекулах с такими связями нарушен принцип насыщенности (число связей больше, чем требуется по валентности).

**Пример 2:**

Комплексное соединение  $\text{Na}_3[\text{Al}^{+3}\text{F}_6]^{-3}$ .

$\text{Al}^{+3}$  может образовать 3 ионные связи. А присоединяются к нему 6 ионов F<sup>-</sup>. Значит, наряду с ионными связями обязательно есть донорно-акцепторные:

ионы F<sup>-</sup>:  $1s^2 2s^2 2p^6$  - доноры  $\bar{e}$ -пар;  
 ион  $\text{Al}^{+3}$  - акцептор  $\bar{e}$ -пар;  
 $\text{Al}^0 - 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}^{+3}: 1s^2 2s^2 2p^3 3s^0 3p^0$ .

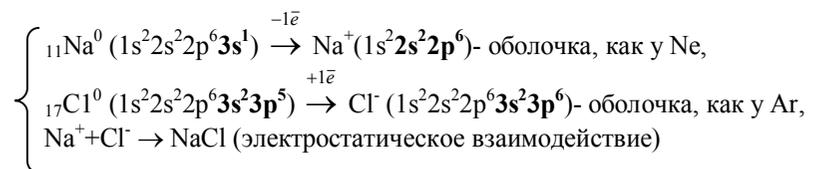


### III. Ионная связь

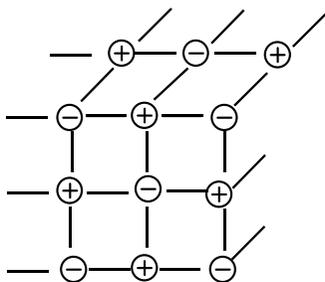
Образуется между металлами и неметаллами, и в основе образования ионов лежит стремление атомов иметь завершённый электронный слой.

Пример:

$2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl}$ ; рассмотрим механизм образования связи:



Единичные молекулы встречаются редко, строение вещества кристаллическое. В кристаллической решетке чередуются (+) и (-) заряженные ионы:



Свойства ионной связи:

Основной источник поступления в организм человека микроэлементов - пищевые продукты растительного и животного происхождения. Содержание разных микроэлементов в пище зависит от геохимических условий местности, в которой получены продукты. Время года также оказывает влияние на баланс микроэлементов. Например, весной отмечается отрицательный баланс железа (особенно у детей) в связи с недостаточным поступлением его с пищей (недостаток в рационе фруктов и овощей).

### Биогенная характеристика органоенов и макроэлементов.

**Углерод.** Благодаря способности углерода давать огромные количества различных соединений возникло все богатство и разнообразие видов растений и животных. Соединения углерода с водородом, кислородом, азотом, фосфором и серой являются основой живых биологических структур. Из общей массы живого вещества углерод составляет около 10%. Общее содержание углерода в организме человека равно примерно 16 кг.

**Водород.** Является одним из наиболее распространенных элементов во Вселенной и составляет около 1% массы земной коры. В организме человека содержится около 10% водорода. Его содержание в белках колеблется от 6,5 до 7,3%. Молекулы нуклеиновых кислот соединены между собой водородными связями. Все биохимические процессы совершаются при строго определенной, постоянной концентрации ионов водорода.

**Азот.** Общее содержание азота в организме составляет 3,1%. Играет важную роль в обмене веществ: обязательная составная часть белков (пептидные связи); также входит в состав гетероциклических соединений, нуклеотидов, некоторых витаминов и гормонов, ферментов. Таким образом, азот является обязательной частью каждой клетки любого организма. Азот образует довольно прочные ковалентные полярные связи, способные под влиянием биологических катализаторов легко разрываться, создавая условия для биохимических реакций.

**Фосфор.** Как и азот, фосфор относится к органоеном и играет важную роль в обмене веществ. Его содержание в организме человека составляет примерно 1% от массы тела. Основное количество фосфора (85%) содержится в костях и зубах; важное значение для организма имеет и содержание фосфора и его соединений в крови, головном мозгу, нервных волокнах, т.к. он входит в состав белков, жиров, ферментов и других сложных органических систем в виде фосфат-ионов. Фосфаты сахаров, аминокислот и др. весьма реакционноспособны, поэтому первой стадией биохимических процессов является превращение органического соединения в сложный эфир фосфорной кислоты. Содержащаяся в живых тканях аденозинтрифосфорная кислота является основным аккумулятором энергии. Фосфаты калия и натрия имеют важное значение для поддержания кислотно-щелочного равновесия в организме. Обмен фосфора тесно связан с обменом кальция. Для его

гиповитаминозы В<sub>12</sub>. На территории, бедной F, распространен эндемический кариес зубов. Избыток F ведет к деформации костей, эндемическому флюорозу. Избыток В в пище приводит к эндемическим энтеритам и пневмониям.

В конце 20 века ученые полагали, что в организме человека содержится свыше 70 химических элементов (макро - и микроконцентрации). В настоящее время считают, что в живом организме находятся практически все элементы Периодической системы.

Масса человеческого тела на 96% состоит из четырех элементов: С, О, Н, N. Еще 3% составляют Са, Р, К, S.

1% массы приходится на Na, Cl, Fe, J, Mg, Cu, Co, Zn и др.

**Органогены** - элементы, которые составляют структурные образования клетки; это С, О, Н, N, P, S. Они прежде всего образуют прочные ковалентные связи, но также способны образовывать лабильные связи, легко подвергающиеся циклическому перераспределению. И это прежде всего углерод. Кислород и водород в органических молекулах определяют в основном способность молекулы к окислительно-восстановительным процессам и отношение к воде. Эти элементы являются обязательными составными частями белков и их роль в развитии жизни на Земле бесспорна.

**Макроэлементы:** составляют 10% массы и больше. Это Н, О, N, P, S, Na, К, Mg, Cl. Они в основном играют роль пластического материала в построении тканей, поддерживают осмотическое давление, рН среды, ионное равновесие, кислотно-щелочное равновесие, состояние коллоидов и т.д.

#### **Микроэлементы:**

1) В живом организме: Mn, Cu, Zn, Co, Mo, Fe, J.

2) В растениях: Mn, Cu, Zn, Co, Mo, В.

Вместе с ферментами, гормонами, витаминами и другими биологически активными веществами участвуют в процессах размножения, роста, обмена жиров, белков, углеводов.

**Ультрамикроэлементы:** составляют менее 10<sup>-12</sup>% от массы, это остальные элементы таблицы Д.И. Менделеева. С совершенствованием методик определения сведения по содержанию этих элементов расширяются.

Как правило микроэлементы в живых и растительных организмах либо связаны с белками, либо находятся в ионном состоянии. И существуют в основном в виде комплексных соединений.

**Синергизм** - такое явление, когда присутствие одного вещества усиливает активность другого. Так, Fe и Cu являются синергистами в отношении кроветворения.

**Антагонизм** - явление, когда действие одного элемента направлено против действия другого. Например, повышая содержание Cu в организме, можно уменьшить содержание Mo, и наоборот, если животные получают с пищей мало Mo, то в печени накапливается Cu и появляются типичные симптомы отравления ею.

а) **ненаправленность** - каждый ион создает вокруг себя равномерное поле, в которое с любой стороны может войти ион с противоположным зарядом;

б) **ненасыщаемость** - число этих ионов с противоположным зарядом в решетке довольно велико - гораздо больше, чем это требуется по валентности (4 или 6, или 8, или 12...) - в зависимости от типа решетки.

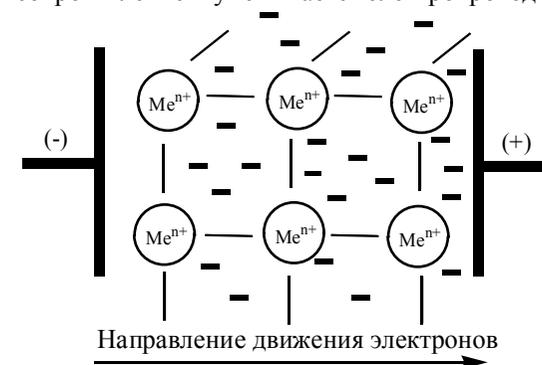
#### **IV. Металлическая связь**

Очень прочная ( у большинства металлов высокие  $t^{\circ}_{пл}$ ).

Кристаллическая решетка отличается от ионной: в узлах находятся (+) заряженные ионы или нейтральные атомы, а свободные  $\bar{e}$  легко передвигаются между узлами, называются «электронный газ» и объясняют основное свойство металлов - *электропроводность*: направленное движение свободных электронов.

Самые электропроводные: Au, Ag, Cu, Fe, Al.

При повышении  $t^{\circ}$  увеличивается хаотическое движение атомов и ионов в узлах решеток, и это мешает направленному движению  $\bar{e}$  - т.е. увеличивается сопротивление и уменьшается электропроводность.



#### **V. Водородная связь**

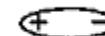
Очень слабая, но важна для биологии. Образуется между атомами Н одной молекулы и электроотрицательными атомами другой молекулы.

Природа сил:

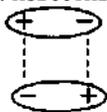
- 1) *электростатическая;*
- 2) *донорно-акцепторная.*

**Примеры:**

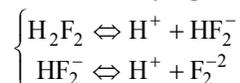
1) В молекуле HF ковалентная полярная связь, молекулу можно представить в виде диполя



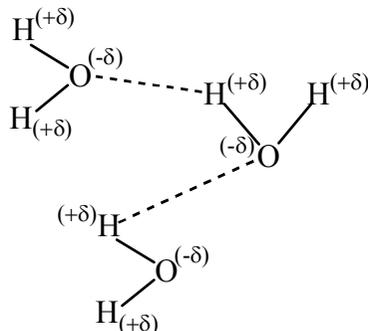
Так как молекулы сильно поляризованы, между ними возникает притяжение прежде всего за счет электростатических сил. И в отличие от HCl, единичных молекул HF нет, а известны «ассоциаты»  $H_2F_2$ , ...,  $H_6F_6$



Это сказывается на химических свойствах плавиковой кислоты: в отличие от других кислот типа HГал, плавиковая кислота является слабой (диссоциация затруднена из-за межмолекулярного взаимодействия):



2) Рассмотрим молекулу  $H_2O$ . Сравним соединения  $H_2O$  и  $H_2S$  (на основании положения кислорода и серы в Периодической системе соединения  $H_2O$  и  $H_2S$  должны быть похожи).  $M_{H_2O} = 18$  г/моль,  $M_{H_2S} = 34$  г/моль, однако при обычных условиях  $H_2O$  - жидкость, а  $H_2S$  - газ. Почему так, а не наоборот? По-видимому,  $M_{H_2O}$  на самом деле значительно больше 18 г/моль. Это возможно только в том случае, если при обычных условиях  $H_2O$  существует не в виде единичных молекул, а объединяется в ассоциаты. Сравним кислород и серу: кислород более электроотрицателен, чем сера. Значит связи Н-О более полярны, чем Н-S и между молекулами  $H_2O$  легко образуются водородные связи:



Установили, что единичные молекулы  $H_2O$  встречаются только при высокой температуре (в перегретом паре). А в жидком состоянии существуют ассоциаты  $(H_2O)_8$ ,  $(H_2O)_6$ ,  $(H_2O)_4$  и др.

Также установлено, что несмотря на многообразие рисунков у снежинок, они изначально кристаллизуются в форме тетраэдра: одна молекула воды окружена четырьмя другими за счет образования водородных связей.

Таблица 14

Массовая доля (%) некоторых химических элементов в биосфере  
(по А.П.Виноградову)

Элемент	Земная кора	Почва	Морская вода	Животные	Растения
O	49,4	49,0	85,82	70,0	62,4
Si	27,6	33,0	0,00005	0,15	0,00001
Al	7,45	7,12	0,000001	0,02	0,00001
Fe	5,0	3,8	0,000005	0,02	0,01
C	0,15	2,0	0,002	18,0	21,0
Ca	3,5	1,37	0,04	0,3	1,9
K	2,5	1,36	0,038	0,3	0,27
Na	2,6	0,63	1,06	0,02	0,1
Mg	2,0	0,6	0,14	0,07	0,03

Земная кора почти полностью состоит из кремнезема, силикатов и алюмосиликатов кальция и магния. Эти минералы составляют основу горных пород и продуктов их выветривания – почвы, песка, глин.

Миграцию элементов можно условно разделить на две группы:

1. **«Биогенная миграция»:** перемещение химических элементов в земной коре с участием живого вещества: минералы, природные химические вещества образуются в биосфере в разных количествах благодаря деятельности различных бактерий и микроорганизмов. Так, живые вещества энергично извлекают из окружающей среды кальций, концентрируя его в своих телах, благодаря чему выполняют кальциевую функцию, характерную для организмов, имеющих кальций-фосфатный скелет. Также благодаря геохимической роли живых организмов образуются многие другие горные породы (например железные, марганцевые, цинковые, ванадиевые и др. руды).

2. **«Техногенная миграция»:** возникает в результате активной деятельности человека; включает в себя переброску на большие расстояния сельскохозяйственного и промышленного сырья, его переработку. При этом как правило страдает экология отдельных регионов.

Исследования медиков и биохимиков показали, что многие заболевания обусловлены повышенным или пониженным содержанием в организме какого-либо элемента и это часто связано с особенностями биогеохимической провинции. Они получили название **«эндемических заболеваний»** или **«биогеохимических эндемий»**.

Так, яркие проявления эндемического зоба наблюдается в провинциях с одновременным недостатком I и Co (например Ярославская область), а в Приморье, напротив, из-за близости большинства населенных пунктов к морскому побережью заболевания щитовидной железы встречаются гораздо реже вследствие повышенной насыщенности воздуха йодом. Нечерноземье характеризуется низким количеством Co, поэтому для этой зоны нередки

## РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДЕ И ИХ БИОГЕННОСТЬ

В состав земной коры входят прежде всего элементы 1, 2 и 3 периодов периодической системы Д.И.Менделеева (наиболее распространены O, Si, Al, Fe, C, Ca, K, Na, Mg). Американский геохимик *Ф.Кларк* впервые определил количественное содержание химических элементов в литосфере и их усредненные показатели; количественную долю элемента в % назвали «Кларки» (перечисленные 8 элементов составляют 98,5% земной коры).

**Биосферой** называют часть земной оболочки, занятую растительными и животными организмами. По В.И.Вернадскому – это определенным образом организованная среда, переработанная живыми организмами и космическими излучениями и приспособленная к жизни. Ее верхняя граница (тропосфера) находится на высоте 12-15 км, а нижняя (литосфера) – на глубине до 5 км. Таким образом, биосфера включает в себя верхнюю часть литосферы (земной коры), всю гидросферу и нижнюю часть атмосферы.

Академик В.И.Вернадский в своих трудах:

- 1) показал тесную связь химического состава земной коры и химического состава живых организмов;
- 2) доказал, что между объектами живой и неживой природы действуют одинаковые силы химического взаимодействия: *ионные, ковалентные, межмолекулярные, водородные*;
- 3) разработал учение о *биосфере* как геологической земной оболочке, не только охваченной жизнью, но и ею образованной;
- 4) на основе геохимии, биологии и биохимии создал новую науку – биогеохимию.

Академик А.П.Виноградов продолжил исследования:

- 1) показал, что существует один закон распределения химических элементов в литосфере и биосфере;
- 2) установил, что количественное содержание химических элементов в живом веществе обратно пропорционально их порядковому №;
- 3) ввел понятие «биогеохимическая провинция» – пространственно-территориальная единица на поверхности Земли, которая отличается от соседних территорий по уровню содержания химических элементов, а это вызывает различную реакцию местной фауны и флоры».

## VI. Силы Ван-дер-Ваальса (Межмолекулярные взаимодействия)

Это взаимодействия молекул между собой, не приводящие к разрыву или образованию новых химических связей. Основу составляют кулоновские силы взаимодействия между электронами и ядрами одной молекулы и ядрами и электронами другой молекулы; силы действуют между всеми молекулами, находящимися на близком расстоянии одна от другой. Особенно характерны для газов.

Межмолекулярное взаимодействие усиливается при увеличении внешнего давления и уменьшении температуры. Эти силы очень слабые, поэтому какая-либо молекула случайно может оказаться достаточно возбужденной, чтобы оторваться от соседних и вылететь в окружающее пространство. Так, например, даже твердые вещества могут испаряться.

### Метод молекулярных орбиталей (МО)

Развили этот метод Р. Малликен и Ф. Гунд, он дополняет и углубляет метод валентных связей. Квантово-механические закономерности, установленные для атомов, распространяются на молекулу:

1. При образовании молекул имеет место не механическое перекрытие орбиталей, а валентные электроны с атомных орбиталей (АО) переходят на молекулярные орбитали (МО), новые по энергии и форме.

2. Из двух исходных атомных получают две молекулярные орбитали, одна из которых энергетически более выгодна и называется «связывающей», а другая не выгодна по сравнению с атомной и называется «разрыхляющей».

3. Устойчивость молекулы оценивается по величине порядка связи (ПС):

$$ПС = \frac{\text{число связывающих } \bar{e} - \text{число разрыхляющих } \bar{e}}{2}$$

Если ПС = 1 (и больше), то молекула устойчива

ПС = 0,5 – молекула неустойчива

ПС = 0 – молекулы не существует

4. Для молекул, образованных неметаллами, значение рассчитанной величины ПС совпадает с величиной кратности связи, определенной по методу валентных связей. Однако метод МО позволяет доказать существование молекул  $Li_2$ ,  $C_2$ , заряженных частиц  $Li_2^+$ ,  $C_2^+$ ,  $C_2^-$ ,  $N_2^-$ ,  $He_2^+$  и др.

5. Метод объясняет наличие магнитных свойств у многих молекул (например жидкий кислород – парамагнетик):

а) если на всех молекулярных орбиталях находятся только спаренные электроны, то вещество – *диамагнетик*;

б) если на молекулярных орбиталях имеется хотя бы один неспаренный электрон (неважно, на связывающих или разрыхляющих) – то вещество парамагнетик.

## ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**ОКСИДЫ** – соединения, состоящие из двух элементов, один из которых кислород.

Делятся на солеобразующие: основные (*о. оксиды*) -  $K_2O$ ,  $CaO$ ; кислотные (*к. оксиды*) -  $CO_2$ ,  $SO_3$ ; амфотерные ( $ZnO$ ,  $MnO_2$ ); несолеобразующие: просто оксиды ( $CO$ ,  $NO$ ) и пероксиды ( $H_2O_2$ ,  $BaO_2$ ,  $CrO_5$ ).

### Основные оксиды

образованы металлами:

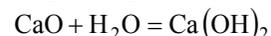
- щелочными или щелочно-земельными металлами (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Ca, Sr, Ba);
- элементами побочных подгрупп в минимальной степени окисления ( $FeO$ ,  $CrO$ ,  $MnO$ ).

### **Физические свойства**

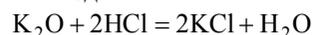
Твёрдые, порошкообразные, на воздухе хранятся плохо, т.к. реагируют с водой.

### **Химические свойства**

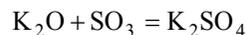
- Оксид + вода = щёлочь



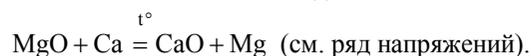
- о. оксид + кислота = соль + вода



- о. оксид + к. оксид = соль

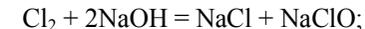
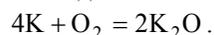


- о. оксид + более активный металл = оксид + новый металл



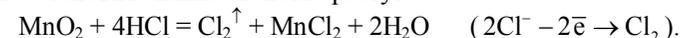
### **Получение**

- металл + кислород = о. оксид



- Галогеноводороды – все они бесцветные газы ( $HF$  благодаря водородным связям образует ассоциаты  $H_xF_x$ ).

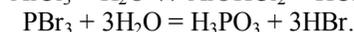
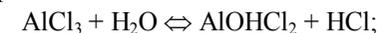
По ряду:  $HF - HCl - HBr - HI$  прочность связи падает и восстановительные свойства растут:



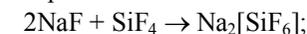
- При растворении в воде получают сильные кислоты;  $HI$  – самая сильная (исключение составляет слабая фтороводородная кислота:  $H_2F_2 \leftrightarrow H^+ + HF_2^-$ )

- Галогениды элементов имеют различный кислотно-основной характер, который проявляется:

- в реакциях гидролиза



- в реакциях комплексообразования



по ряду лигандов  $F^-; Cl^-; Br^-; I^-$  устойчивость комплексов уменьшается.

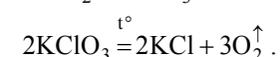
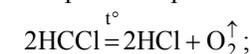
- Галогены в высших степенях окисления

- оксиды:  $Cl_2O$ ;  $(ClO_2)_2$ ;  $(ClO_3)_2$ ;  $Cl_2O_7$ ;

- кислоты:  $HClO$ ;  $HClO_2$ ;  $HClO_3$ ;  $HClO_4$ ;

по ряду кислот → сила возрастает, для кислот и их солей по этому же ряду окислительные свойства уменьшаются.

- кислоты и их соли при нагревании разлагаются:



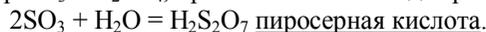
г) соединения между галогенами: их известно очень много; состав соответствует положению элементов в Периодической системе (более электроотрицательные элементы стоят в конце формул):  $ClF$ ,  $BrF$ ,  $JF$ ;  $ClF_3$ ,  $JF_3$ ;  $ClF_5$ ,  $ClOF_3$ ;  $BrF_7$ ,  $JO_3F$  и др.; имеют кислотный характер:  $JF_7 + 4H_2O = 7HF + HJO_4$ .

купоросы –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;

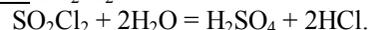
квасцы – двойные соли, кристаллогидраты



г) Олеум – раствор  $\text{SO}_3$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при этом частично идёт реакция



д) Хлористый сульфурил  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$



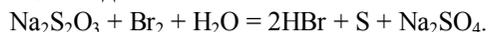
е) Пероксосерные кислоты – содержат перекисные мостики

$\text{H}_2\text{SO}_5$  – пероксомоносерная,

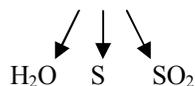
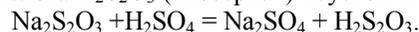
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  – пероксодисерная;

сильные окислители.

