

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Литвинова Т. Н., Темзокова А. В., Тхакушинова А. Т.



Серия «Среднее медицинское образование»

Т. Н. Литвинова, А. В. Темзокова,
А. Т. Тхакушинова

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Рекомендовано Научно-методическим советом
Международного научного общественного объединения МАИТ
в качестве учебника для учащихся учебных заведений
среднего профессионального образования по
специальности «Фармация»
(рецензия РЭЗ 16-22 от 19.07.2016)*

Электронное издание

РОСТОВ-НА-ДОНУ



2021

УДК 54(075.32)

ББК 24.1я723

КТК 15

Л 64

Авторы

Литвинова Татьяна Николаевна, профессор, к.м.н., д.п.н., профессор кафедры фундаментальной и клинической биохимии ФГБОУ ВО КубГМУ Минздрава России, заслуженный деятель науки Кубани.

Темзокова Аяда Вячеславовна, зав. лабораторией кафедры фармации, аспирант кафедры фундаментальной и клинической биохимии ФГБОУ ВО КубГМУ Минздрава России.

Тхакушинова Асият Татлюстановна, к.п.н., доцент кафедры химии ФГБОУ ВО «Адыгейский государственный университет».

Рецензенты

Алексеев Валерий Владимирович, профессор, д.х.н., зав. кафедрой химии ФГБОУ ВО ВМА им. С.М. Кирова Минобороны России, Заслуженный работник высшей школы РФ.

Хоруужий Вячеслав Владимирович, профессор, к.х.н., зав. кафедрой общей и медицинской химии ФГБОУ ВО СПбГПМУ Минздрава России, декан по специальности «Медицинская биофизика», один из разработчиков инфузионного раствора «Физиолит».

Литвинова Т. Н.