ж) Тиосульфаты – содержат серу в разных степенях окисления:  $\text{S}^{+6}$  и  $\text{S}^{-2}$ , благодаря наличию  $\text{S}^{-2}$  соединения являются сильными восстановителями.



Соответствующая кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (тиосерная) неустойчива:



### Элементы 7-а группы. (Галогены)

Строение электронной оболочки:  $\dots ns^2 np^5$ ;

$9\text{F}$ ,  $17\text{Cl}$ ,  $35\text{Br}$ ,  $53\text{I}$ ,  $85\text{At}$  (радиоактивен). В свободном состоянии существуют в виде двухатомных молекул.

#### Физические свойства

Ядовиты, с резким запахом:  $\text{F}_2$  – бледно-желтый газ,  $t^\circ_{\text{кип.}} = -188,2^\circ\text{C}$ ;

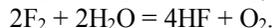
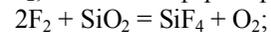
$\text{Cl}_2$  – зелено-жёлтый газ;  $t^\circ_{\text{кип.}} = -34,1^\circ\text{C}$ ;

$\text{Br}_2$  – красная жидкость;  $t^\circ_{\text{кип.}} = 59,2^\circ\text{C}$ ;

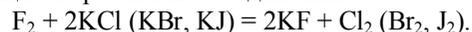
$\text{I}_2$  – фиолетовые кристаллы;  $t^\circ_{\text{кип.}} = +185,5^\circ\text{C}$ .

#### Химические свойства

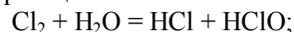
1) Самый активный –  $\text{F}_2$ , в его атмосфере горят даже стекло и вода:



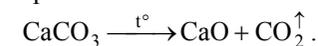
2) Вышестоящие галогены (как более сильные окислители) вытесняют нижестоящие из различных соединений:



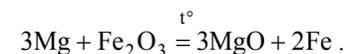
3) При растворении галогенов воде и растворах щелочей идут реакции диспропорционирования; в зависимости от температуры получают разные продукты реакции:



2. прокаливание некоторых солей



3. металлотермия

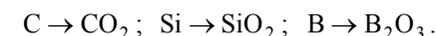
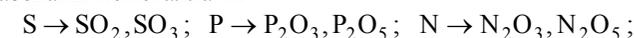


4. прокаливанием соответствующих оснований получить такие оксиды практически невозможно.

#### Кислотные оксиды

(ангидриды кислот)

1. Образованы неметаллами



2. Образованы элементами побочных подгрупп (d - элементами) в максимальной степени окисления ( $\text{FeO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ).

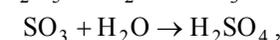
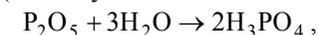
#### Физические свойства

В отличие от основных оксидов могут быть в разных агрегатных состояниях: газообразные, жидкие, твердые.

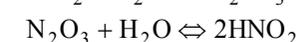
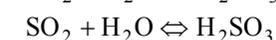
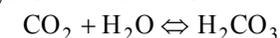
#### Химические свойства

1. к. оксид + вода = кислота; реакции идут по-разному:

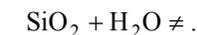
а) некоторые оксиды очень активно взаимодействуют с водой, образуя устойчивые кислоты (поэтому их можно использовать как осушители)



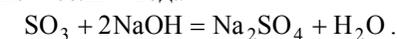
б) другие образуют неустойчивые кислоты



в) имеются оксиды, которые соответствуют кислотам, но с водой не реагируют



2. к. оксид + основание = соль + вода

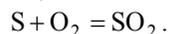


3. к. оксид + о. оксид = соль

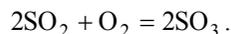


**Получение**

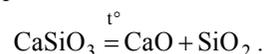
1. Окисление соответствующего элемента



2. Окисление других оксидов



3. Разложение некоторых солей



4. Разложение некоторых кислот (неустойчивых)

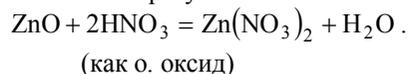
**Амфотерные оксиды**

- образованы металлами с постоянной степенью окисления (BeO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- если d-элемент проявляет различные степени окисления, то в амфотерных оксидах она промежуточная (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>).

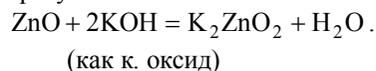
**Химические свойства**

1. амф. оксид + вода ≠

2. с сильными кислотами образуют соли



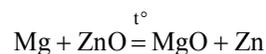
3. со щелочами образуют соли



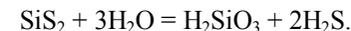
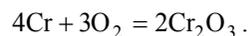
4. с кислотными и основными оксидами тоже образуют соли



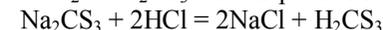
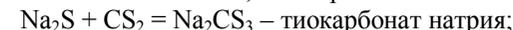
5. металлотермия

**Получение**

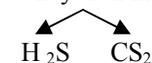
1. окисление металлов



- д)
- Тиосоли
- : похожи на обычные соли, в которых атомы O заменены на S:



неустойчива



- е)
- Полисульфиды
- : сера, подобно кислороду в перекисях, может образовывать соли:
- $Na_2S_{\text{раствор}} + xS = Na_2S_n$
- полисульфид натрия (содержат сульфидные мостики – S - S - S - S -).

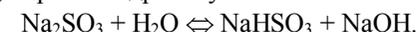
3. Соединения S<sup>+4</sup>

- а) SO
- <sub>2</sub>
- сернистый газ с резким запахом, ядовит;

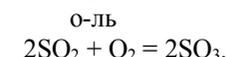
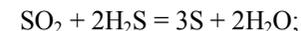
- б) Раствор SO
- <sub>2</sub>
- сернистая кислота H
- <sub>2</sub>
- SO
- <sub>3</sub>
- , средней силы



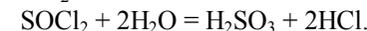
- в) Соли – сульфиты, хорошо гидролизуются



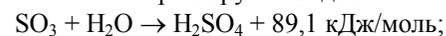
- г) В окислительно-восстановительных реакциях все эти соединения проявляют двойственность:



- д) хлористый тионил: SOCl
- <sub>2</sub>

4. Соединения S<sup>+6</sup>

- а)
- SO<sub>3</sub>
- серный ангидрид; аллотропен, сильный окислитель. Очень энергично реагирует с водой



- б)
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- серная кислота, бесцветная маслянистая жидкость; сильная.

- H
- <sub>2</sub>
- SO
- <sub>4</sub>
- конц. – очень сильный окислитель; обугливает бумагу, сахар, дерево:

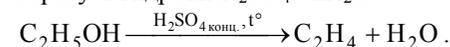


Индивидуально её поведение с металлами:

при обыкновенной температуре со многими металлами не взаимодействует («пассивирует» Cr, Fe, Al, Zn, ...);

при повышенной реагирует почти со всеми металлами, кроме Au и Pt.

Является очень хорошим водоотнимающим средством, т.к. с водой образует гидраты H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · nH<sub>2</sub>O:



- в)
- Соли
- : средние – K
- <sub>2</sub>
- SO
- <sub>4</sub>
- (сульфаты);

кислые – KHSO<sub>4</sub> (гидросульфаты);

Физические свойства

Твёрдая, хрупкая, жёлтого цвета, не растворима в H<sub>2</sub>O, но растворима в сероуглероде, анилине. Аллотропна: ромбическая сера (α- форма); моноклинная (β - сера); пластическая и др. Наиболее устойчива модификация α (t°<sub>пл.</sub> ≈ 113°C), ей приписывают состав S<sub>8</sub>.

Химические свойства

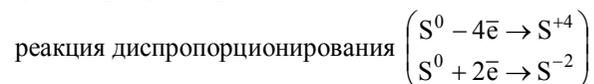
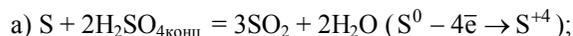
Соединения, проявляя разные степени окисления, имеют разную окислительно-восстановительную способность.

Таблица 13

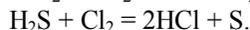
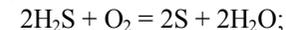
## Наиболее важные соединения серы

-2	0	+2	+4	+6
а) H <sub>2</sub> S, слабая сероводородная кислота; б) образует сульфиды металлов (K <sub>2</sub> S), неметаллов (CS <sub>2</sub> )	а) взаимодействует с простыми веществами S + O <sub>2</sub> = SO <sub>2</sub> S + H <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> S б) со сложными	SCl <sub>2</sub> соединения встречаются редко	SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , Me <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> – сернистая к-та, средняя по силе, неустойчива	SO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , MeSO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – сильная, устойчива
Восстановители	<u>восстановитель</u> , окислитель		восстановители и окислители	окислитель

1. Сера, взаимодействуя со сложными соединениями, по-разному меняет свою степень окисления:

2. Соединения S<sup>-2</sup>

а) H<sub>2</sub>S – сероводород, ядовитый газ с запахом тухлых яиц, сильный восстановитель:



б) Раствор H<sub>2</sub>S – слабая кислота



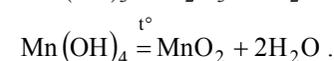
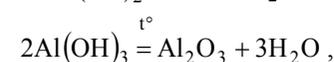
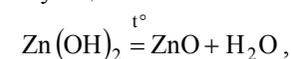
в) Соли – сульфиды; соли щелочных и щелочно-земельных металлов хорошо растворимы, гидролизуются; сульфиды р-, d-металлов практически не растворимы.

г) Сульфиды металлов проявляют *основную* природу:

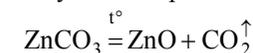


Сульфиды неметаллов проявляют *кислотную* природу:

2. разложение соответствующих оснований



3. прокалывание соответствующих карбонатов, силикатов, сульфитов

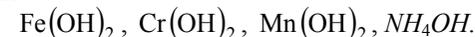


**ОСНОВАНИЯ:** сложные вещества, состоящие из катионов и групп OH<sup>-</sup>

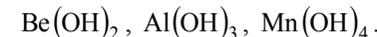
Делятся на:

1. Щелочи ( сильные основания): I гр. *LiOH, NaOH, KOH, CsOH, RbOH*.  
2 гр. *Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>*

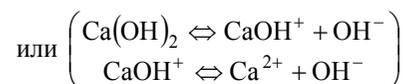
2. Основания



3. Амфотерные основания

Химические свойства

1. Щелочи при растворении в воде хорошо диссоциируют:



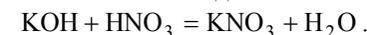
Индикаторы в щелочной среде приобретают соответствующую окраску:

Фенолфталеин – малиновый;

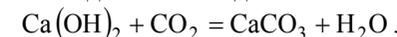
Лакмус – синий;

метилоранж – жёлтый.

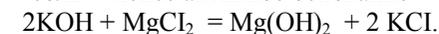
2. Основание + кислота = соль + вода



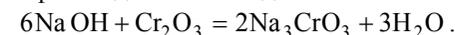
3. Основание + к. оксид = соль + вода



4. Основание + соль = менее активное основание + новая соль

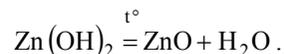


5. Щёлочь + амф. оксид = соль + вода

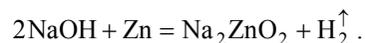


6. Щёлочь + амф. основание = соль + вода  
 $3\text{KOH} + \text{Al}(\text{OH})_3 = \text{K}_3\text{AlO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

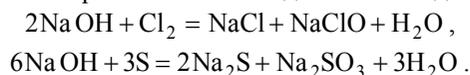
7. Термическое разложение



8. Щёлочь + амфотерный металл = соль +  $\text{H}_2^\uparrow$

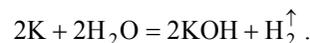


9. Щёлочь + некоторые неметаллы = две соли + вода



### Получение

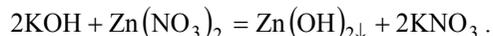
1. металл + вода = щёлочь +  $\text{H}_2^\uparrow$



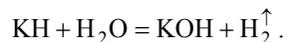
2. о. оксид + вода = щёлочь



3. щёлочь + соль = более слабое основание + новая соль



4. разложение гидридов водой



**КИСЛОТЫ:** сложные соединения, состоящие из водорода и кислотного остатка

Классифицировать кислоты можно по различным признакам:

#### 1. По нахождению в природе:

а) неорганические (минеральные, т.к. соли - минералы)



б) органические (находятся в животных и растительных организмах)



#### 2. По количеству атомов H:

а) одноосновные:  $\text{HCl}, \text{HNO}_3, \text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$ ;

б) двухосновные:  $\text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{CO}_3$ ;

в) многоосновные:  $\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

## Элементы 6-а группы. (Халькогены)

Строение электронной оболочки: ... $ns^2np^4$ .

${}_8\text{O}, {}_{16}\text{S}, {}_{34}\text{Se}, {}_{52}\text{Te}, {}_{84}\text{Po}$ (радиоактивен).

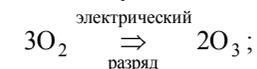
### КИСЛОРОД и его соединения

Самый распространённый элемент на Земле: 21% (объёмных) в воздухе, входит в состав  $\text{H}_2\text{O}$ , минералов, органических веществ.

#### Физические свойства

Существует в виде веществ:

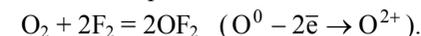
а) «кислород»  $\text{O}_2$  – газ без цвета, вкуса, запаха, не ядовит, ;  $t^\circ_{\text{кип.}} = -183^\circ\text{C}$ ;



б) «озон»  $\text{O}_3$  – голубой газ с резким запахом, ядовит, очень сильный окислитель;  $t^\circ_{\text{кип.}} = -111,8^\circ\text{C}$ .

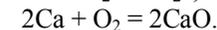
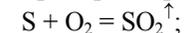
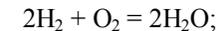
#### Химические свойства

1. Только в одной реакции кислород является восстановителем:

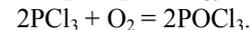
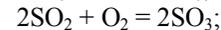
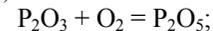


2. Во всех остальных случаях кислород – окислитель, особенно если он находится в атомарном состоянии:

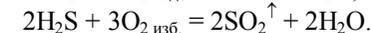
а) Окисление простых веществ



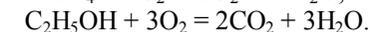
б) Окисление сложных веществ



в) Горение сложных неорганических веществ

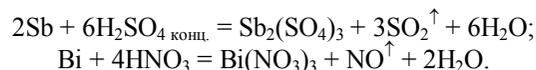


г) Горение органических веществ



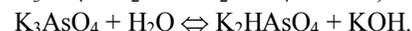
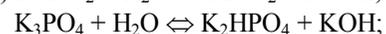
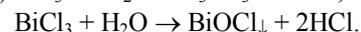
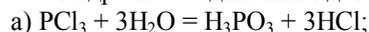
### СЕРА и её соединения

В природе встречается в самородном виде; в виде минералов (сульфиды, сульфаты); в нефти; в белках.



Необходимо помнить, что элементы подгруппы мышьяка в ряду активности стоят после водорода.

3. Гидролиз соединений идёт по-разному:



4. Изменение кислотно-основных свойств у элементов проявляется по-разному

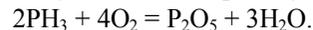
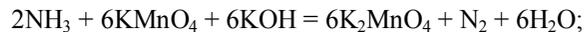
Таблица 12

Наиболее важные соединения элементов пятой подгруппы

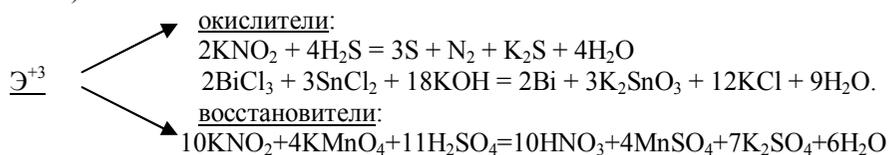
Азот	Фосфор	Мышьяк	Сурьма	Висмут
$\text{N}^{+3}, \text{N}^{+5} -$ <u>кислотные</u>	$\text{P}^{+1}, \text{P}^{+3}, \text{P}^{+5} -$ <u>кислотные</u>	$\text{As}^{+3}, \text{As}^{+5} -$ <u>Кислотные</u>	$\text{Sb}^{+3} -$ <u>амфотерные</u>	$\text{Bi}^{+3} -$ <u>основные</u>
$\text{HNO}_2 -$ средняя	$\text{H}_3\text{PO}_2$ $\text{H}_3\text{PO}_3$	$\text{H}_3\text{AsO}_3$ $\text{H}[\text{AsCl}_4]$	$\text{Sb}(\text{OH})_3,$ $\text{SbCl}_5$	$\text{Bi}(\text{OH})_3,$ $\text{BiCl}_3$
$\text{HNO}_3 -$ сильная	$\text{HPO}_3,$ $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7,$ <u><math>\text{H}_3\text{PO}_4</math></u>	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	$\text{NaSbO}_2$ $\text{Sb}^{+5} -$ <u>кислотные</u>	$\text{Bi}^{+5} -$ <u>Кислотные</u>
			$\text{KSbO}_3,$ $\text{K}_3\text{SbO}_4$	$\text{KBiO}_3$

5. Окислительно-восстановительная способность соединений зависит от степени окисления элемента:

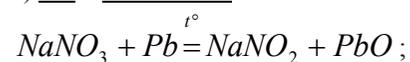
а)  $\text{N}^{+3} -$  восстановители



б)



в)  $\text{N}^{+5} -$  окислители



3. По природе кислотного остатка:

а) бескислородные:  $\text{HCl}, \text{H}_2\text{S}, \text{HCN};$

б) кислородсодержащие:  $\text{HNO}_2, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4.$

4. По способности диссоциировать при растворении:

а) сильные кислоты (хорошо диссоциируют):

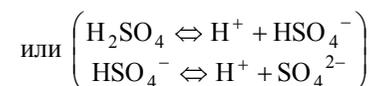
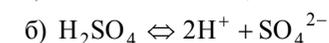
$\text{HCl}, \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCNS}, \text{HMnO}_4, \text{HClO}_4;$

б) средние:  $\text{HNO}_2, \text{H}_2\text{SO}_3, \text{H}_3\text{PO}_4;$

в) слабые:  $\text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{SiO}_3, \text{HCN}.$

### Химические свойства

1. Сильные кислоты в воде хорошо диссоциируют:



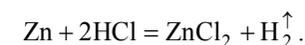
Индикаторы в кислой среде приобретают соответствующую окраску:

фенолфталеин – бесцветный;

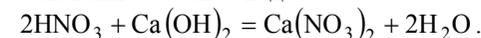
лакмус – красный;

метилоранж – розовый.

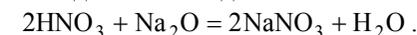
2. Кислота + активный металл = соль +  $\text{H}_2^\uparrow$  (кроме  $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_{4\text{ конц.}}$ )



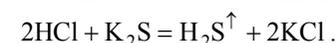
3. Кислота + основание = соль + вода



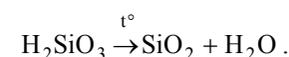
4. Кислота + о. оксид = соль + вода



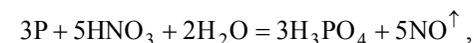
5. Сильная кислота + соль = более слабая кислота + новая соль



6. Разложение неустойчивых кислот:



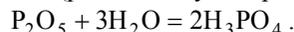
7. В зависимости от окислительно-восстановительных свойств кислоты по-разному реагируют с неметаллами ( $\text{HCl}, \text{H}_2\text{S}, \text{HCNS} -$  восстановители;  $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3, \text{HMnO}_4, \text{HClO}_4 -$  окислители):



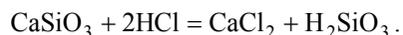


### Получение

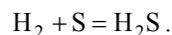
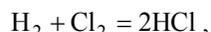
1. из кислотных оксидов (реакции идут по-разному)



2. соль + сильная кислота = новая соль + более слабая кислота



3.  $H_2$  + отдельные неметаллы = газ, раствор которого в воде будет кислотой



### СОЛИ

Классификация:

а) **средние** – состоят из катиона металла или аммония и кислотного остатка  $Al(NO_3)_3$ ,  $CaCl_2$ ;

б) **кислые** – получаются при неполном замещении атомов водорода на металл  $NaHCO_3$ ,  $KH_2PO_4$ ;

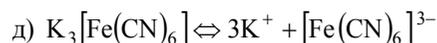
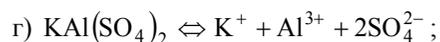
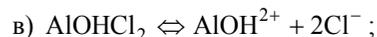
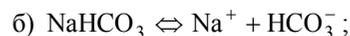
в) **основные** – в катионе при металле от соответствующего основания сохраняется часть групп – OH:  $AlOHCl_2$ ,  $(CuOH)_2CO_3$ ;

г) **двойные** – например квасцы  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ,  $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

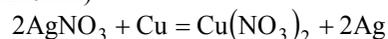
д) **комплексные** –  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $[Cu(H_2O)_4]Cl_2$ .

### Химические свойства

1. Диссоциация: в водном растворе растворимые соли распадаются на ионы



2. металл + соль = менее активный металл + новая соль (см. ряд напряжений)



степеней окисления, проявляемыми элементами в соединениях, а также с некоторыми физическими свойствами. Хотя аллотропия P, As и Sb создают определённые трудности при сведении физических свойств в единую таблицу:

Таблица 11

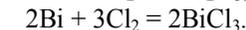
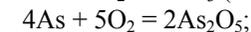
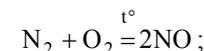
Свойства элементов пятой группы, главной подгруппы

Элемент →	N	P	As	Sb	Bi
Свойство ↓					
R атома, нм	0,07	0,13	0,15	0,16	0,18
J, эв	14,5	10,5	9,8	8,6	7,3
Молекула, модификации	$N_2$ (газ) неметалл	$P_2, P_4, P_{200}$ неметалл: 1. белый; 2. красный; 3. чёрный.	As 1. жёлтый (неустойчив); 2. серый (металлич.)	Sb 1. жёлтая (неуст.); 2. металлическая	Bi металл
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,81 (жидкий)	2,69 (чёрный)	5,7 (серый)	6,68 (серый)	9,80
T° кип., C	-195,8	453	615	1635	1552
Степени окисления	-3, -2, -1, +1, +2, +3, +4, +5	-3, +1, +3, +5	-3, +3, +5	-3, +3, +5	+3, +5

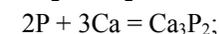
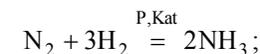
### Химические свойства

1. С простыми веществами дают самые разные соединения, проявляя различную окислительно-восстановительную природу:

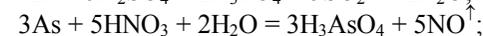
а) восстановительные свойства



б) Окислительные свойства



2. С кислотами реагируют по-разному в зависимости от природы элемента подгруппы:



Химические свойства фосфора и его соединений.

Химическая активность фосфора различна в зависимости от его аллотропной модификации. Основные степени окисления: -3, +1, +3, +5.

1) Реакции фосфора с простыми веществами:

восстановительные свойства: а)  $P + O_2 \rightarrow P_2O_3, P_2O_5$ ;

б)  $P + Cl_2 \rightarrow PCl_3, PCl_5$ ; в)  $2P + 3S \rightarrow P_2S_3$

окислительные свойства: а)  $2P + 3H_2 \rightarrow 2PH_3$ , б)  $2P + 3Ca \rightarrow Ca_3P_2$

2) Реакции фосфора со сложными веществами:

а) реакция с водой не идет,

б)  $2P + 5H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow 2H_3PO_4 + 5SO_2 + 2H_2O$ ,

в)  $P + HNO_{3(конц.)} \rightarrow H_3PO_4 + NO$  (или  $NO_2$ ).

3) Минимальная степень окисления -3

а)  $PH_3$  – фосфин, ядовитый газ с чесночным запахом,

горит:  $2PH_3 + 4O_2 = P_2O_5 + 3H_2O$ ,

с некоторыми кислотами дает соли фосфония:  $PH_3 + HI = PH_4I$

б) *фосфиды металлов* – ионоковалентные соединения

$Mg_3P_2 + 6 H_2O = Mg(OH)_2 + 2PH_3$ ,

$Ca_3P_2 + 6HCl = CaCl_2 + 2PH_3$ .

4) Степень окисления +1

$H_3PO_2$  или  $H[PO_2H_2]$  – фосфорноватистая кислота, сильная; соли – гипофосфиты, хорошо растворимы, хорошие восстановители.

5) Степень окисления +3

а)  $P_2O_3$  – фосфористый ангидрид, имеет несколько модификаций ( $P_2O_3$ )<sub>n</sub>, бесцветные ядовитые кристаллы;

б)  $H_3PO_3$  или  $H_2[PO_3H]$  – фосфористая кислота, средней силы;

в) соли фосфиты, растворимы только у щелочных металлов ( $K_2[PO_3H]$ ),

г) галогениды довольно активны:

$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$ ,

$PCl_3 + O_2 = POCl_3$ ,

$PCl_3 + HCl \rightarrow H[PCl_4]$ .

б) Максимальная степень окисления +5

а)  $P_2O_5$  – фосфорный ангидрид, белый порошок, имеет модификацию ( $P_2O_5$ )<sub>2</sub>, сильное водоотнимающее средство:  $P_2O_5 + 2H_2O = 2HPO_3$ ;

б)  $HPO_3$  - мета,  $H_4P_2O_7$  –пиро,  $H_3PO_4$  –ортофосфорная кислота, средней силы;

в) соли мета-, пиро-, орто-фосфаты;

г) галогениды довольно активны:

$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$ ,

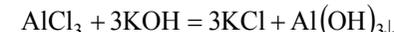
$PF_5 + HF = H[PF_6]$ .

**ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДГРУППЫ**

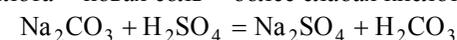
${}^7N$ ,  ${}^{15}P$ ,  ${}^{33}As$ ,  ${}^{51}Sb$ ,  ${}^{83}Bi$ . По подгруппе сверху вниз металлические свойства закономерно увеличиваются и это согласуется со значениями

(для практических опытов нельзя использовать щелочные и щелочно-земельные металлы, т.к. они в обычных условиях реагируют прежде всего с водой)

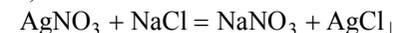
3. соль + основание = новая соль + более слабое основание



4. соль + кислота = новая соль + более слабая кислота

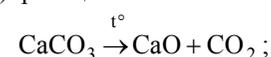


5. соль + соль = 2 новые соли (одна из которых должна быть нерастворимой)

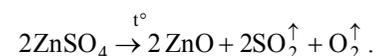
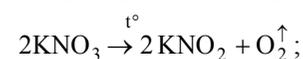


6. термическое разложение некоторых солей

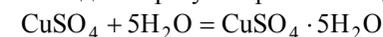
а) реакции без изменения степени окисления



б) окислительно-восстановительный процесс



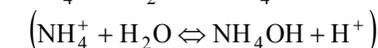
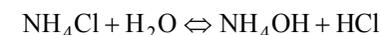
7. некоторые соли с водой образуют кристаллогидраты



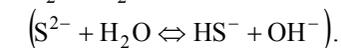
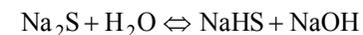
бесцв. голубые кристаллы

8. Многие соли при растворении подвергаются гидролизу:

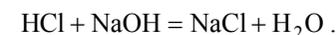
а) по катиону



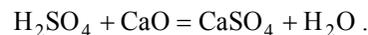
б) по аниону

**Получение**

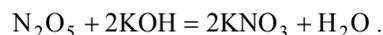
1. кислота + основание = соль +  $H_2O$



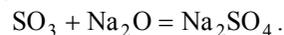
2. кислота + о. оксид = соль +  $H_2O$



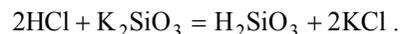
3. к. оксид + основание = соль +  $\text{H}_2\text{O}$



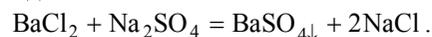
4. к. оксид + о. оксид = соль



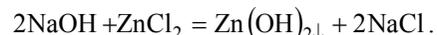
5. кислота + соль = более слабая кислота + новая соль



6. соль + соль = две новые соли



7. основание + соль = более слабое основание + новая соль



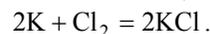
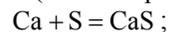
8. металл + соль = менее активный металл + новая соль



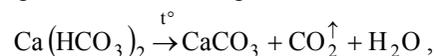
9. металл + кислота = соль + водород (кроме  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_{\text{конц.}}$ )



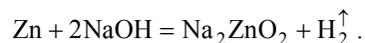
10. металл + неметалл = соль (бескислородной кислоты)



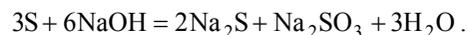
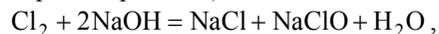
11. термическое разложение некоторых солей



12. амфотерный металл + щёлочь = неустойчивая соль +  $\text{H}_2\uparrow$



13. сера или галоген + щёлочь = 2 новых соли + вода (реакция диспропорционирования)



#### Номенклатурные правила для кислот и кислотных остатков

- Если кислота бескислородная, то в её названии ставят окончание «водородная», а в кислотном остатке суффикс «ид».
- При названии кислородных кислот этого окончания нет, а в соответствующем кислотном остатке пишут в конце букву «т».

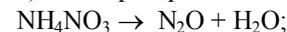
#### Максимальная степень окисления +5

1)  $\text{N}_2\text{O}_5$  - оксид азота (V) или «азотный ангидрид» - бесцветное кристаллическое вещество; при растворении в воде дает кислоту.

2)  $\text{HNO}_3$  - азотная кислота, сильная:  $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ .

3) Нитраты - соли азотной кислоты:

а) в лаборатории можно получать  $\text{N}_2\text{O}$  по реакции термического разложения:



б) нитраты металлов в зависимости от положения металла в ряду активности разлагаются по-разному:

левее Mg: нитрат  $\rightarrow$  нитрит +  $\text{O}_2$

Mg - Cu: нитрат  $\rightarrow$  оксид металла +  $\text{NO}_2$  +  $\text{O}_2$

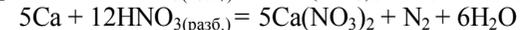
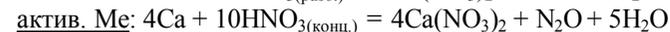
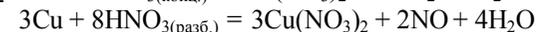
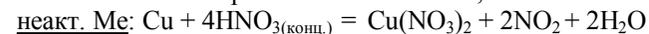
правее Cu: нитрат  $\rightarrow$  металл +  $\text{NO}_2$  +  $\text{O}_2$ .

4) все соединения  $\text{N}^{+5}$  сильные окислители; взаимодействие азотной кислоты с металлами:

а) ни один металл не выделяет из  $\text{HNO}_3$  водород;

б) при обычной  $t^\circ$  пассивируются металлы Al, Zn, Cr, Fe, Pb, Au, Pt;

в) при нагревании с большинством металлов взаимодействует, причем чем активнее металл и разбавленнее кислота, тем сильнее восст-ся  $\text{N}^{+5}$ :



#### ФОСФОР и его соединения

В природе встречается: а) в виде минералов (фосфориты и апатиты), б) в растительных и животных белках, в) в тканях мозга и костях.

#### Физические свойства

Аллотропен:

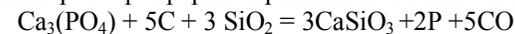
а) белый фосфор ( $\text{P}_4$ ) - тетраэдрическое строение, ядовит, светится в темноте, растворим в сероуглероде; при хранении постепенно переходит в красный фосфор, поэтому его хранят под водой;

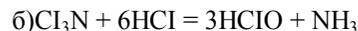
б) красный фосфор ( $\text{P}_n$  - полимер) - существует несколько форм строения, не ядовит, нерастворим в сероуглероде, устойчив при хранении, менее реакционноспособен;

в) черный фосфор - пирамидальное строение, слоистый, похож на графит, полупроводник.

#### Получение фосфора:

Минерал «фосфорит» прокаливают с коксом и песком:





### Степень окисления – 2

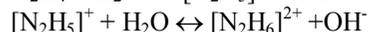
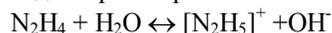
$\text{N}_2\text{H}_4$  – гидразин (диамид) – бесцветная жидкость, хороший растворитель, менее устойчив, чем аммиак.

*Получение гидразина:*



*Химические свойства гидразина:*

а) Водные растворы – слабые основания:



б) Сгорает до азота:  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

в) Сильный восстановитель:  $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

### Степень окисления – 1

$\text{NH}_2\text{OH}$  – гидроксилламин, белое кристаллическое вещество, занимает промежуточное положение между  $\text{H}_2\text{O}_2$  и гидразином  $\text{N}_2\text{H}_4$ .

*Получение гидроксилламина:*

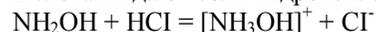


*Химические свойства гидроксилламина:*

а) Водные растворы – слабые основания:



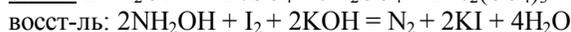
б) С кислотами дают соли гидроксилламмония (устойчивые):



в) Разлагается (реакция диспропорционирования):



г) Как и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в зависимости от среды проявляет окислительно-восстановительную двойственность:



### Наиболее важные соединения азота с положительными с. о.

#### Степень окисления +3

1)  $\text{N}_2\text{O}_3$  – оксид азота (III) или «азотистый ангидрид» – неустойчивая синезеленая жидкость:

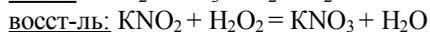
а)  $\text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2$  (бурый газ с резким запахом) +  $\text{NO}$  (бесцветный газ);

б) с водой образует неустойчивую кислоту:  $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HNO}_2$

2)  $\text{HNO}_2$  – азотистая кислота (средней силы):



3) Нитриты – соли азотистой кислоты, как и другие соединения  $\text{N}^{+3}$  в окислительно-восстановительных реакциях, проявляют двойственность:



3. Если элемент образует несколько кислородных кислот, проявляя различные степени окисления, то:

а) при максимальной степени окисления элемента в названии кислоты используют окончание «- ная» или «- овая», а в названии кислотного остатка – суффикс «ат»;

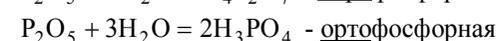
б) при минимальной степени окисления элемента кислоту называют с окончанием «- истая», а кислотный остаток называют с суффиксом «ит».

4. Если один и тот же оксид образует несколько разных кислот, которые отличаются разным содержанием воды, то в названиях кислот и солей используют приставки:

а) мета – минимальное содержание воды;

б) пиро – промежуточное содержание воды;

в) орто – максимальное содержание воды.



5. Если элемент образует много кислородных кислот, проявляя различные степени окисления, то используют дополнительные суффиксы и приставки:

а) при названии кислот по мере понижения степени окисления элемента суффиксы меняются в следующем порядке:

«- овая», «- оватая», «- истая», «- оватистая».

б) приставка «гипо» означает «наименьшая» (применительно к степени окисления), а приставка «пер» – наибольшая.

Таблица 3

Названия наиболее важных кислот и кислотных остатков  
(в скобках указаны исторические названия)

оксид	Кислота	Кислотный остаток
—	HF – фтороводородная (плавиковая)	F <sup>-</sup> – фторид
—	HCl – хлороводородная (соляная)	Cl <sup>-</sup> – хлорид
—	H <sub>2</sub> S – сероводородная	S <sup>2-</sup> – сульфид
—	HCN – циановодородная	CN <sup>-</sup> – цианид
—	HCNS – тиоциановая (родановая)	CNS <sup>-</sup> – тиоцианат (роданид)
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – угольная	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> – карбонат
SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> – (мета)кремневая H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> – ортокремневая	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> – (мета)силикат SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> – ортосиликат
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HNO <sub>2</sub> – азотистая	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> – нитрит

оксид	Кислота	Кислотный остаток
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> – азотная H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> – фосфористая	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - нитрат PO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> - фосфит
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HPO <sub>3</sub> – метафосфорная H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – пиррофосфорная H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> – (орто)фосфорная	PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - метафосфат P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup> - пиррофосфат PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> - (орто)фосфат
SO <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> – сернистая H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – серная	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - сульфит SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - сульфат
CrO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> – хромовая H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – двухромовая	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - хромат Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> - дихромат
Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	HMnO <sub>4</sub> – марганцевая	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> - перманганат
Cl <sub>2</sub> O	HClO – хлорноватистая (гипохлористая)	ClO <sup>-</sup> - гипохлорит
(Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	HClO <sub>2</sub> – хлористая HClO <sub>3</sub> – хлорноватая HClO <sub>4</sub> – хлорная	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - хлорит ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - хлорат ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> - перхлорат

*Вопросы для закрепления материала:*

- Какие гидроксиды соответствуют оксидам MnO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, BaO? Напишите их формулы и назовите. Какой гидроксид амфотерен?
- Чем можно осушить аммиак – а)серной кислотой? б)хлористым кальцием? в)ангидридом фосфорной кислоты?

$t_{\text{кип.}}^{\circ} = -195,8^{\circ}\text{C}$ .

*Получение азота:*

- в промышленности – сжижением воздуха,
- в лаборатории:  $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Химические свойства азота и его соединений.

Химическая активность молекулярного азота очень мала, т.к. благодаря тройной ковалентной связи молекула очень прочная ( $E_{\text{связи}} = 946$  кДж/моль). Однако известно много различных соединений для азота, в которых он проявляет степени окисления -3, -2, -1, +1, +2, +3, +4, +5.

Соединения азота с отрицательными степенями окисления.

Минимальная степень окисления -3

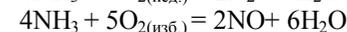
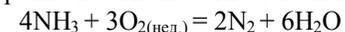
- NH<sub>3</sub> – аммиак – бесцветный газ с резким запахом, легко сжижается.

*Получение аммиака:*

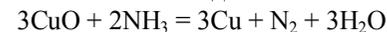
- $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$  (Kat: Fe, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O)
- $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

*Химические свойства аммиака:*

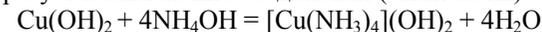
- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH}$  (максимальная концентрация = 25%)
- $\text{NH}_3 + \text{HCl} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$  (дон.-акц. механизм:  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$ )
- горение в зависимости от количества кислорода идет по-разному:



- в ОВР аммиак всегда восстановитель:



- NH<sub>4</sub>OH – гидроксид аммония - слабое основание, неустойчивое, хорошо образует комплексные соединения (аммиакаты):

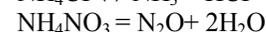


- Соли аммония:

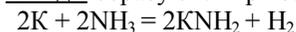
- растворы вследствие гидролиза имеют слабокислую реакцию:



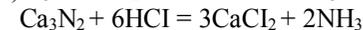
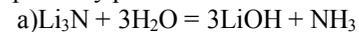
- термическое разложение солей аммония идет по-разному в зависимости от природы аниона: если анион – окислитель, то реакция разложения идет необратимо:

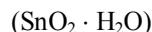


- Амиды образуются при замещении атомов Н в аммиаке на металл:



- Нитриды известны для металлов и неметаллов и в зависимости от природы по-разному разлагаются:





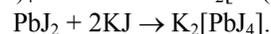
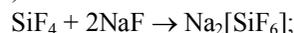
5. У оксидов и гидроксидов этих элементов в зависимости от степени окисления соответственно меняются кислотные и основные свойства:

а)  $\text{C}^{+4}$  и  $\text{Si}^{+4}$  образуют слабые неустойчивые кислоты;

б) Для соединений элементов подгруппы германия со с.о. (+2) по ряду  $\text{GeO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{PbO}$  можно установить следующую закономерность: они амфотерны, основные свойства растут с увеличением порядкового номера. То же самое можно сказать и о гидроксидах.

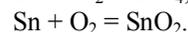
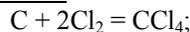
в) У соединений элементов подгруппы германия со степенью окисления (+4) по ряду:  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  сохраняется амфотерность, причем кислотные свойства растут с уменьшением порядкового номера элемента. Образуют соли: мета – (германаты, станнаты, плюмбаты)  $\text{Me}_2\text{EO}_3$  и орто -  $\text{Me}_4\text{EO}_4$ .

6. Элементы образуют комплексные соединения, проявляя значения к.ч. = 4 (для  $\text{E}^{+2}$ ) и к.ч. = 6 (для  $\text{E}^{+4}$ ):

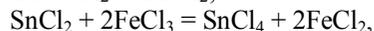
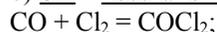


7. В окислительно-восстановительных реакциях элементы и их соединения проявляют двойственность:

а)  $\text{E}^0$  – прежде всего восстановитель:

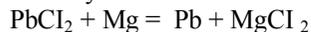


б)  $\text{E}^{+2}$  – восстановители :

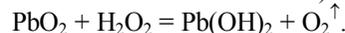


в-ль

но могут быть и окислителями:



в)  $\text{E}^{+4}$  – окислители (особенно активно  $\text{Pb}^{+4} \rightarrow \text{Pb}^{+2}$ ):



### Элементы 5-а группы

Строение электронной оболочки: ...  $ns^2 np^3$ .

АЗОТ и его соединения

В природе встречается в свободном виде (содержание в воздухе – 78 объемных %), в виде минералов (селитры), в нефти, в растительных и животных белках.

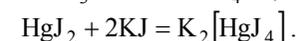
Физические свойства

При обычных условиях  $\text{N}_2$  – газ без цвета, запаха и вкуса,

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Появившаяся в 19 веке теория строения А.М. Бутлерова не могла объяснить образование некоторых молекул.

Например:



И в 1893 г. швейцарский учёный Альфред Вернер предложил теорию строения подобных соединений, т.н. «координационную теорию», в которой рассматривалось пространственное окружение иона металла (реже неметалла) ионами с противоположным зарядом или нейтральными молекулами.

### Основные положения теории Вернера:

1. большинство элементов проявляют два типа валентности – *главную* (соответствует степени окисления элемента) и *побочную* (соответствует координационному числу);
2. каждый элемент стремится насытить как главную, так и побочную валентность;
3. побочная валентность направлена к точно фиксированным точкам в пространстве.

В настоящее время имеется несколько определений понятию **комплексные соединения**:

1. *комплексные соединения* - это соединения высшего порядка, не подчиняющиеся закону валентности и имеющие хотя бы одну донорно-акцепторную связь;
2. *комплексные соединения* - это соединения, в узлах кристаллических решёток которых имеются сложные комплексные ионы, которые могут существовать в растворе.

### Строение комплексных соединений

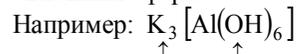
1. В молекулах любого комплексного соединения один из атомов или ионов занимает пространственно центральное место и называется «центральный ион» или «ион-комплексообразователь». Чаще всего это d – элементы ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ , ...). Реже p – элементы ( $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Te}^{6+}$ ,  $\text{J}^{7+}$ , ...). Для s – элементов комплексообразующая способность мало характерна и подобные соединения существуют в основном в растворе. Из отрицательно заряженных элементов - комплексообразователей следует отметить прежде всего  $\text{N}^{-3}$ ,  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{J}^-$ .

2. Вокруг центрального иона в некоторой близости расположено определённое число ионов с противоположным зарядом или нейтральных молекул. Эти частицы непосредственно присоединяются к центральному иону и называются «лиганды» или «адденды».

Это могут быть:

- а) нейтральные молекулы:  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $NO$ ;  
 б) ионы с зарядом -1:  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $CN^-$ ,  $CNS^-$ ,  $NO_2^-$ ;  
 в) ионы с зарядом -2:  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ .

3. Центральный ион и лиганды образуют «внутреннюю координационную сферу» (или «комплексный ион»); ионы, не вошедшие туда, называются «внешняя сфера».



$\uparrow$                      $\uparrow$   
 внешняя    внутренняя  
 сфера        координационная сфера

4. Ёмкость внутренней сферы ограничена и характеризуется «координационным числом». Координационное число зависит от заряда и радиуса центрального иона, иногда от размера лигандов и может быть различным для некоторых элементов. В зависимости от того, сколько пар электронов может отдать лиганд на связь с центральным атомом и соответственно сколько координационных мест он занимает, лиганды бывают:

- а) «монодентатные» - занимают одно координационное место; это или нейтральные молекулы ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $NO$ ); или ионы с зарядом -1: ( $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $CN^-$ , ...).  
 б) «бидентатные» - занимают два координационных места ( $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ , ...);  
 в) «полидентатные» - занимают три и более координационных места (комплексоны ЭДТУ, ЭДТА, ...).

Как правило, определённые значения координационных чисел связаны с геометрической конфигурацией комплексного иона:

- координационное число = 2 ( $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ) – линейное строение;  
 координационное число = 3 ( $Mg^{2+}$ ) – плоский треугольник;  
 координационное число = 4 ( $Cu^{2+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) – тетраэдр;  
 координационное число = 6 ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Sb^{5+}$ ) – октаэдр.

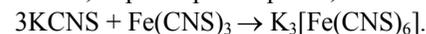
Реже встречаются комплексы со значениями координационного числа = 8 ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , ...) и координационного числа = 12 ( $K^+$ ,  $Rb^+$ , ...).

### Классификация комплексных соединений

1. По природе лигандов и центрального иона:  
 а) неорганические -  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $Na_2[Zn(OH)_4]$ ;  
 б) органические -  $C_6H_5NH_2 \cdot C_6H_5NO_2$ ;

в)  $NaCN + S = NaCNS$  (тиоцианат Na-S-C $\equiv$ N).

3) Тиоцианаты (роданиды) – соли сильной тиоциановой (родановой) кислоты HCNS; хорошо растворимы, легко образуют комплексы:



4)  $CO(NH_2)$  - мочевина (карбамид).

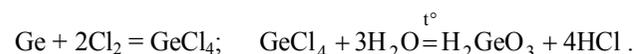
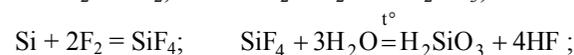
### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДГРУППЫ

${}^6C$ ,  ${}^{14}Si$ ,  ${}^{32}Ge$ ,  ${}^{50}Sn$ ,  ${}^{82}Pb$ . Для них характерна аллотропия и поэтому нельзя однозначно говорить о физических свойствах какого-либо элемента. По подгруппе сверху вниз закономерно возрастают металлические свойства и это согласуется со значениями степеней окисления, проявляемыми элементами в соединениях:

C	Si	Ge	Sn	Pb
неметалл	неметалл	амфотерный металл	Амфотерный металл	металл
-4, +2, +4	-4, +2, +4	+2, +4	+2, +4	+2, +4

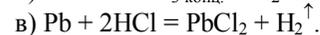
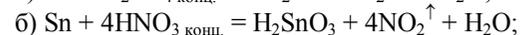
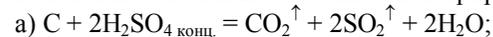
### Химические свойства

1. С простыми веществами дают бинарные соединения, которые по-разному взаимодействуют с водой:

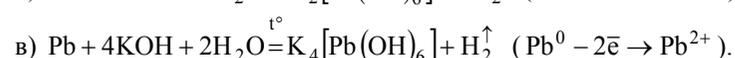
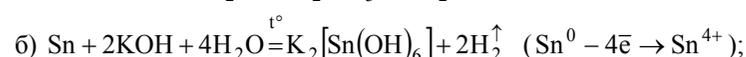
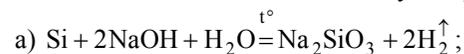


(GeO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O)

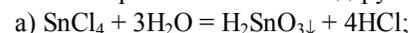
2. С кислотами взаимодействуют по-разному, в зависимости от преобладания неметаллической или металлической природы:



3. Реакции со щелочами также идут по-разному:

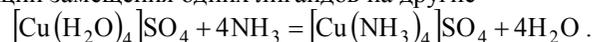


4. Соли этих элементов гидролизуются, причём характер гидролиза закономерно меняется по подгруппе соответствующих элементов:

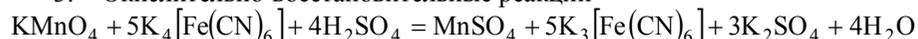




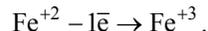
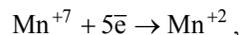
2. Реакции замещения одних лигандов на другие



3. Окислительно-восстановительные реакции

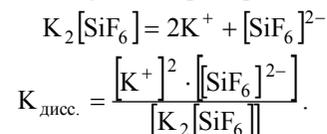


окислитель            восстановитель



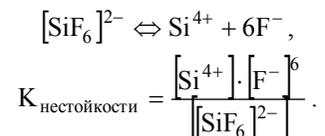
4. Диссоциация комплексных соединений может идти по нескольким ступеням; константы равновесия для каждой ступени считают по закону действующих масс.

I ступень – диссоциация молекулы, например



II ступень – распад комплексного иона. Этот процесс может идти поэтапно, когда лиганды отделяются по одному.

Краткая запись:



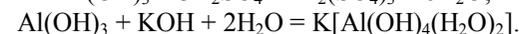
$K_{\text{нестойкости}}$  характеризует устойчивость комплексного иона при растворении: чем больше константа нестойкости, тем менее устойчив комплексный ион.

Иногда используют обратную величину:

$$K_{\text{устойчивости}} = \frac{1}{K_{\text{нестойкости}}} = \frac{1}{[\text{Si}^{4+}] \cdot [\text{F}^-]^6}.$$

### Номенклатура комплексных соединений

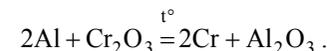
1. Молекулу называют слева направо в именительном падеже.
2. При названии комплексного иона вначале называют лиганды, а затем центральный ион.
3. Лиганды (если они разные) называют в алфавитном порядке с использованием греческих приставок (ди-, три-, тетра-, ...).
4. а) Если лиганд – нейтральная молекула, то его называют без окончания



(или  $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ )

4. Алюмотермия: восстановление металлов из их оксидов с помощью алюминия; так получают многие металлы, в том числе Cr, Mn, Ti, V,

...



### Элементы 4-а группы

Строение электронной оболочки: ...  $ns^2np^2$ .

#### УГЛЕРОД и его соединения

Встречается в почве (карбонаты), в воздухе (углекислый газ), основа живой и растительной жизни.

#### Физические свойства

Аллотропен: а) алмаз ( $sp^3$  – гибридизация, тетраэдр) – самый твердый, не проводит электрический ток;

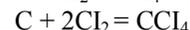
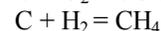
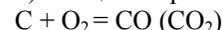
б) графит ( $sp^2$  – гибридизация, гексагональное строение) – легко расслаивается, проводит электрический ток;

в) карбин ( $sp$  – гибридизация, линейное строение) – полупроводник;

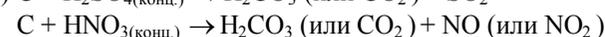
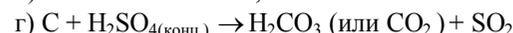
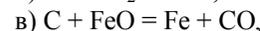
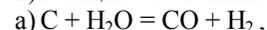
г) угли (рентгеноаморфны) – кокс, древесный и костяной уголь, сажа.

#### Химические свойства углерода и его соединений.

1) Реакции с простыми веществами:



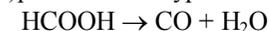
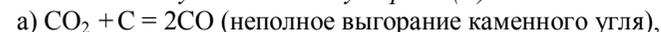
2) Реакции со сложными веществами (при повышенной при  $t^\circ$ ):



#### Степень окисления +2

CO – закись углерода, «угарный газ» - бесцветный ядовитый газ, без запаха.

*Получение оксида углерода (II):*



*Химические свойства оксида углерода (II):*

1) Сильный восстановитель:

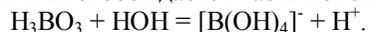
$B_2O_3$  – бесцветная, стекловидная, устойчивая масса. Ему соответствуют следующие кислоты и соли:

$H_3BO_3$  – ортоборная кислота; солей нет;

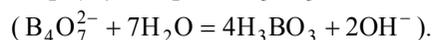
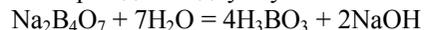
$(H_2B_4O_7)$  – тетраборная кислота; существует в виде растворимых солей, щелочных металлов ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  - бора);

$(HBO_2)$  – метаборная кислота; существует в виде малорастворимых солей ( $AgBO_2$  и др.).

$H_3BO_3$  – кислота слабая, единичных молекул нет, существует в виде полимеров. Кислотные свойства обусловлены способностью к комплексообразованию; при растворении в воде образуется комплексный ион и высвобождается часть ионов  $H^+$ :



Гидролиз солей бора идёт в одну ступень:



б) Бороорганические соединения – большой класс соединений, например:

а) бороуглероды ( $C_2B_{10}H_{12}$  и др.);

б) эфиры одноатомных спиртов ( $B-(O-R)_3$ ) (их горение является реакцией открытия борат-ионов в растворах: горят зелёным пламенем).

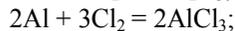
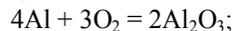
### АЛЮМИНИЙ и его соединения

Физические свойства: серебристо-белый, лёгкий, прочный, электро- и теплопроводный металл;  $t^{\circ}_{пл.} = 660^{\circ}C$ ;  $t^{\circ}_{кип.} = 2452^{\circ}C$ ; плотность =  $2,7 \text{ г/см}^3$ . На воздухе покрывается тонкой оксидной плёнкой  $Al_2O_3$ , очень прочной.

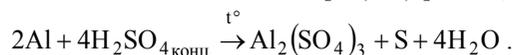
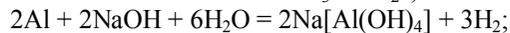
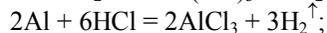
#### Химические свойства

Активен, степень окисления = +3.

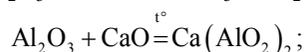
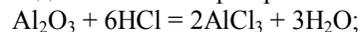
1. Реакции с простыми веществами:



2. Реакции со сложными веществами:



3. Оксид и гидроксид алюминия амфотерны:



( $H_2O$  – «аква»,  $NH_3$  – «аммин»,  $CO$  – «карбонил»,  $NO$  – «нитрозо»).

б) Если лиганд заряжен, то используют окончание «о»

( $F^-$  – «фторо»,  $OH^-$  – «гидроксо», ...).

5. При назывании центрального атома применяют: а) русское название элемента, если комплекс катионный; б) греческое или латинское название, если комплекс анионный.

6. При назывании по Штоку после названия центрального атома указывают его валентность, а в названии по Эвенсу-Бассету указывают заряд комплексного иона.

Пример:

$Fe_3[Fe(CN)_6]_2$  по Штоку: железо (II) гексацианоферрат (III);

по Эвенсу-Бассету: железо (+2) гексацианоферрат (3-).

### Природа сил комплексообразования

#### 1.Метод валентных связей

За счёт свободных d – орбиталей центральный ион, как правило, будет акцептором электронных пар, а лиганды являются донорами. Орбитали центрального атома гибридизуются, причём на тип гибридизации влияет число лигандов и их электронная структура. Характер гибридизации определяет структуру комплексного иона.

к.ч. = 2  $\longrightarrow$  sp - гибридизация, линейная координация ( $Ag^+$ )

к.ч. = 4  $\begin{cases} \nearrow & sp^3 - \text{гибридизация, тетраэдр (Zn}^{2+}) \\ \searrow & \end{cases}$

$dsp^2$  - гибридизация, плоский квадрат ( $Ni^{2+}$ )

к.ч. = 6  $\begin{cases} \nearrow & d^2sp^3 - \text{гибридизация, встречается чаще всего (Mn}^{2+}, Al^{3+}) \\ \searrow & \end{cases}$

и другие виды гибридизации

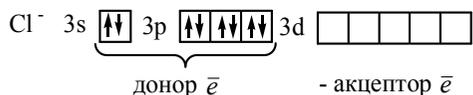
Иногда прочность связи усиливается благодаря появлению дативных связей (обратны донорно-акцепторным).

Пример:

Комплексное соединение содержит центральный ион  $Ni^{2+} \dots 4s^0 3d^8$  и лиганды  $Cl^- \dots 3s^2 3p^6 (3d^0)$ ;  $[NiCl_6]^{4-}$ :

$Ni^{+2}$  4s  $\square$  - акцептор  $\bar{e}$

3d  $\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$  - донор  $\bar{e}$

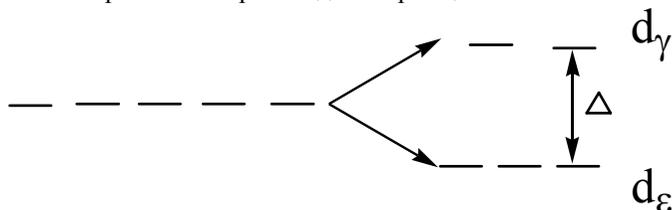


Таким образом, между  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$  действуют связи:

- а) донорно-акцепторные;
- б) дативные;
- в) электростатические.

## 2. Теория кристаллического поля

Достоинство этой теории в том, что она объясняет магнитные свойства комплексов и их окраску. Между центральным ионом и лигандами осуществляется ионная или ионо-дипольная связь. При этом учитывается заряд иона-комплексообразователя и его электронная структура, а лиганды рассматривают как бесструктурные заряженные точки. 5 незаполненных d – орбиталей центрального иона имеют одинаковую энергию и называются «вырожденные». При образовании комплексного иона лиганды по-разному действуют на d – орбитали и происходит их расщепление:



$\Delta$  - энергия расщепления, она может быть определена по спектрам поглощения. Величина её зависит как от природы центрального иона, так и от природы лигандов. По величине  $\Delta$  лиганды образуют спектрохимический ряд:



- а) В случае сильного поля электроны заселяют  $d_\epsilon$  и  $d_\gamma$  не по правилу Гунда: сначала полностью  $d_\epsilon$  орбитали, а затем оставшиеся  $d_\gamma$ . Количество неспаренных электронов минимально и комплекс как правило диамагнитен, низкоспиновый.
- б) Если лиганды создают слабое поле, то  $\Delta$  меньше и d-орбитали заселяются электронами по правилу Гунда:  $d_\epsilon$  и  $d_\gamma$  (все 5 орбиталей) вначале по одному электрону, а уже потом по второму. Как правило образуется комплекс парамагнитный, высокоспиновый.

## Химические свойства

- Инертен, без нагревания идёт только реакция  $2\text{B} + 3\text{F}_2 = 2\text{BF}_3$ .
- При нагревании (400 – 1200°C) может быть
  - а) восстановитель:  $2\text{B} + 3\text{O}_2 = 2\text{B}_2\text{O}_3$ ;  
 $2\text{B} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{BCl}_3$ ;  
 $2\text{B} + \text{N}_2 = 2\text{BN}$  (борозан);
  - б) окислитель:  $2\text{B} + 3\text{Ca} = \text{Ca}_3\text{B}_2$  (борид).
- Реакции со сложными веществами тоже малохарактерны и протекают при особых условиях:
  - а)  $2\text{B} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2^\uparrow$ ;
  - б)  $\text{B} + 3\text{HNO}_{3 \text{ конц}} = \text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{NO}_2^\uparrow$ ; (или с  $\text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ конц}}$ , «царской водкой»)

Из сложных соединений бора можно выделить следующие группы соединений:

- Бориды – соединения переменного состава (например,  $\text{Cr}_4\text{B}$ ,  $\text{Cr}_2\text{B}$ ,  $\text{CrB}$ ,  $\text{Cr}_3\text{B}_4$ ); твёрдые, химически прочные, жаростойкие.
- Бораны – соединения с водородом состава  $\text{B}_n\text{H}_{n+4}$ ;  $\text{B}_n\text{H}_{n+6}$ . Ядовиты, с неприятным запахом, могут быть в различном агрегатном состоянии. Простейший из этого семейства: диборан  $\text{B}_2\text{H}_6$ , неустойчив;
  - а)  $\text{B}_2\text{H}_6 + 3\text{O}_2 = \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ;
  - б)  $\text{B}_2\text{H}_6 + 6 \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{BO}_3 + 6\text{H}_2^\uparrow$ .
- Гидридобораты – устойчивые твёрдые вещества с различным типом связей:
  - а) с ионным типом связей, например  $\text{Na}[\text{BH}_4]$ ;
  - б) с ковалентным типом связей -  $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ .
- Галогениды – все они кислоты по Льюису, существуют в различном агрегатном состоянии, отличаются хорошей реакционной способностью:
  - а)  $\text{BCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{HCl}$ ;
  - б)  $\text{BCl}_3 + \text{NH}_3 = \text{H} - \underset{\text{по Льюису}}{\overset{\text{кислота} + \text{основание}}{\text{N}}} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \text{BCl}_3$ ;
  - в) образуют комплексы, как правило анионные:
 
$$\text{NaF} + \text{BF}_3 = \text{Na}[\text{BF}_4]$$

$$\text{NaOH} + \text{BF}_3 = \text{Na}[\text{BF}_3\text{OH}]$$
- Борный ангидрид, его кислоты и соли

## ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА p-ЭЛЕМЕНТОВ

Химия элементов этого семейства очень разнообразна. P-элементы называют «типическими», они находятся в малых 2-ом и 3-ем периодах, а также в главных подгруппах больших периодов. Валентные электроны занимают внешний энергетический уровень и это существенно сказывается на физических и химических свойствах. В это семейство входят металлы, полуметаллы и неметаллы. Агрегатное состояние простых веществ тоже самое различное. Слева направо по периоду с ростом зарядов ядер и уменьшением атомных радиусов увеличиваются окислительные свойства элементов и их электроотрицательность. По подгруппам снизу вверх окислительные свойства и электроотрицательность тоже растут. Поэтому самым сильным окислителем является фтор ( $E_{F_2/2F^-}^0 = +2,87$  В). Значения электроотрицательности для ряда элементов p-семейства падают в следующем порядке:

F, O, Cl, N, Br, J, C, S, H, P, As, B, Si, Sn, Pb, Al.

Восстановительные свойства этих же p-элементов в такой же закономерности возрастают.

Самые типичные неметаллы имеют:

- молекулярные кристаллические решётки в твёрдом состоянии (при обычных условиях это газы, жидкости или твёрдые вещества с низкими температурами плавления) –  $F_2$ ,  $O_2$ ,  $P_4$ ,  $S_8$ ,  $Br_2$  и др.;
- или атомные кристаллические решётки; поэтому они обладают большой твёрдостью и очень высокими температурами плавления – C, B, Si;
- для многих элементов p-семейства характерна аллотропия.

### Элементы 3-а группы

Строение электронной оболочки: ... $ns^2 np^1$ .

${}_5B$ ,  ${}_{13}Al$ ,  ${}_{31}Ga$ ,  ${}_{49}In$ ,  ${}_{81}Tl$ .

B – неметалл (с.о. = +3, -3).

Al, Ga, In – амфотерны (с.о. = +3).

Tl – металл (с.о. = +3, +1); похож по свойствам на щелочные металлы и серебро.

### БОР и его соединения

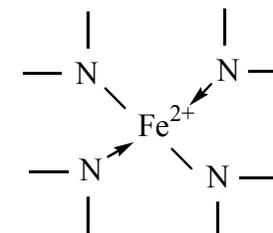
Физические свойства: аллотропен, полупроводник,  $t_{пл}^{\circ}$   $\beta$ -модификации =  $2074^{\circ}C$ ;  $t_{кип.}^{\circ} (\beta) = 3658^{\circ}C$ .

## Цвет комплекса

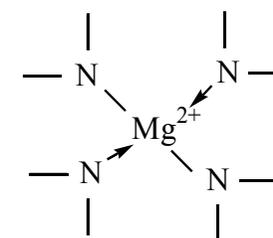
Если при образовании комплексного иона все d – орбитали заселены (например у  $Zn^{2+} - 4s^0 3d^{10}$ ), то комплексы как правило бесцветны. Если же d-орбитали заселены не полностью, то при затрате какой-либо энергии электроны с подуровня  $d_e$  переходят на верхний подуровень  $d_f$ , и этот переход связан с поглощением света определённой длины волны, что и приводит в результате к окраске комплекса.

### Применение комплексных соединений в медицине и фармации

- Гемоглобин ( $M \approx 67000$  а.е.м.) отвечает за перенос кислорода в крови, содержит группу



- Хлорофиллы (пигменты), с их помощью высшими растениями и зелёными водорослями осуществляется фотосинтез.



- В организме животных и человека имеются металлоферменты, где в качестве центральных атомов выступают Fe, Zn, Co, Mo, Cu, Mn. Так, например, цинк входит в состав  $\approx 70$  биологических катализаторов.
- Комплексометрия: раздел количественного анализа, когда в качестве рабочих растворов используют комплексоны (ЭДТУ, ЭДТА и др.).

Применяют:

- в санэпиднадзоре при определении жёсткости воды;
- для определения тяжёлых металлов в фармацевтических препаратах и в лекарственном растительном сырье;

в) для определения кальция в плазме крови и тяжёлых металлов в желудочном соке;

г) для определения сахара в моче;

5. для диагностики и лечения некоторых видов злокачественных опухолей используют комплексы золота и платины.

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

*Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)* – реакции, идущие с изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ.

**Окисление** – процесс отдачи электронов; степень окисления при этом возрастает.

**Восстановление** – процесс присоединения электронов; степень окисления при этом уменьшается.

**Окислители** – вещества, которые восстанавливаются в ОВР. Типичные окислители:  $O_2$ , галогены,  $HNO_3$ , нитраты,  $H_2SO_4$  конц.,  $HClO_x$ , их соли,  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ , ... (большинство соединений, в которых элемент проявляет максимальную степень окисления).

**Восстановители** – вещества, которые окисляются в ОВР. Типичные восстановители: металлы,  $C$ ,  $CO$ ,  $H_2S$ , сульфиды,  $NH_3$ ,  $PH_3$ , галогеноводороды,  $MnSO_4$ ,  $CrCl_3$ , ... (соединения с элементами, проявляющими низшую степень окисления).

**Redox-амфолиты** – соединения с окислительно-восстановительной двойственностью:

1. Соединения, содержащие элементы с промежуточной степенью окисления; в зависимости от второго участвующего в реакции вещества (с ярко выраженной природой окислителя или восстановителя) они по-разному ведут себя в ОВР:

а) неметаллы и их соединения, например:

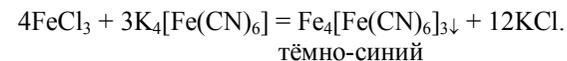
$H_2S$  (у  $S^{-2}$  минимальная степень окисления) - восстановительные свойства;

$S^0$ ;  $S^{+4}$  ( $SO_2$ ,  $H_2SO_3$ , сульфиты) – в ОВР redox-амфотерны



$H_2SO_4$  конц (у  $S^{+6}$  максимальная степень окисления) - окислительные свойства.

б) Соединения некоторых d – металлов



## КОБАЛЬТ

$^{27}Co...4s^23d^7$ ; по физическим и химическим свойствам похож на железо, но менее активен. В соединениях проявляет степени окисления  $+2$ ,  $+3$   
 $+2$ :  $CoO$ ,  $Co(OH)_2$ ; средние соли весьма устойчивы, как правило розового цвета. Под действием сильных окислителей  $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$ :



$+3$ :  $Co(OH)_3$ ; средние соли малохарактерны, но комплексные соли известны  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ;  $K_3[Co(NO_2)_6]$ .

**Реакция открытия:**



розовый                      в ацетоне                      ярко-голубой

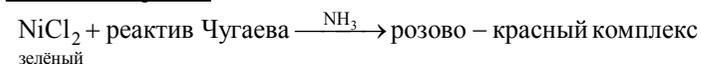
## НИКЕЛЬ

$^{28}Ni...4s^23d^8$ ; по физическим и химическим свойствам похож на Fe. В соединениях проявляет степени окисления  $+2$ ,  $+3$ . (Степень окисления  $+3$  для Ni ещё менее характерна, чем для Co).

Известны соединения NiO,  $Ni(OH)_2$ , средние соли (зелёного цвета),  
устойчив

комплексные соли с к.ч. = 4, 6:  $K_2[Ni(CN)_4]$ ;  $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ .

**Реакция открытия:**



*Вопросы для закрепления материала:*

1. В чем можно растворить медную пластинку – а) в  $HCl$ ? б) в растворе  $NaOH$ ? в) в концентрированной  $HNO_3$  ?

2. Какого состава хлорид получится при нагревании хрома с хлором – а)  $CrCl_2$ ? б)  $CrCl_3$ ? в)  $CrCl_6$ ?



$$E(B) = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O-ль]}{[B-ль]}$$

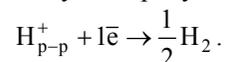
где R – универсальная газовая постоянная, = 8,314 Дж/моль·К;

T – температура, град. К;

F – постоянная Фарадея, 96500 Кл;

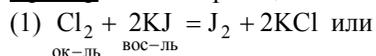
n – число электронов, участвующих в реакции;

$E^0(B)$  – стандартный электродный потенциал, величина табличная, его измеряют для одномолярного раствора окислителя или восстановителя при температуре 20°C как разность потенциалов по отношению к водородному электроду



Сравнение величин  $E^0$  для двух пар окислитель/восстановитель позволяет определить направление реакции: чем больше значение  $E^0$ , тем более сильным будет окислитель и именно с этим окислителем будет протекать ОВР.

Пример: какая из реакций более вероятна:



$$E_{Cl_2/2Cl^-}^0 = +1,36 \text{ В}$$

$$E_{J_2/2J^-}^0 = +0,54 \text{ В.}$$

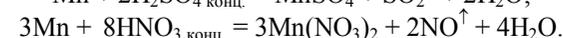
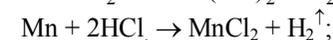
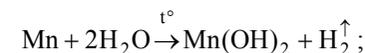
Т.к. 1,36 В > 0,54 В, то  $Cl_2$  будет более сильным окислителем, чем  $J_2$  и следовательно пойдёт реакция (1).

В живых и растительных организмах ОВР необходимы для синтеза жизненно важных кислородных органических биомолекул: углеводов, жирных кислот, гормонов и др. Здесь наиболее значимы процессы окисления в митохондриях. С помощью окислительно-восстановительных реакций в организме распадаются токсичные вещества, как образующиеся в ходе метаболизма, так и попавшие в него извне.

Сильные окислители ( $KMnO_4$ ,  $H_2O_2$ ,  $J_2$ -спиртовой раствор, хлорная известь и др.) используются в медицинской и гигиенической практике в качестве дезинфицирующих средств.

В количественном химическом анализе нашли широкое применение методы, в основе которых лежат окислительно-восстановительные реакции. Раздел «оксидиметрия» включает в себя методы «перманганатометрия», «иодиметрия», «бромометрия», «броматометрия» и др., которые широко используются для установления подлинности фармпрепаратов, их степени чистоты и идентификации многих синтезированных или выделенных из растительного сырья лекарственных средств.

2. Реакции со сложными веществами:



3. В соединениях проявляет степени окисления: +2, +3, +4, +5, +6, +7.

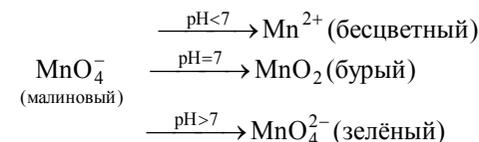
Наиболее часто встречающиеся соединения марганца представлены ниже:

Таблица 9

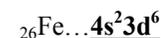
Наиболее важные соединения марганца		
+2, +3	+4	+6, +7
основной характер MnO Mn(OH) <sub>2</sub> - неуст. MnSO <sub>4</sub>	амфотерны MnO <sub>2</sub> , MnO(OH) <sub>2</sub> ↓ Mn(OH) <sub>4</sub> Mn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Кислотный характер H <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> манганаты Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> HMnO <sub>4</sub> KMnO <sub>4</sub> соли-перманганаты
соединения Mn <sup>2+</sup> - восстановители	Mn <sup>4+</sup> - redox-амфотерен	соединения Mn <sup>7+</sup> - окислители

При стоянии  $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$ :  $2Mn(OH)_2 \downarrow + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Mn(OH)_4 \downarrow$ .

4. Перманганат калия  $KMnO_4$  применяется как сильный окислитель в аналитической химии, медицине. В зависимости от среды даёт различные продукты реакции:



## ЖЕЛЕЗО



### Физические свойства

Серебристо-белый металл, пластичный, электропроводный, легко намагничивается. Плотность 7,87 г/см<sup>3</sup>;  $t_{\text{пл.}}^0 = 1539^\circ C$ .

### Химические свойства

1. Вступает в реакции с простыми веществами:



Таблица 8

Наиболее важные соединения хрома

+2	+3	+6
CrO основной оксид Cr(OH) <sub>2</sub> <u>CrCl<sub>2</sub>, CrSO<sub>4</sub></u> соединения малоустойчивы	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – амфотерен ↓ Cr(OH) <sub>3</sub> (H <sub>3</sub> CrO <sub>3</sub> ), K <sub>3</sub> CrO <sub>3</sub> ортохромиты CrCl <sub>3</sub> (HCrO <sub>2</sub> ), KCrO <sub>2</sub> метахромиты	CrO <sub>3</sub> – кислотный оксид H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> – хромовая кислота Me <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> - хроматы H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> - двухромовая Me <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> - дихроматы
восстановители	восстановители и окислители	Окислители

Как правило  $Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$ ; например самопроизвольно при стоянии идет окисление:  $4Cr(OH)_{2\downarrow} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Cr(OH)_{3\downarrow}$ .

Для соединений характерна богатая окраска:

CrO чёрный	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – серо-зелёный	CrO <sub>3</sub> – красный
Cr(OH) <sub>2</sub> жёлтый	NaCrO <sub>4</sub> – ярко зелёный	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> – жёлтый
CrCl <sub>2</sub> голубой	K <sub>3</sub> [CrCl <sub>6</sub> ] – розовый	H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> - оранжевый
	K <sub>3</sub> [Cr(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] – жёлтый	

4. Известны перекисные соединения хрома:

CrO<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>CrO<sub>6</sub>, соли – синие;

H<sub>3</sub>CrO<sub>8</sub>, соли – красные.

## МАРГАНЕЦ



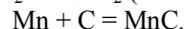
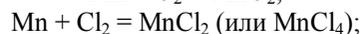
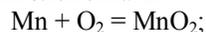
### Физические свойства

Тяжёлый, серебристо-белый металл. Плотность 7,44 г/см<sup>3</sup>;  $t_{\text{пл.}}^{\circ} = 1245^{\circ}\text{C}$ .

### Химические свойства

Активен и поэтому покрыт оксидной плёнкой, которая защищает его.

1. Взаимодействует со многими элементами



## НЕКОТОРЫЕ ПОНЯТИЯ ЭНЕРГЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Термодинамическая система – любой объект природы, состоящий из достаточно большого числа молекул (структурных единиц) и отделенный от других объектов природы реальной или воображаемой границей раздела. Объекты природы, не входящие в систему, называются средой.

Изолированная система – такая система, которая не обменивается со средой ни веществом, ни энергией.

Закрытая система – система, которая не обменивается со средой веществом, но может обмениваться энергией.

Открытая система – система, которая может обмениваться со средой как веществом, так и энергией.

Процесс – переход системы из одного состояния в другое, сопровождающийся необратимым или обратимым изменением хотя бы одного параметра, характеризующего данную систему.

Химические реакции бывают:

экзотермические – сопровождаются выделением тепла;

эндотермические – сопровождаются поглощением тепла.

Тепловой эффект – количество выделившегося или поглощённого тепла, если единственным видом работы является работа расширения.

Закон Гесса: тепловой эффект процесса зависит только от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов и не зависит от пути процесса, т.е. от числа и характера промежуточных стадий (при постоянном объеме или давлении).

Следствия:

1. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования ( $\Delta H_{\text{обр.}}$ ) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ;
2. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания ( $\Delta H_{\text{сгор.}}$ ) исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции.

При этом:

$\Delta H_{\text{обр.}}$  (теплота образования, энтальпия образования) – тепловой эффект образования 1 моля вещества из простых веществ, устойчивых в стандартных условиях.

$\Delta H_{\text{сгор.}}$  (теплота сгорания) – тепловой эффект сгорания 1 моля вещества до продуктов окисления.

а) В случае экзотермических реакций  $\Delta H < 0$ .

Пример:  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{\text{обр. H}_2\text{SO}_4}^0 - (\Delta H_{\text{обр. SO}_2}^0 + \Delta H_{\text{обр. H}_2\text{O}}^0) = -911,2 - (-395,94 - 285,83) = -911,2 + 681,77 = -229,43 \text{ (кДж/моль)}.$$

б) Для эндотермических реакций  $\Delta H > 0$ .

Пример:  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$

$$\Delta H_{298} = (\Delta H_{\text{обр. CaO}}^0 + \Delta H_{\text{обр. CO}_2}^0) - \Delta H_{\text{обр. CaCO}_3}^0 = (-635,24 - 393,5) + 1206,9 = 178,16 \text{ (кДж/моль)}.$$

Энергетический эффект химического процесса возникает за счёт изменения в системе внутренней энергии  $U$  или энтальпии  $H$ .

Внутренняя энергия ( $U$ ) складывается из энергий движения молекул, их взаимодействия; колебательных движений атомов; внутренней энергии ядер и их взаимодействия и т.д.

Пусть какая-то система за счёт поглощения теплоты  $Q$  переходит из состояния 1 в состояние 2. В общем случае эта теплота расходуется на изменение внутренней энергии системы ( $\Delta U$ ) и на совершение работы против внешних сил ( $A$ ):

$$Q = \Delta U + A \text{ - закон сохранения энергии.}$$

Работа против внешних сил ( $A$ ) – в основном работа против внешнего давления.

При переходе из состояния 1 в состояние 2 при  $P = \text{const}$   $A = P(V_2 - V_1) = P \cdot \Delta V$ .

1. Изохорный процесс ( $V = \text{const}$ )

$$A = 0 \text{ и } Q = U_2 - U_1 = \Delta U.$$

Т.е. выделение или поглощение теплоты  $Q_V$  связано с изменением внутренней энергии.

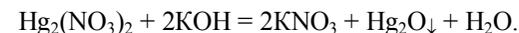
2. Изобарный процесс ( $P = \text{const}$ )

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$$

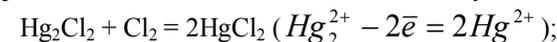
или

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

Введём обозначение  $U + PV \equiv H$ , тогда  $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ .



г) соли проявляют окислительно-восстановительную двойственность:



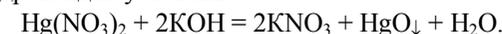
в-ль



о-ль

Hg<sup>2+</sup>: а) HgO – окись ртути, жёлтая, красная;

б) гидроксид неустойчив:



в) из солей часто используют: HgCl<sub>2</sub> – сулема; HgS – киноварь.

## ХРОМ

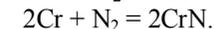
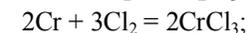
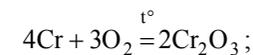


### Физические свойства

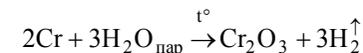
Один из самых твёрдых металлов; режет стекло. Плотность  $7,2 \text{ г/см}^3$ ;  $t_{\text{пл}}^{\circ} = 1890^{\circ}\text{C}$ .

### Химические свойства

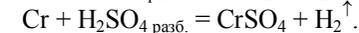
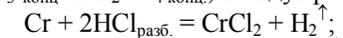
1. При обычной температуре устойчив, при повышенной взаимодействует со многими элементами:



2. Взаимодействует со сложными веществами



Поверхность металла обычно покрыта оксидной плёнкой, которая его «пассивирует» и поэтому при комнатной температуре хром не взаимодействует с  $\text{HNO}_3$  конц. и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  конц., но идут реакции



Полученные соли неустойчивы и переходят в  $\text{CrCl}_3$  и  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ .

3. В соединениях хром проявляет следующие степени окисления:

## ПОДГРУППА ЦИНКА

Таблица 7

Свойства элементов подгруппы цинка

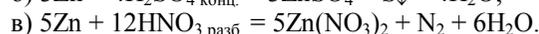
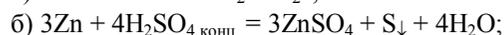
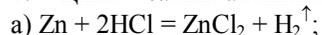
Элемент	Строение валентных орбиталей	Плотность (г/см <sup>3</sup> )	t° пл., С	Степени окисления	Координационные числа
Цинк <sub>30</sub> Zn	...3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	7,1	419	+2	4
Кадмий <sub>48</sub> Cd	...4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	8,7	321	+2	6
Ртуть <sub>80</sub> Hg	...5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	13,55	-39	+1	2
				+2	2, 4, 6

Химические свойства

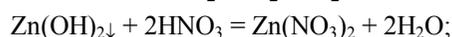
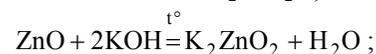
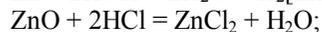
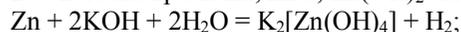
В ряду напряжений их местоположение связано с химической активностью: ...Zn...Cd...H, Cu, Hg...

Индивидуальные свойства цинка

1. Цинк – самый активный металл подгруппы

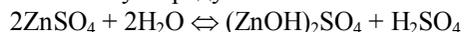


2. В то же время Zn, ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub> амфотерны:



3. Соли гидролизуются, например раствор «цинкового купороса»

ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O имеет кислую среду:

Индивидуальные свойства ртути

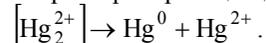
Из различных соединений ртути наиболее токсичны: ртуть металлическая Hg и соединения ртути (II).

Hg<sup>+</sup> (существует в виде иона Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>); соединения малоустойчивы.

а) Hg<sub>2</sub>O – закись ртути, чёрная;

б) Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – каломель; Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и др.

для многих соединений характерны реакции диспропорционирования:



в) гидроксид неустойчив:

Энтальпия (H) – энергия расширенной системы.

Т.к. большинство реакций протекает изобарно, то обычно энергетические эффекты реакций определяют по изменению величины энтальпии системы.

При экзотермических процессах теплота выделяется, следовательно, уменьшается энтальпия и внутренняя энергия, поэтому ΔH и ΔU < 0.

При эндотермических процессах теплота поглощается, следовательно, энтальпия и внутренняя энергия увеличивается, ΔH и ΔU > 0.

Т.о. энтальпия является мерой упорядоченности системы.

Энтальпийный фактор (ΔH) характеризует стремление системы к понижению потенциальной энергии.

Энтропия (S) – количественная мера беспорядка.

При переходе системы из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное энтропия возрастает (ΔS > 0).

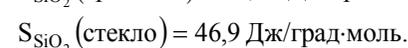
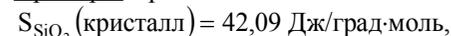
При переходе системы из менее упорядоченного состояния в более упорядоченное энтропия уменьшается (ΔS < 0).

Пример: рассмотрим превращения: кристалл → жидкость → газ.

В направлении → упорядоченность структурных единиц падает и энтропия возрастает.

Для химических реакций увеличение числа газообразных молекул ведёт к возрастанию энтропии.

Пример 2: сравним табличные величины



В кристаллах SiO<sub>2</sub> структура более упорядоченная, чем в аморфном стекле, и поэтому S кристалла < S стекла.

Энтропийный фактор (TΔS) характеризует стремление системы к возрастанию энтропии.

В химических процессах одновременно имеет место два явления, два противоположных фактора: *энтропийный* (стремление частиц разъединиться) и *энтальпийный* (стремление частиц объединиться в более сложные).

Энергия Гиббса или изобарно-изотермический потенциал (G) отражает этот суммарный процесс:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Характер изменения ΔG позволяет судить о термодинамической возможности процесса:

ΔG < 0 - процесс возможен;

ΔG > 0 - самопроизвольное течение процесса невозможно;

ΔG = 0 - имеет место химическое равновесие.

Величины изменения энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) при реакции зависят от температуры, от природы и концентраций взятых и получающихся веществ.

Принято сравнивать величины  $\Delta G$  при стандартных условиях:

давление = 1 атм (для газов);

концентрация = 1 моль в 1000 г растворителя (для растворов);

температура 298 К.

Стандартное состояние – состояние вещества, находящегося в стандартных условиях.

Стандартные величины – термодинамические величины, характеризующие вещество в его стандартном состоянии.

Стандартные величины и их изменения обозначают с индексом « $^0$ »:

$S^0$  – стандартная энтропия;

$\Delta H^0$  – стандартное изменение энтальпии;

$\Delta G^0$  – стандартное изменение энергии Гиббса.

$\Delta G^0$  и  $\Delta H^0$  – табличные величины. Если элемент образует несколько веществ, то берётся наиболее устойчивое из них (при данной температуре).

Для наиболее устойчивых простых веществ  $\Delta G_{\text{обр}}^0$  и  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  берут равными 0.

Закон Гесса для этих величин сохраняется:

1. Стандартное изменение энтальпии реакции ( $\Delta H^0$ ) равно сумме стандартных энтальпий продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ.
2. Стандартное изменение энергии Гиббса реакции ( $\Delta G^0$ ) равно сумме стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ.

Классическую термодинамику следует очень осторожно применять для анализа процессов жизни:

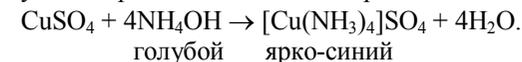
1. Она изучает изолированные и закрытые системы, а в живой природе таких систем нет.
2. Она не изучает механизмов никаких реакций, в том числе биохимических.
3. Т. к. состояние живых организмов определяется как неравновесное стационарное, то для их изучения необходима термодинамика необратимых процессов, которая в настоящее время интенсивно развивается.

*Вопросы для закрепления материала:*

1. Какое значение имеет  $K$  равновесия при 298 К, если энергия Гиббса = 0?
2. Почему при приближении абсолютной температуры к 0 энтропии веществ стремятся к 0?

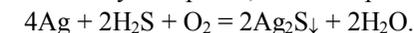
(CuOH) $_2$ CO $_3$  – малахит.

Хорошо вступают в реакции комплексообразования:



### Индивидуальные свойства серебра

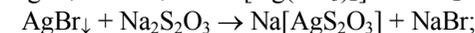
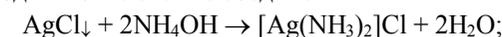
Малоактивно, но на воздухе чернеет, т.к. идёт реакция:



$\underline{\text{Ag}}^+$ : а)  $\text{Ag}_2\text{O}$  – чёрный;  $2\text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{t^0} 4\text{Ag} + \text{O}_2\uparrow$ ;

б)  $2\text{AgNO}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaNO}_3 + \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ ;

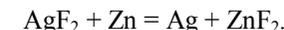
в) Большинство солей нерастворимы в воде, но растворяются, переходя в комплексные соединения



$\underline{\text{Ag}}^{2+}$ : Известны  $\text{AgO}$ ,  $\text{AgF}_2$ ; соединения неустойчивы.

$\underline{\text{Ag}}^{3+}$ :  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}[\text{AgF}_4]$ .

Все соединения – окислители и могут восстанавливаться до свободного серебра:

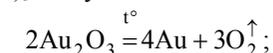


### Индивидуальные свойства золота

Золото – самое неактивное из металлов подгруппы, его соединения легко восстанавливаются до золота, которое существует в виде коллоида красного или розового цвета (т.н. «кассиев пурпур»).

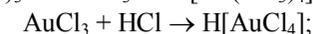
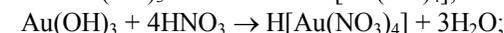
$\underline{\text{Au}}^+$ :  $\text{Au}_2\text{O}$ ,  $\text{AuCl}$ .

$\underline{\text{Au}}^{3+}$ : а)  $\text{Au}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Au}(\text{OH})_3$  – неустойчивы:

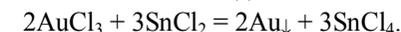


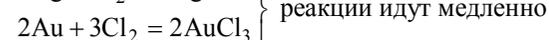
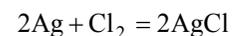
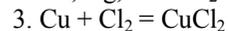
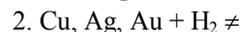
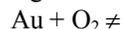
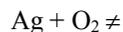
б)  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{AuBr}_3$  в воде растворимы;

в) соединения чаще встречаются в виде комплексных соединений

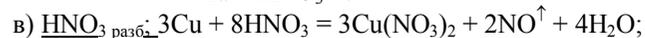
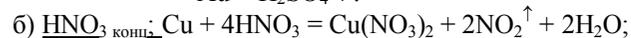
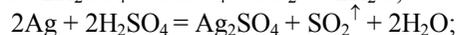


г) окислительные свойства соединений

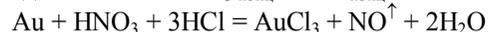




4. Взаимодействие с кислотами:



г) «царская водка» - смесь  $\text{HNO}_3$  конц и  $\text{HCl}$  конц.

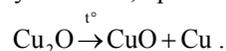


или



#### Индивидуальные свойства меди

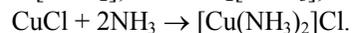
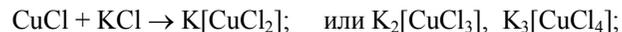
$\text{Cu}^+$ : а)  $\text{Cu}_2\text{O}$  – закись меди, неустойчива; красный порошок



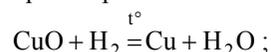
б) Соли тоже диспропорционируют:



в) Комплексные соединения растворимы лучше средних солей; образуются легко:

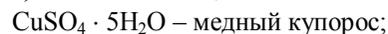


$\text{Cu}^{2+}$ : а)  $\text{CuO}$  – окись меди, чёрные кристаллы



б)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  – голубой осадок; амфотерность практически не проявляется;

в) соли устойчивы, сине-зелёного цвета

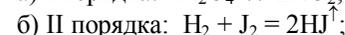


## ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ; ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

*Химическая кинетика* – учение о механизмах и скорости химических реакций.

*Механизм реакции* – путь превращения исходных веществ в продукты реакции. Классификация реакций по механизмам

### 1. По количеству частиц, участвующих в реакции

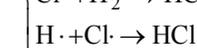
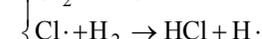
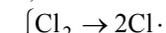


### 2. По природе реагирующих частиц.

а) Молекулярные (идут медленно):  $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$ ;

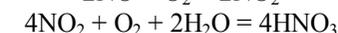
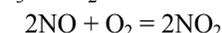
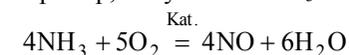
б) Ионные реакции (идут быстро):  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$ ;

в) Радикальные (идут, как правило, по цепным механизмам)

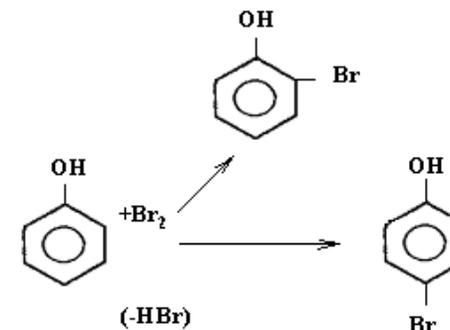


### 3. По типу.

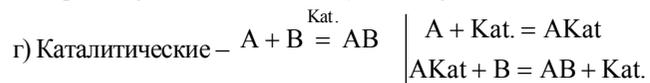
а) Последовательные – например, получение  $\text{HNO}_3$  из  $\text{NH}_3$ :



б) Параллельные – например, бромирование фенола:



в) Сопряженные – в системе одновременно идут 2 реакции, имеющие одно и то же промежуточное вещество (часто осуществляются в биологических процессах).



### Скорость химических реакций

Скорость реакции ( $v$ , моль/л·сек) - изменение концентрации вещества в единицу времени.

Пусть  $c_1$  – концентрация какого-либо вещества в момент времени  $\tau_1$ ;

$c_2$  - концентрация этого же вещества в момент времени  $\tau_2$ .

Тогда

$$v_{\text{cp}}(\bar{v}) = -\frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta \tau}$$

Так как  $v$  постоянно меняется, то обычно берут истинную скорость реакции (т.е. в данный момент времени):

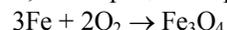
$$v_{\text{ист}} = v_{\text{мгн}} = \pm \frac{dc}{dt}$$

Скорость реакции зависит от разных факторов.

### I. Зависимость скорости реакции от природы реагирующих веществ

Пример:

Железо окисляется до окалина, этот процесс выражается уравнением



Условия протекания реакции могут быть различными:

а) окисление кислородом воздуха протекает со скоростью  $v_1$ ;

б) окисление чистым кислородом - со скоростью  $v_2$ ;

в) окисление озоном - со скоростью  $v_3$ .

В случае «в» окисление идет быстрее всего, и для данного примера можно записать ряд:  $v_3 > v_2 > v_1$ .

## ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА d- ЭЛЕМЕНТОВ

Это металлы побочных подгрупп больших периодов; валентные электроны находятся на s – орбиталях внешнего электронного уровня и d – орбиталях предвнешнего уровня. Для этого семейства характерны следующие признаки:

1. Большинство элементов в соединениях проявляют различные степени окисления (исключение - цинк).
2. Многие соединения имеют окраску.
3. Элементы характеризуются высокой комплексообразующей способностью.
4. Если элемент образует соединения, проявляя разные степени окисления, то это часто связано с их различными кислотно-основными свойствами:
  - а) минимальная с.о. – основные свойства ( $\text{Cr}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ );
  - б) промежуточная с.о. – амфотерные свойства ( $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+4}$ );
  - в) максимальная с.о. – кислотные свойства ( $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Fe}^{+6}$ ,  $\text{Mn}^{+7}$ ).
5. В зависимости от степени окисления соединения по-разному ведут себя в окислительно-восстановительных реакциях:
  - а) если у элемента минимальная с.о., то соединения – восстановители;
  - б) если у элемента промежуточная с.о., то соединения – редокс-амфолиты;
  - в) если у элемента максимальная с.о., то соединения – окислители.

### ПОДГРУППА МЕДИ

Физические свойства: все элементы электропроводны, пластичны, находят широкое применение в технике и медицине.

Таблица 6

Свойства элементов подгруппы меди

Элемент	Строение валентных орбиталей	Степени окисления	Плотность (г/см <sup>3</sup> )	t° пл, С
Медь <sub>29</sub> Cu	...3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	+1 <u>+2</u> +3	8,96	1083
Серебро <sub>47</sub> Ag	...4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	<u>+1</u> +2 +3	10,5	961
Золото <sub>79</sub> Au	...5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	+1 +2 <u>+3</u>	19,3	1064

### Химические свойства

Малоактивны, что соответствует их положению в ряду активности металлов: ...H, Cu, Hg, Ag, Au.



4.  $\text{Ca(OH)}_2$  – гашеная известь;  
 $\text{Ca(OH)}_2$ , раствор – известковая вода;  
 $\text{Ca(OH)}_2$ , осадок – известковое молоко.
5. Реакция открытия  $\text{CO}_2$ :  
 а) через известковую воду пропускают углекислый газ и выделяется осадок белого цвета:  

$$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O};$$
  
 б) при дальнейшем пропускании  $\text{CO}_2$  осадок растворяется, т.к. образуется растворимая кислая соль:  

$$\text{CaCO}_3\downarrow + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(HCO}_3)_2.$$
6. Жёсткость воды ( $\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) – совокупность свойств, обусловленная содержанием в воде ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ; её наличие приводит к ряду проблем:  
 а) на посуде и в паровых котлах образуется накипь;  
 б) стирка затруднена, т.к. плохо образуется пена;  
 в) пища утрачивает свой вкус.

*Вопросы для закрепления материала:*

1. Какой газ будет выделяться при взаимодействии перекиси водорода с перманганатом калия (в присутствии серной кислоты) – а) водород? б) кислород? в) двуокись серы?
2. Что получится при помещении металлического кальция в воду – а) мел? б) негашеная известь? в) известковое молоко?

## II. Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ

*Закон действующих масс* - основной закон химической кинетики: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

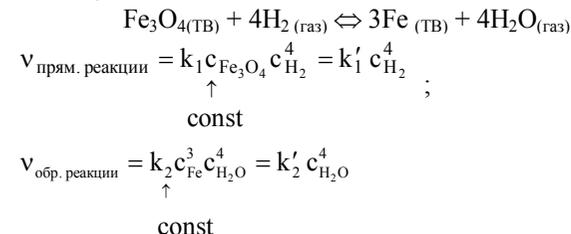
1) Рассмотрим процесс  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ . Чем больше столкновений между молекулами А и В, тем быстрее идет реакция. А столкновений тем больше, чем больше концентрации ( $\text{C}_\text{A}$  и  $\text{C}_\text{B}$ ).

Тогда  $v_{\text{прям. реакции}} = k_1 \text{C}_\text{A} \text{C}_\text{B}$  и  $v_{\text{обр. реакции}} = k_2 \text{C}_\text{C}$ , где  $k_1$  и  $k_2$  - коэффициенты пропорциональности или константы скорости прямой и обратной реакций ( $k_1 = v_{\text{прям. реакции}}$ , если  $\text{C}_\text{A} = \text{C}_\text{B} = 1$  моль/л;  $k_2 = v_{\text{обр. реакции}}$ , если  $\text{C}_\text{C} = 1$  моль/л).

2) Для более сложного процесса с участием коэффициентов типа  $n\text{A} + m\text{B} \rightleftharpoons p\text{C} + q\text{D}$ :

$$v_{\text{прям. реакции}} = k_1 \text{C}_\text{A}^n \text{C}_\text{B}^m; \quad v_{\text{обр. реакции}} = k_2 \text{C}_\text{C}^p \text{C}_\text{D}^q.$$

3). Если в реакции участвуют вещества в различном агрегатном состоянии, то в окончательном варианте учитывают только концентрации газообразных веществ (т.к. они несоизмеримо больше, чем концентрации жидких или твердых веществ):



## III. Влияние температуры на скорость реакции

Отражено в *правиле Вант-Гоффа*: при увеличении температуры на каждые 10 градусов скорость большинства реакций увеличивается в 2 - 4 раза:

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

где  $v_{t_1}$  - скорость реакции при температуре  $t_1$ ,  $v_{t_2}$  - скорость этой же реакции при температуре  $t_2$ ,  $\gamma$  - температурный коэффициент, принимает значения 2, 3, 4 (реже 5).

Пример:

Как изменится скорость реакции при повышении температуры с  $-10^{\circ}\text{C}$  до  $+20^{\circ}\text{C}$ , если температурный коэффициент = 3?

Решение:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \text{ откуда } \frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = 3^{\frac{20 - (-10)}{10}} = 3^3 = 27.$$

Ответ: скорость реакции возрастет в 27 раз.

#### IV. Влияние катализатора на скорость реакции

*Катализаторы* - вещества, изменяющие скорость реакции, но не входящие в состав конечных продуктов. Катализ бывает:

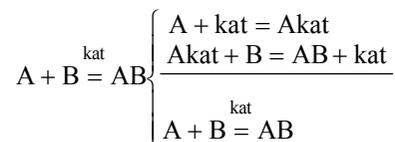
а) *положительный* - если катализатор увеличивает скорость реакции;

б) *отрицательный* - если катализатор уменьшает скорость реакции (катализаторы в этом случае называют «ингибиторы»).

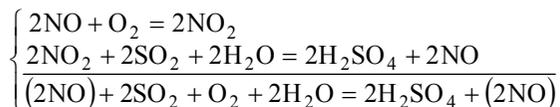
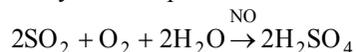
Химические реакции, протекающие в присутствии катализатора, называют «каталитические».

Если реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе, то катализ *гомогенный* (*гомо* - однородный), если в различных фазах - *гетерогенный* (*гетеро* - разнородный).

Механизм действия катализаторов - образование *промежуточных соединений*:

Пример:

Нитрозный способ получения серной кислоты:



Вещества, снижающие активность твердого катализатора, - каталитические яды (это соединения Hg, Pb, цианиды и др.).

*Энергия активации* ( $E_{\text{акт}}$ ) - та избыточная энергия, которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновения привели к образованию нового вещества. Такие молекулы называют «активные», с ростом температуры их число увеличивается и скорость реакции растёт.

земли

щелочи

Не все металлы этой подгруппы обладают высокой активностью:

Be – амфотерен; BeO, Be(OH)<sub>2</sub> – тоже амфолиты;  
Mg – переходный металл; Mg(OH)<sub>2</sub> – основание средней силы, малорастворимо; Ca – щелочной металл; Ca(OH)<sub>2</sub> – малорастворимое сильное основание;  
Sr – щелочной металл, Sr(OH)<sub>2</sub> – растворимое сильное основание;  
Ba – щелочной металл; Ba(OH)<sub>2</sub> – растворимое сильное основание;  
Ra – радиоактивен.

#### Химические свойства

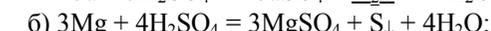
Для Ca, Sr и Ba характерны те же химические реакции, что и для щелочных металлов. Следует особо выделить реакции очень активных металлов, Mg и Be с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> конц. и HNO<sub>3</sub>.

1. Щелочные и щелочно-земельные металлы восстанавливают S<sup>+6</sup>

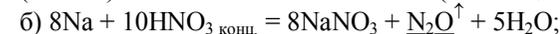
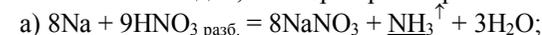
в реакции с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> конц. максимально;

Mg – в меньшей степени;

Be реагирует с кислотой как малоактивный металл:

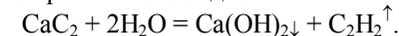


2. Реакции с HNO<sub>3</sub> идут с большим количеством вариантов, при этом чем активнее металл и разбавленнее кислота, тем сильнее восстанавливается HNO<sub>3</sub>. Могут идти несколько параллельных реакций; может также идти одновременно реакция взаимодействия металла с водой, в которой растворена кислота.

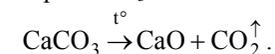


#### Некоторые соединения кальция

1. Карбид Ca легко разлагается водой:



2. Известняк, мел, мрамор: CaCO<sub>3</sub>

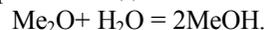


3. CaO – негашеная известь; реакция гашения:

## ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА S- МЕТАЛЛОВ.

**ЩЕЛОЧНЫЕ** – металлы 1 группы, главной подгруппы.

Электронное строение валентных орбиталей  $ns^1$ . Называются так потому, что водные растворы их оксидов – сильные основания («щёлочи»):



Li, Na, K, Rb, Cs, Fr(радиоактивен), сверху вниз по подгруппе металлические свойства растут.

### Физические свойства

Мягкие, лёгкие, серебристые, режутся ножом. Rb и Cs существуют в виде паст. Из-за высокой склонности к окислению их хранят под слоем керосина или вазелинового масла.

### Химические свойства -

очень активны.

1. Реакции с простыми веществами

- а)  $4Na + O_2 = 2Na_2O$  оксид;
- б)  $2Na + H_2 = 2NaH$  гидрид;
- в)  $2Na + F_2 = 2NaF$  фторид;
- г)  $6Na + N_2 = 2Na_3N$  нитрид;
- д)  $2Na + S = Na_2S$  сульфид;
- е)  $3Na + P = Na_3P$  фосфид;
- ж)  $4Na + Si = Na_4Si$  силицид.

2. Реакции со сложными веществами:

- а)  $2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2^{\uparrow}$ ;
- б)  $2Na + 2HCl = 2NaCl + H_2^{\uparrow}$ ;

в) Реакции с  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$  идут по-разному (см. взаимодействие кислот со щелочно-земельными металлами).

### Некоторые соединения Na и K

NaOH – едкий натр; каустическая сода;

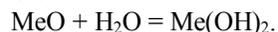
NaHCO<sub>3</sub> – питьевая сода;

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – техническая (кальцинированная) сода;

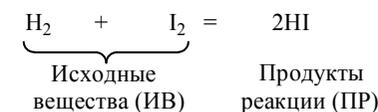
K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – поташ.

**ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫЕ** – металлы 2 группы главной подгруппы.

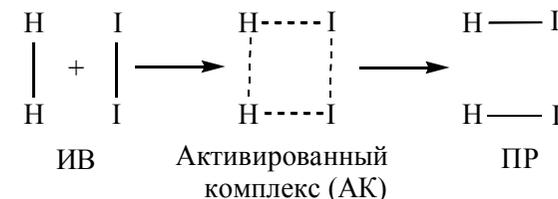
Электронное строение валентных орбиталей  $ns^2$ . Историческое название оксидов – «земли», при растворении в воде также получают щёлочи, отсюда и название «щелочно-земельные»



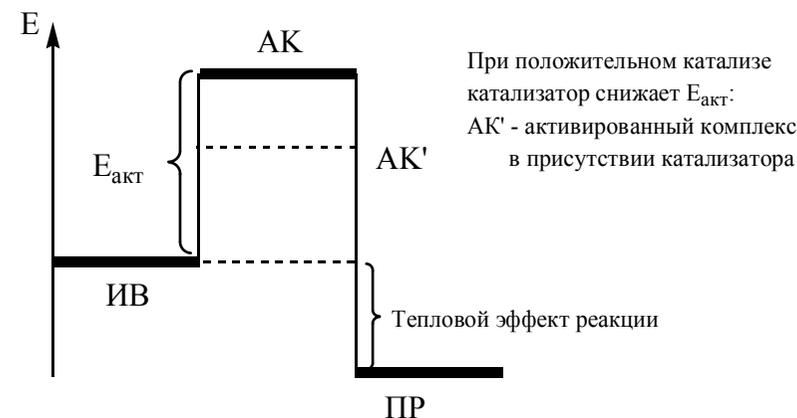
Пример:



Разрыв старых связей и образование новых схематично можно изобразить:



Энергетически продукты реакции(ПР) более выгодны, чем исходные вещества(ИВ):



### Энергетическая схема реакции

С. Аррениус вывел термодинамическое уравнение зависимости константы скорости от температуры с учётом энергии активации:

$$k = Ae^{-\frac{E_{\text{акт}}}{R \cdot T}},$$

где  $E_{\text{акт}}$  – константа;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – температура, град. К;



всего структурой, образованием водородных связей (см. темы: химическая связь, электролитическая диссоциация, комплексные соединения). Жидкая и твердая вода существует в виде ассоциатов  $(\text{H}_2\text{O})_x$ .

#### Химические свойства

- $\text{H}_2\text{O} + \text{Me} = \text{основание (или оксид)} + \text{H}_2$   
 $2\text{K} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{H}_2 \uparrow$ ;  
 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} \text{ZnO} + \text{H}_2 \uparrow$ .
- $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{HClO}$ .
- $\text{H}_2\text{O} + \text{основной оксид} = \text{основание}$   
 $\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} = \text{Ca(OH)}_2$ .
- $\text{H}_2\text{O} + \text{кислотный оксид} = \text{кислота}$   
 $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4$ ;  
 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ .
- образует аквакомплексы  
 $\text{CuSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4] \text{SO}_4$ .
- разлагает многие бинарные соединения  
 $\text{K}_3\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{KOH} + \text{NH}_3 \uparrow$ ;  
 $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{PH}_3 \uparrow$ ;  
 $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$ ;  
 $\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} = \text{LiOH} + \text{H}_2 \uparrow$ .
- практически не диссоциирует  
 $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \quad (K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14})$ .
- разлагает некоторые соли (гидролиз идет до конца)  
 $\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{SbOCl} \downarrow + 2\text{HCl}$ .
- перегретый водяной пар обладает особыми свойствами:
  - конверсия водяного газа  

$$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \underbrace{\text{CO} + \text{H}_2}_{\text{водяной газ}};$$

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{400^\circ\text{C, Kat}} \text{CO}_2 + \text{H}_2.$$
  - конверсия метана  

$$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{300^\circ\text{C, Ni}} \text{CO} + 4\text{H}_2 \uparrow.$$

- $K = 1 \quad (\Delta G = 0)$  – типично обратимая реакция, находится в состоянии равновесия;
- $K \ll 1 \quad (\Delta G > 0)$  – прямая реакция не идет, равновесие смещено в сторону обратной реакции.

Величина  $K$  зависит от природы веществ, температуры и не зависит от концентрации.

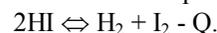
**Принцип Ле-Шателье:** если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, производится какое-либо внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону реакции, уменьшающей это воздействие.

Возможные воздействия:

- изменение концентрации за счет введения или выведения какого-либо вещества;
- одновременное изменение всех концентраций за счет изменения давления или объема;
- изменение температуры.

#### Пример:

Как сместится равновесие при изменении температуры для процесса:



Ответ: при нагревании извне равновесие сместится вправо, а при охлаждении – влево.

## УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ; ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

**Раствор** - гомогенная равновесная система переменного состава, образованная из двух или более компонентов (ингредиентов).

**Растворитель** - среда, в которой растворенные вещества равномерно распределены в виде молекул или ионов.

Растворы часто занимают промежуточное состояние между механической смесью и химическим соединением.

#### Различия между раствором и химическим соединением:

- состав раствора может варьироваться в очень широких пределах, а состав химического соединения неизменен;
- из раствора можно выделять отдельные компоненты, не разрушая его однородности (с химическим соединением это невозможно).

#### Различия между раствором и простой механической смесью:

- часто при растворении образуются сольваты или гидраты:



2. В воде растворим очень плохо (в 1 объёме воды растворяется 0,02 объёма водорода); но очень хорошо растворим в металлах (в 1 объёме палладия растворяется 900 объёмов водорода).

### Получение водорода

1. В лаборатории:  $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$

2. В промышленности:

а) конверсия водяного газа (при повышенной  $t^\circ$ ):



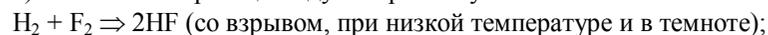
б) конверсия метана (при повышенной  $t^\circ$ ):  $CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$

3) В экспедиции (для радиозондов):  $LiH + H_2O = LiOH + H_2$

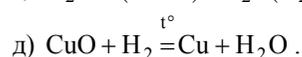
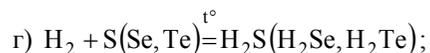
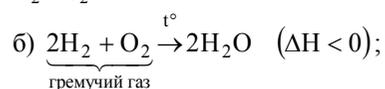
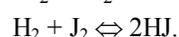
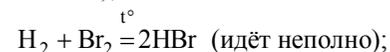
### Химические свойства

1. В большинстве реакций водород – *сильный восстановитель*, но  $H_2$  – не очень активен, а атомарный H более реакционноспособен ( $H_2 - 2e^- \rightarrow 2H^+$ )

а) с галогенами реакции идут по-разному



$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$  (реакция замещения, механизм свободно-радикальный);



2. Очень редко водород является *окислителем* ( $H_2 + 2e^- \rightarrow 2H$ )



### 3. По размеру частиц:

а) истинные растворы (растворенные вещества находятся в растворе в виде молекул или ионов);

признаки: (1) прозрачны;

(2) устойчивы при хранении;

(3) диаметр частиц  $< 1$  мкм.

б) коллоидные растворы (растворенные вещества в виде сложных агрегатов);

признаки: (1) при прохождении света через раствор специфично рассеивают его, образуя конус Тиндаля;

(2) при хранении разрушаются;

(3) диаметр частиц лежит в интервале 1 - 100 мкм

в) дисперсные системы (взвеси)

существуют в виде эмульсий или суспензий;

признаки: (1) непрозрачны;

(2) неустойчивы;

(3) диаметр частиц  $> 100$  мкм.

### 4. По количеству растворенных частиц:

а) насыщенные (устойчивы - имеет место равновесие между раствором и твердым веществом);  $\Delta G = 0.$

б) ненасыщенные;  $\Delta G < 0.$

в) пересыщенные.  $\Delta G > 0$ ; система неустойчива, при встряхивании из них образуются насыщенные растворы и выделяется избыток растворённого вещества.

### Растворимость газов

Этот процесс можно рассматривать:

1) либо как *механический процесс* (действие сил Ван-дер-Ваальса) – например при растворении в воде  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , инертных газов;

2) либо как *химическое взаимодействие*



Растворимость газов зависит от нескольких факторов:

1. От давления по закону Генри – масса газа, растворяющегося в данном объёме жидкости при постоянной температуре, прямо пропорциональна его парциальному давлению:

$$m_{\text{газа}} = k \cdot P,$$

где  $m$  – масса газа в растворе;

$k$  – константа пропорциональности;

$P$  – парциальное давление.

2. От температуры – чем выше температура, тем хуже растворяется газ.

3. От наличия в растворе других веществ по закону И.М. Сеченова (был выведен при подсчёте кислородной ёмкости крови) – на растворимость газов в жидкости влияют другие вещества:

$$\lg \frac{C_o^r}{C_S^r} = K_{\text{сеч}} \cdot C_S,$$

где  $C_o^r$  - растворимость газа в чистом растворителе;

$C_S^r$  - растворимость газа в растворе соли;

$C_S$  - концентрация соли в растворе;

$K_{\text{сеч}}$  - константа Сеченова, положительная величина.

Анализ формулы показывает, что всегда  $C_o^r > C_S^r$ .

### Растворимость жидких и твёрдых веществ

1. Как правило не зависит от давления, потому что при смешивании жидкостей объем меняется незначительно и может измениться только при давлении в несколько тысяч атмосфер;
2. Как правило это эндотермический процесс: при повышении температуры растворимость возрастает, так как энергия затрачивается на разрушение кристаллической решетки и равномерное распределение молекул (ионов) по всему объему раствора.
3. Если же при растворении выделяется теплота, то следовательно в растворе образуются *сольватные частицы* (если растворитель – вода, то частицы называют гидратными) и процесс будет экзотермическим.

*Электролиты* – вещества, расплавы и растворы которых содержат подвижные ионы и проводят электрический ток.

*Электролитическая диссоциация* - процесс распада электролитов на ионы под действием растворителя (происходит вследствие электростатического взаимодействия вещества с полярными молекулами растворителя).

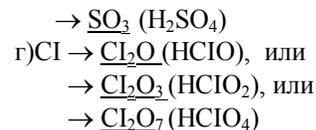
I. Теорию создал С. Аррениус, и он рассматривал диссоциацию как механический распад; ввел понятия «катион» и «анион».

II. Дополнил теорию И.А. Каблуков, доказав, что диссоциация - физико-химический процесс. Полярные молекулы растворителя способствуют лучшей диссоциации, т. к. окружают ионы в растворе, образуя довольно устойчивые частицы: «сольваты». Если растворитель -  $H_2O$ , то частицы называются «гидраты», и иногда при испарении растворов эти захваченные молекулы воды остаются в кристаллической решетке.

*Степень диссоциации* ( $\alpha$ ) - количественная мера способности вещества распадаться на ионы (экспериментально ее можно определить, например, исследуя электропроводность растворов):

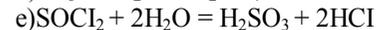
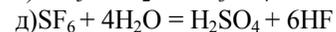
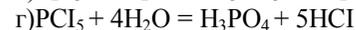
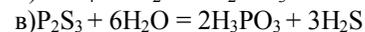
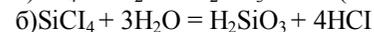
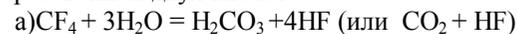
$$\alpha = \frac{\text{число распавшихся молекул}}{\text{общее число растворённых молекул}} \cdot 100\%,$$

$\alpha$  зависит от:



9) Отдельные неметаллы образуют смешанные соединения: NOCl, POCl<sub>3</sub>, SOCl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и др.

10) Галогениды и сульфиды разлагаются при повышенной  $t^\circ$  водой с образованием двух кислот:



## ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА S-ЭЛЕМЕНТОВ

ВОДОРОД («Рождающий воду» - Hydrogenium, лат)

$^1H$ ; строение электронной оболочки  $1s^1$ . Занимает 2 места в Периодической системе элементов благодаря наличию следующих свойств:

*Признаки элемента I группы*

(активного металла):

1). имеет 1 валентный электрон и является сильным восстановителем

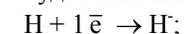


2). ион  $H^+$  существует в растворах (как и ионы щелочных металлов);

3). в твёрдом состоянии очень электропроводен.

*Признаки элемента 7 группы:*

1). до завершения электронного слоя (чтобы походить на He) не хватает  $1e^-$ , поэтому в некоторых реакциях будет окислителем



2). в связи с этим для него характерна большая энергия сродства к электрону;

3). при обычных условиях  $H_2$  – газ.

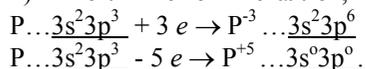
### Физические свойства

Газ без цвета, вкуса и запаха, самый лёгкий,  $t^\circ_{\text{пл}} = -252,6^\circ$ ,  $t^\circ_{\text{кип}} = -259,1^\circ C$  (ниже только у He).

Уникальные свойства:

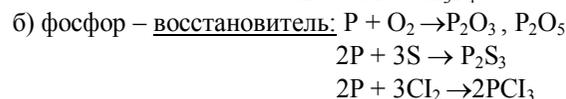
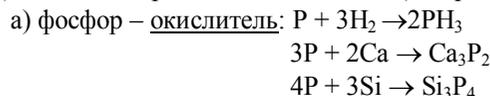
1. Очень теплопроводен; нагретое тело остывает в атмосфере водорода в 6 раз быстрее, чем в воздухе; это свойство роднит водород с металлами.

2) В отличие от металлов, могут и принимать электроны, и отдавать:

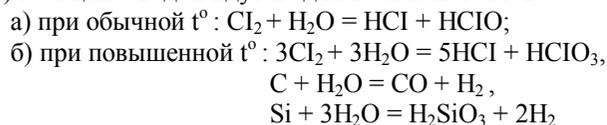


3) По способности принимать электроны (т.е. быть окислителем) построен ряд электроотрицательных элементов: F, O, Cl, N, и др.

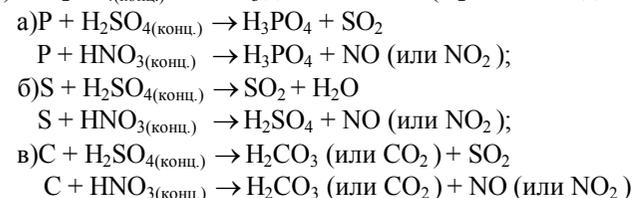
4) Реакции с простыми элементами (на примере фосфора):



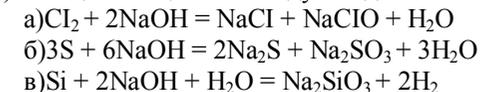
5) Реакции с водой идут не для всех неметаллов:



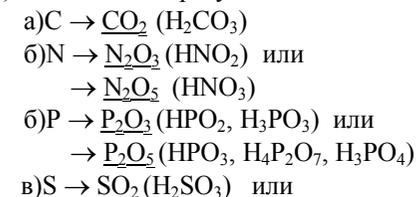
6) С  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) и  $\text{HNO}_3$  дают кислоты ( $\text{N}_2$  не взаимодействует):



7) Реакции со щелочами идут не для всех неметаллов и по-разному:



8) Неметаллы образуют кислотные оксиды:

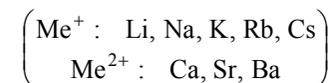


- а) природы растворителя (чем он полярнее, тем  $\alpha$  больше);  
 б) температуры (чем больше температура, тем  $\alpha$  больше);  
 в) концентрации (чем меньше С, тем больше  $\alpha$ );  
 г) от природы растворенных веществ.

По величине  $\alpha$  все вещества можно поделить на 3 группы.

1. *Сильные электролиты* ( $\alpha > 30\%$ ):

- а) минеральные кислоты  $\text{HCl}, \text{HBr}, \text{HI}, \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCNS}, \text{HClO}_4, \text{HMnO}_4$ ;  
 б) основания, образованные щелочными и щелочно-земельными металлами:

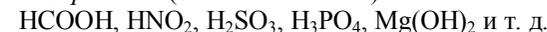


в) соли, помеченные в таблице растворимости буквой «р».

2. *Слабые электролиты* ( $\alpha < 1-3\%$ ):

- а) почти все органические кислоты;  
 б) минеральные кислоты  $\text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{SiO}_3, \text{HCN}, \text{H}_2\text{F}_2$  ;  
 в) основания, образованные остальными металлами;  $\text{NH}_4\text{OH}$ ;  
 г) соли, помеченные в таблице растворимости буквами «м» и «н»;  
 д)  $\text{H}_2\text{O}$

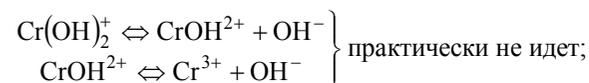
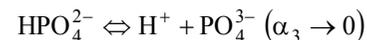
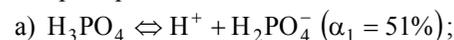
3. *Средние электролиты* ( $1 - 3\% < \alpha < 30\%$ ):



### Характер диссоциации

Если кислота имеет несколько атомов H, а основание - несколько групп OH, то возможна ступенчатая диссоциация. Для слабых кислот и оснований наиболее вероятна диссоциация по 1 ступени и потому высока вероятность нахождения в растворе кислых и основных ионов. Соли же, как правило, диссоциируют сразу, в одну ступень.

Например:



## КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ; ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ; ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

### Константа равновесия

Введена для количественной оценки слабого электролита, зависит от:

- природы растворителя;
- природы растворённого вещества;
- температуры.

1. Для слабых кислот её называют  $K$  кислоты ( $K_A$  или  $K_a$ ).

В случае ступенчатой диссоциации кислот она рассчитывается для каждой ступени.

Пример:

I ст.  $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]} = 9 \cdot 10^{-8}$$

II ст.  $HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,3 \cdot 10^{-13}$$

суммарный процесс:  $H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$

$$K = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]}$$

Для слабых и средних кислот:

а)  $K_1$  всегда максимальна ( $K_1 > K_2 > K_3$ );

б)  $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots$ ;

в)  $pH = \frac{1}{2} pK_{к-ты} - \frac{1}{2} \lg C_{к-ты}$ , ( $pK_{к-ты} = -\lg K_{к-ты}$ ),

т.е. среда раствора кислоты зависит от  $K_{к-ты}$ .

2. Для слабого основания также учитывают его ступенчатую диссоциацию и количественно оценивают через  $K$  основания ( $K_B$  или  $K_b$ ).

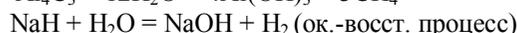
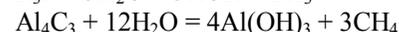
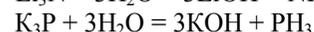
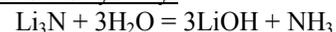
Пример:

I ст.  $Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al(OH)_2^+ + OH^-$

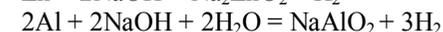
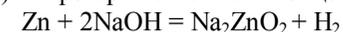
$$K_1 = \frac{[OH^-] \cdot [Al(OH)_2^+]}{[Al(OH)_3]}$$

II ст.  $Al(OH)_2^+ \rightleftharpoons AlOH^{2+} + OH^-$

5) Некоторые бинарные соединения металлов разлагаются водой по основному типу:



6) Амфотерные металлы со щелочами образуют неуст. соли:



7) Природа гидроксидов:

а) металлы I-а группы – образуют щелочи;

б) металлы II-а группы (кроме Mg, Be) образуют: либо малорастворимое, но сильное основание  $Ca(OH)_2$ , либо хорошо растворимые щелочи  $Sr(OH)_2$ ,  $Ba(OH)_2$ ;

в) металлы побочных подгрупп  $Cr^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$  дают малоустойчивые гидроксиды основного характера, которые при стоянии окисляются:  $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$ ;

г)  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Mn^{+4}$ ,  $Sn^{+4}$ ,  $Pb^{+4}$  дают амфотерные основания, которые при нагревании могут образовать оксиды:  $2Cr(OH)_3 \rightarrow Cr_2O_3 + 3H_2O$ ;  $Pb(OH)_4 \rightarrow PbO_2 + 2H_2O$

д) для  $(Hg_2)^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^+$  гидроксиды не существуют, выпадают сразу оксиды:  $2AgNO_3 + 2KOH = 2KNO_3 + Ag_2O + H_2O$ .

е) гидроксиды d-элементов в максимальной степени окисления ( $Cr^{+6}$ ,  $Fe^{+6}$ ,  $Mn^{+7}$ ) имеют кислотный характер, малоустойчивы; соли соответствующих кислот более устойчивы, сильные окислители.

### ОБЩИЕ СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ

(P-элементы, находятся в 3-8 группах, главных подгруппах).

Электронное строение валентных орбиталей  $ns^2np^6$ .

1) Могут существовать в различных агрегатных состояниях:

а) твердые – B, C, Si, P, S, Se, I;

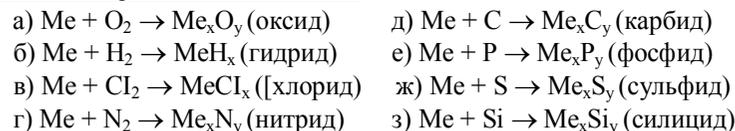
б) жидкие – Br;

в) газы – H, O, F, Cl, N, инертные газы.

## ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

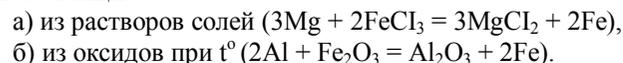
### ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

#### 1. Реакции с простыми веществами:

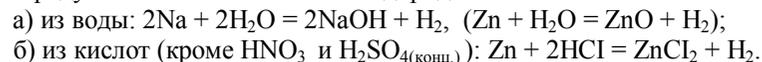


#### II. Реакции со сложными веществами

1) Ряд активности металлов: **Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Au**; в соответствии с положением более активные металлы вытесняют правее стоящие:



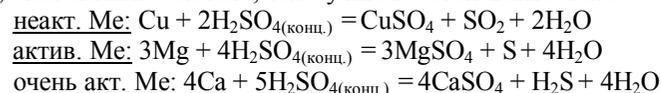
2) По ряду активности вытесняют водород:



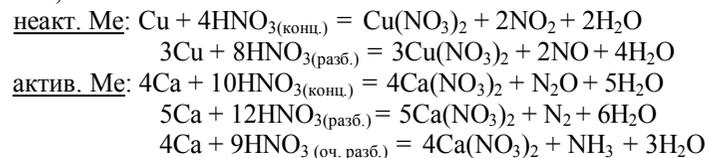
3) Реакции с  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ :

а) при обычной  $t^\circ$  пассивируются металлы Al, Zn, Cr, Fe, превращаясь в оксидную пленку, а Pb - в  $\text{PbSO}_4$ ;

б) при нагревании реагирует практически со всеми металлами (кроме Au и Pt); чем активнее металл, тем лучше восстанавливается  $\text{S}^{+6}$ :



4)  $\text{HNO}_3$  при обычной  $t^\circ$  пассивирует те же металлы, что и  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к.})}$ , но при нагревании реакции идут, причем чем активнее металл и разбавленнее кислота, тем сильнее восстанавливается  $\text{N}^{+5}$ :



$$K_2 = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{Al}(\text{OH})^{2+}]}{[\text{Al}(\text{OH})_2^+]}$$

III ст.  $\text{AlOH}^{2+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$

$$K_3 = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{Al}^{3+}]}{[\text{AlOH}^{2+}]}$$

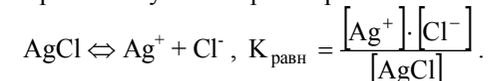
Для слабых и средних оснований:

а)  $K_1 > K_2 > K_3$

$$\text{б) } \text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн-я}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн-я}}, \quad (\text{p}K_{\text{осн-я}} = -\lg K_{\text{осн-я}}).$$

### Произведение растворимости (ПР)

Для насыщенных растворов солей имеет место равновесие между ионами, перешедшими в раствор и молекулами нерастворившейся соли



Т.к. для малорастворимых солей  $[\text{соли}] = \text{const}$  (т.е.  $[\text{AgCl}] = \text{const}$ ), то  $K_{\text{равн}} [\text{AgCl}] = K' = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ , т.е. в насыщенном растворе соли произведение концентраций ионов, находящихся в растворе, есть величина постоянная и называется «произведение растворимости» (ПР). Эта величина табличная, при расчётах следует учитывать, что размерность концентраций ионов солей - моль/л.

Для более сложных случаев учитывают индексы, имеющиеся в молекуле. Например:  $\text{HgJ}_2 \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\text{J}^-$

$$\text{ПР}_{\text{HgJ}_2} = [\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{J}^-]^2$$

Для солей одинакового стехиометрического состава чем меньше величина ПР, тем менее растворима соль.

Если при действии какого-либо растворителя возможно выпадение из раствора нескольких осадков солей с однотипными химическими формулами, то они выпадают по правилу ПР: вначале выпадут в осадок менее растворимые соли, а затем более растворимые.

Пример: в растворе имеются соли NaCl, NaBr, NaJ; в качестве осадителя туда добавили раствор  $\text{AgNO}_3$ . Последовательность выпадения осадков оцениваем по значению ПР:

ПР для  $\text{AgCl} = 1,7 \cdot 10^{-10}$ ; для  $\text{AgBr} = 3,3 \cdot 10^{-13}$ ; для  $\text{AgJ} = 8,5 \cdot 10^{-17}$ . Вначале выпадает в осадок AgJ, затем AgBr и последним AgCl.

### Растворимость (Р)

Р – способность вещества растворяться в том или ином растворителе при данной температуре. Мерой растворимости вещества является концентрация его насыщенного раствора. Размерность может быть различной: г/л, моль/л, г/дм<sup>3</sup>, моль/дм<sup>3</sup>, г/см<sup>3</sup>, г/100 г Н<sub>2</sub>О.

#### Связь между Р и ПР

1. Для электролита с ионами одинаковой зарядности типа АВ (АВ ⇌ А + В)

$$ПР = [А] \cdot [В].$$

В растворе над осадком концентрацию молекул вещества можно принять равной концентрации образующихся из них ионов: [АВ] = [А] = [В]. В то же время концентрация молекул вещества АВ над осадком равна растворимости осадка Р<sub>АВ</sub>:

$$[АВ] = Р_{АВ}$$

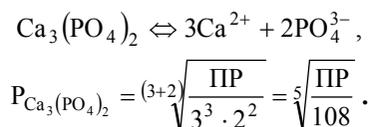
Тогда ПР<sub>АВ</sub> = [А] · [В] = Р<sub>АВ</sub> · Р<sub>АВ</sub>. Отсюда выводим  $Р_{АВ} = \sqrt{ПР_{АВ}}$

2. Для электролита, состоящего из ионов разной зарядности: А<sub>м</sub>В<sub>п</sub> ⇌ mА + nВ. Т.к. концентрация молекул этого вещества над его осадком равна растворимости вещества Р<sub>А<sub>м</sub>В<sub>п</sub></sub>, то [А] = m · Р<sub>А<sub>м</sub>В<sub>п</sub></sub> и [В] = n · Р<sub>А<sub>м</sub>В<sub>п</sub></sub>.

$$\text{Тогда } ПР = [А]^m \cdot [В]^n = [m \cdot Р_{А_m B_n}]^m \cdot [n \cdot Р_{А_m B_n}]^n = m^m \cdot n^n \cdot Р_{А_m B_n}^{(m+n)},$$

$$\text{отсюда: } Р_{А_m B_n} = \sqrt[m+n]{\frac{ПР}{m^m \cdot n^n}}.$$

Пример:



### Диссоциация воды. Водородный показатель (рН)

Водородный показатель рН служит для количественного определения среды растворов. Его выводят, учитывая характер диссоциации чистой воды:



При температуре 22°C в чистой воде [H<sup>+</sup>] = [OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-7</sup> моль/л.

Отсюда K<sub>Н<sub>2</sub>О</sub> = K<sub>дис</sub> · [Н<sub>2</sub>О] = [Н<sup>+</sup>] · [ОН<sup>-</sup>] = 10<sup>-14</sup> моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>.

а) *жесткие основания(ж.о.)* – лиганды: F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Н<sub>2</sub>О, ОН<sup>-</sup> и соединения R<sub>3</sub>N, NH<sub>3</sub>; поляризуются слабо;

б) *мягкие основания (м.о.)*– лиганды объёмные, хорошо поляризуются: S<sup>2-</sup>, HS<sup>-</sup>, RSH, SCN<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CN<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>.

3) Наиболее прочные соединения образуются между:

а) жесткими кислотами и жесткими основаниями;

б) мягкими кислотами и мягкими основаниями.



ж.к.м.о. м.к.ж.о. ж.к.ж.о. м.к.м.о.

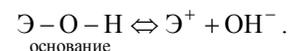
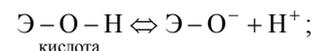
Становится понятно, почему реакция протекает в прямом направлении.

4) Однако эта теория имеет ограниченное применение, т.к. затруднена количественная оценка силы кислот и оснований. Если располагать основания по их силе в отношении одной кислоты, то получится один ряд, а если располагать эти же основания по отношению к другой кислоте, то получится другой ряд.

5)

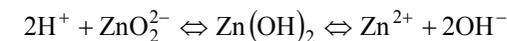
#### Электролитическая диссоциация гидроксидов; амфотерность.

Характер диссоциации зависит от природы и полярности связей:



Если прочность связи О – Н и Э – О примерно равны, то гидроксид ЭОН может диссоциировать как по типу кислоты, так и по типу основания и будет называться *амфотерным*.

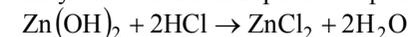
Пример: Рассмотрим равновесное состояние для свежевыпавшего осадка Zn(OH)<sub>2</sub> :



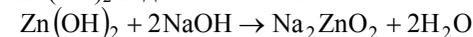
↓↑



а) при добавлении кислоты равновесие по принципу Ле-Шателье сместится вправо (реализуется основной вариант амфолита)

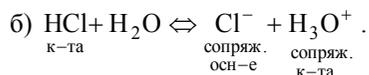
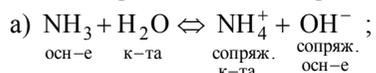


б) при добавлении щёлочи равновесие по принципу Ле-Шателье смещается влево и Zn(OH)<sub>2</sub> ведёт себя как кислота



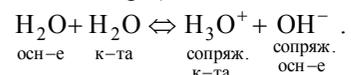
### Природа воды

H<sub>2</sub>O – амфолит по этой теории, т.к. может отдавать и присоединять протоны:



(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> - оксоний-ион).

При изучении поведения молекул чистой воды (например при выводе величины рН) можно записать H<sub>2</sub>O ⇌ H<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>, а можно записать иначе:

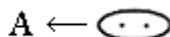


$$K_{\text{автоионизации}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}.$$

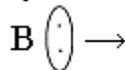
Экспериментально установили, что в чистой воде при температуре 25°C соблюдается равенство: [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = [OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-7</sup> моль/л.

**20 в. Г. Льюис** предлагает ещё одну теорию кислот и оснований.

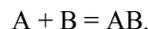
*Кислота* – это акцептор электронной пары



*Основание* – донор электронной пары



Реакция нейтрализации будет выглядеть:



По этой теории:

1) расширяется круг привычных кислот; к ним также будут относиться ионы металлов (Me<sup>X+</sup>); соединения бора (BCl<sub>3</sub>):

а) *жёсткие кислоты* (ж.к.) – это ионы щелочных, щелочно-земельных металлов и металлов с большим зарядом и маленьким радиусом (Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>);

б) *мягкие кислоты* (м.к.) – тяжёлые ионы металлов с большим радиусом и малым зарядом (Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>).

2) Расширяется круг оснований; к ним относятся практически все лиганды и различные молекулы (NH<sub>3</sub> или их производные):

Равенство [H<sup>+</sup>] · [OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-14</sup> моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup> справедливо не только для чистой воды, но также для растворов кислот, оснований и солей и не соблюдается в концентрированных кислотах и щелочах.

Понятие рН удобно в написании и произношении: величину находят по формуле

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Отсюда [H<sup>+</sup>] = 10<sup>-рН</sup>.

Реже пользуются гидроксильным показателем: рОН = -lg[OH<sup>-</sup>]. Оба показателя связаны друг с другом равенством: рН + рОН = 14.



Для биологических жидкостей значения рН очень важны, и их отклонение от нормы говорит врачу о характере патологии (табл.4)

Таблица 4

Значение рН биологических систем

Жидкости и ткани организма	рН (норма)
Сыворотка крови	7,35 - 7,45
Спинномозговая жидкость	7,35 - 7,45
Желчь в протоках	7,4 - 7,45
Желчь в пузыре	5,4 - 6,9
Слезы	7,4
Содержимое тонкого кишечника	7,6 - 8,0
Слюна	6,35 - 6,85
Желудочный сок	0,9 - 1,5
Кожа	6,2 - 7,5
Моча	4,8 - 7,5
Фекалии	7,0 - 7,5

Пример 1:

Определить pH раствора HCl (диссоциацию считать полной), у которого

$$C = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Решение:

$$[H^+] = [HCl] = 10^{-2} \text{ моль/л,}$$

отсюда

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-2} = 2.$$

Пример 2:

Определить pH и pOH раствора KOH, если  $C = 0,1$  моль/л.

Решение:

$$[OH^-] = [KOH] = 10^{-1} \text{ моль/л,}$$

отсюда

$$pOH = -\lg 10^{-1} = -(-1) = 1, \quad pH = 14 - pOH = 14 - 1 = 13.$$

Определение среды раствора

Для определения среды раствора, как правило, используют кислотно-основные индикаторы Оствальда: они представляют собой сложные органические кислоты или основания, у которых молекулы имеют одну окраску, а ионы - другую окраску и при добавлении индикаторов к исследуемому раствору, в соответствии с принципом Ле-Шателье, происходит смещение равновесия и раствор окрашивается в определенный цвет (табл.5).

Таблица 5

Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Кислотная среда	Нейтральная среда	Щелочная среда
Лакмус	Красный (pH < 5)	Фиолетовый (pH: 5-8)	Синий (pH > 8)
Метилоранж	Розовый (pH < 3,1)	Оранжевый (pH: 3,1-4,4)	Желтый (pH > 4,4)
Фенолфталеин	Бесцветный (pH < 8)	Бесцветный (pH: 8-10)	Малиновый (pH > 10)

С помощью универсальной лакмусовой бумаги можно измерять pH растворов с точностью до половины единицы ( $pH = X \pm 0,5$ ). Современные приборы pH-метры измеряют значения pH до 0,001 единицы ( $pH = X \pm 0,001$ )

**Закон разбавления Оствальда**

Этот закон объединяет количественные характеристики  $\alpha$  и  $K_{равн.}$ .

**ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ**

**18 в. А. Лавуазье** даёт следующее определение кислотам: «кислоты – это соединения, которые содержат кислород»; имел в виду открытые тогда  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ . Но более позднее открытие кислоты с формулой HCl поставило учёных в тупик.

**19 в. С. Аррениус** создаёт теорию электролитической диссоциации, в соответствии с которой:

- а) *кислоты* – соединения, которые при диссоциации образуют ионы  $H^+$ ;
- б) *основания* – соединения, которые при диссоциации образуют ионы  $OH^-$ ;
- в) *амфолиты* – вещества, которые в водных растворах могут высвобождать как  $H^+$ , так и  $OH^-$ .

Но со временем возникли вопросы, на которые не могла ответить эта теория:

- 1) Как объяснить основные свойства  $NH_3$ ;  $R-NH_2$ ;  $R_1-NH-R_2$ ;  

$$R_1-N-R_2$$

$$|$$

$$R_3$$
 (ведь амины – это очень большой класс органических оснований).
- 2) Как определить, кислотой или основанием будет полученное новое соединение?

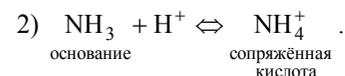
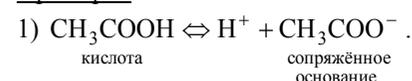
Появились индикаторы.

**20 в. Протолитическая теория И. Бренстеда и Т. Лоури** предлагает следующие определения:

*Кислоты* – доноры протонов ( $H^+$ ):



*Основания* – акцепторы протонов:

Примеры:

Т.е. по этой теории расширяется привычный круг кислот и оснований: ими также могут быть заряженные ионы.

Появились понятия «сопряжённая кислота» и «сопряжённое основание».

прямопропорционально его моляльной концентрации:

$$\Delta t_{зам} = K \cdot B, \quad \text{где } K - \text{криоскопическая константа, табличная величина} \\ (K_{H_2O} = 1,86 \text{ град/моль/кг } H_2O).$$

Пример: При какой температуре закипит 50%-ный раствор сахарозы в воде?

$$M_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 342 \text{ г/моль.}$$

50% раствор: на 1000 г  $H_2O$  приходится 1000 г сахарозы;

$$\text{в молях: } n_{сах} = \frac{m}{M} = \frac{1000 \text{ г}}{342 \text{ г/моль}} = 2,92 \text{ моль.}$$

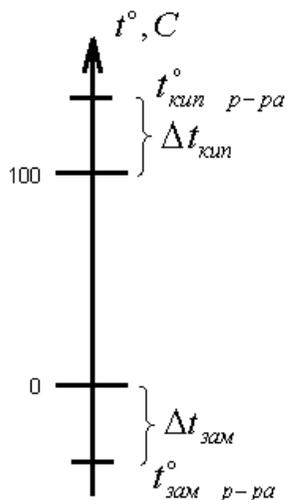
$B = 2,92$  моль/кг р-ля.

$$\Delta t_{кип} = E \cdot B = 0,52 \frac{\text{град}}{\text{моль / кг}} \cdot 2,92 \text{ моль / кг} = 1,52 \text{ град.}$$

$$t_{кип}^{\circ} = t_{кип, р-ля}^{\circ} + \Delta t_{кип} = 100 + 1,52 = 101,52^{\circ}C.$$

$$T_{кип} = 273 + 100 + 1,52 = 374,52 \text{ град К.}$$

Для водных растворов изменение температур кипения и замерзания по сравнению с чистой  $H_2O$  можно отобразить так:



Пусть для какого-то слабого электролита его частичная диссоциация запишется в виде



$[AB]$  исходная =  $C$ , тогда перед растворением вещества  $[A] = [B] = 0$ .

После установления равновесия в растворе концентрации станут следующими. Берём величину степени диссоциации не в %, а в долях и тогда доля распавшихся на ионы молекул будет  $\alpha$ , а доля оставшихся целых молекул будет  $(1 - \alpha)$ , т.е.  $[AB]$  оставшихся =  $C \cdot (1 - \alpha)$ , тогда как  $[A] = [B] = \alpha \cdot C$ .

$$K_{равн} = \frac{[A] \cdot [B]}{[AB]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1 - \alpha)} = \frac{C \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Для очень слабых электролитов  $\alpha \ll 1$ , тогда условно приравняем  $(1 - \alpha) \approx 1$ , отсюда  $K_{равн.} = C \cdot \alpha^2$  и следовательно

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{равн}}{C}}.$$

Из закона следует, что степень диссоциации вещества  $\alpha$  будет возрастать при уменьшении  $C$ , т.е. при разбавлении раствора.

Для растворов сильных электролитов говорят о «кажущейся степени диссоциации». Каждый ион окружён ионной атмосферой из ионов противоположного заряда. Вместо понятия «концентрация» используют понятие «активность иона» ( $a$ ) — это та условная концентрация, соответственно которой ион действует в химических реакциях.

$$a = f \cdot c,$$

где  $f$  — коэффициент активности.

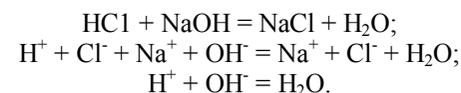
Если  $f \rightarrow 1$ , то  $a \rightarrow c$  и этот факт говорит о слабом межйонном взаимодействии. Эффект имеет место в очень разбавленных растворах сильных электролитов.

## ИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ; АМФОТЕРНОСТЬ; ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

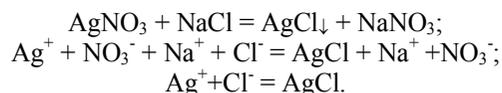
### Ионные уравнения

При их записи сильные электролиты пишут в виде ионов, а средние и слабые — в виде молекул. Краткие ионные уравнения дают хорошее представление о химизме реакции.

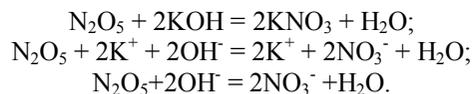
Пример 1:



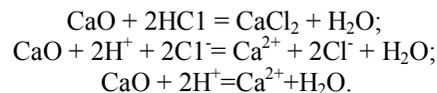
Пример 2:



Пример 3:



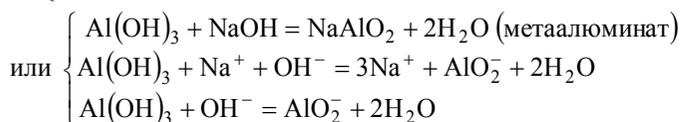
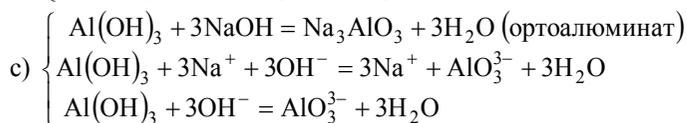
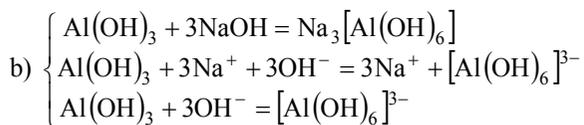
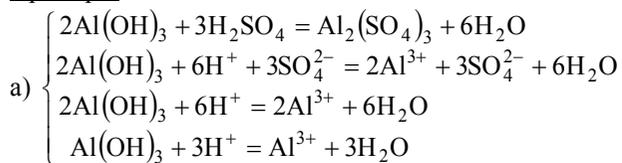
Пример 4:



### Амфотерность соединений

Амфотерные оксиды и основания проявляют кислотно-основную двойственность: не взаимодействуют с водой, но образуют соли как с сильными кислотами, так и со щелочами. Причем если в реакциях сплавления со щелочными оксидами, щелочами и карбонатами образуются средние соли, то в избытке растворов щелочей получается смесь солей: в основном гидроксокомплексы, но также и средние соли (мета- и орто-).

Пример 1:



$$\alpha = \frac{i-1}{n-1},$$

где  $n$  – число ионов, на которые распадаются молекулы соли. Для таких растворов

$$P_{\text{осм. Па}} = 1000 \cdot i \cdot c \cdot R \cdot T.$$

### Понижение давления насыщенных паров растворителя

Над любым растворителем в воздухе всегда находится какое-то количество газообразных молекул этого же растворителя. Чем выше температура, тем больше молекул растворителя в газообразном состоянии будет над раствором и соответственно давление паров растворителя ( $P^\circ$ ) будет больше.

Если при этой же температуре измерить давление насыщенного пара растворителя уже над раствором какого-либо вещества ( $P$ ), то оно будет меньше. И всегда  $P^\circ > P$  для любого растворителя.

$\Delta P = (P^\circ - P)$  – абсолютное понижение давления пара растворителя.

$\frac{\Delta P}{P} = \frac{(P^\circ - P)}{P}$  – относительное понижение давления пара растворителя.

**Закон Рауля:** относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворённого вещества:

$$\frac{P^\circ - P}{P} = N_{x_2}, \quad \text{где } N_{x_2} = \frac{n_{x_2}}{n_{x_1} + n_{x_2}};$$

$n$  – число моль ( $x_1$  – растворитель;  $x_2$  – растворённое вещество).

**Следствие 1:** повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем прямопропорционально его молярной концентрации ( $B$ ).

$\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot B$ , где  $E$  – эбулиоскопическая константа, величина табличная (различна у разных растворителей). Она показывает, на сколько градусов повысится температура кипения раствора с  $B = 1$  моль/кг растворителя.

( $E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52$  град/моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ).

$B = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} \left( \frac{\text{моль}}{\text{кг}} \right)$  – молярная концентрация.

**Следствие 2:** понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V},$$

то тогда

$$P_{\text{осм. Па}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{в-ва}} \cdot R \cdot T}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}} \quad \text{или} \quad P_{\text{осм. кПа}} = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot R \cdot T}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}}.$$

Этот закон выполняется для растворов неэлектролитов малых концентраций.

**Пример:** Найти молекулярную массу неэлектролита, если в 5 л раствора содержится 2,5 г вещества при температуре 20°C и  $P_{\text{осм.}} = 2,3 \cdot 10^4$  Па.

$$P_{\text{осм.}} = \frac{1000 \cdot m \cdot R \cdot T}{M \cdot V_{\text{р-ра}}}; \quad T = 273 + t^\circ = 293 \text{ К.}$$

$$M_{\text{в-ва}} = \frac{1000 \cdot m \cdot R \cdot T}{P_{\text{осм.}} \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{1000 \cdot 2,5 \cdot 8,314 \cdot 293}{23000 \cdot 5} = 53 \text{ (г/моль)}.$$

*Изотонические растворы* – растворы с одинаковым осмотическим давлением:

- а) природные – кровь, лимфа, морская вода;  
 б) искусственные – физиологический раствор (0,9% NaCl), раствор глюкозы (5%).

*Гипертонические растворы* – растворы с высоким  $P_{\text{осм.}}$  (10% NaCl).

*Гипотонические растворы* – растворы с низким  $P_{\text{осм.}}$ .

*Тургор* – осмотическое давление клеточного содержимого. Оно уравновешено эластичным напряжением клеточных стенок:  $P_{\text{осм.}}$  внутри клетки больше  $P_{\text{осм.}}$  во внеклеточной жидкости.

*Плазмолиз* – явление, связанное с погружением клетки в гипертонический раствор: клетка сморщивается, т.к. вода выходит из клетки.

*Деплазмолиз* – клетка в гипотоническом растворе: она разбухает, т.к. молекулы воды через мембрану идут внутрь клетки.

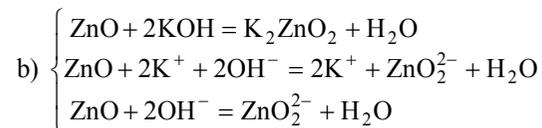
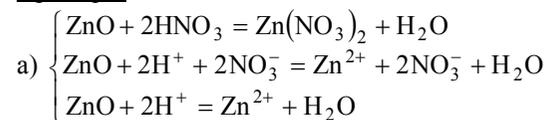
**Пример:** Осмотическое давление крови в норме 7,4 – 7,8 атмосферы ( $C \approx 0,3$  моль/л). Снижение концентрации веществ в плазме крови ведёт к понижению  $P_{\text{осм.}}$  до 3,6 – 4 атм, что в свою очередь приводит к гемолизу. Полный гемолиз наступает при  $P_{\text{осм.}} = 3$  атм: клетки начинают лопаться.

### Изотонический коэффициент (i)

- его вводят, когда изучают  $P_{\text{осм.}}$  для растворов сильных электролитов, он учитывает распад электролита на ионы при растворении с учётом его степени диссоциации. Находят экспериментально:

- а) для соли типа NaCl  $i = 1 + \alpha$  (т.е.  $i \rightarrow 2$ );  
 б) для соли типа  $\text{CaCl}_2$   $i = 2 + \alpha$  (т.е.  $i \rightarrow 3$ );

**Пример 2:**



или  $\text{ZnO} + 2\text{KOH} \xrightarrow{\text{сплавление}} \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (в ионном виде писать не корректно).

### Гидролиз солей

*Гидролиз солей* – взаимодействие ионов соли с молекулами воды, которое приводит к образованию слабого электролита и может изменить pH среды.

«Гидролиз» означает «разложение водой» и химизм этого процесса понятен при записи его в ионном виде.

*Степень гидролиза (h)* – количественная мера гидролиза солей:

$$h = \frac{\text{число прогидролизированных молекул}}{\text{общее число растворённых молекул}} \cdot 100\%.$$

h зависит от:

- а) температуры (чем выше температура, тем h больше);  
 б) концентрации (при разбавлении раствора h возрастает);  
 в) от природы соли (чем слабее электролит, который соответствует гидролизующемуся иону, тем больше h). Важной количественной характеристикой гидролиза является константа гидролиза ( $K_{\text{гидр.}}$ ).

Рассмотрим примеры гидролиза солей различного типа.

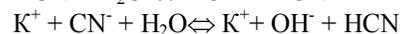
I. Соль образована слабым основанием и сильной кислотой:



$$\text{Константа гидролиза } K_{\text{гидр.}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}}}.$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}.$$

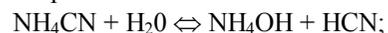
2. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой:



$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HCN}$ ; гидролиз идет по аниону,  $\text{pH} > 7$ .

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-ты}}}; \quad \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

3. Соль образована слабым основанием и слабой кислотой:



$\text{NH}_4^+ + \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCN}$  гидролиз идет по катиону и аниону,  $\text{pH} \approx 7$ .

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{к-ты}}}; \quad \text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{к-ты}}$$

Если валентность иона, по которому идет гидролиз, больше I, то возможен ступенчатый процесс, причем по первой ступени он идет лучше всего. Получаются основные или кислые соли.

Для подавления гидролиза, т.е. для снижения величины  $h$ , при приготовлении растворов солей туда добавляют немного или соответствующей сильной кислоты (например HCl – как для случая 1), или сильного основания (например KOH – пример 2, гидролиз соли KCN). По принципу Ле-Шателье равновесие в реакции гидролиза смещается влево,  $h$  уменьшается.

В химической лаборатории растворы солей (во избежание гидролиза) лучше хранить в виде концентрированных растворов и в прохладном месте.

Вопросы для закрепления материала:

1. Какие из приведенных веществ являются амфолитами – ZnO, FeO, CrO<sub>3</sub>, MnO, Al(OH)<sub>3</sub>? Напишите для них молекулярные и ионные реакции взаимодействия с соляной кислотой и едким натром.

2. Какая из солей подвергается гидролизу – KCl или KCH<sub>3</sub>COO? Напишите молекулярное и ионное уравнения.

## КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Это свойства, которые зависят только от концентрации растворенного вещества:

- осмотическое давление ( $P_{\text{осм.}}$ );
- понижение давления насыщенного пара над раствором;
- изменение температуры кипения и температуры замерзания растворов по сравнению с чистым растворителем.

Эти свойства позволяют определять молярную массу растворённого вещества, его степень диссоциации и изучать физико-химические свойства биологических объектов.

### Осмоз, осмотическое давление

*Осмоз* – самопроизвольная односторонняя диффузия растворителя через полупроницаемую перегородку в сторону выравнивания концентраций.

Иногда бывает двусторонняя диффузия: молекулы растворителя и растворённого вещества движутся в противоположных направлениях, но такое явление встречается реже. Можно выделить два вида полупроницаемых перегородок (мембран):

- природные – стенки клеток, оболочки глаза, плавательный пузырь рыб;
- искусственные – целлофан.

Выравнивание концентрации – это процесс самопроизвольный; термодинамически разрешённый:  $S > 0$ ,  $G < 0$ .

**1877 г. Пфедфер** установил для идеальных растворов, что  $P_{\text{осм.}}$  прямопропорционально:

- концентрации растворённого вещества;
- абсолютной температуре.

**1887 г. Вант-Гофф** вывел закон: осмотическое давление раствора равно тому давлению, которое производило бы при данной температуре вещество, будучи в газообразном состоянии и занимая объём, равный объёму раствора.

$$P_{\text{осм.}} = 1000 CRT,$$

где  $P_{\text{осм.}}$  в Па;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – температура, град. К;

$C$  – моль/л.

или

$$P_{\text{осм.}} = CRT, \quad \text{где } P_{\text{осм.}} \text{ в кПа.}$$

Если учесть, что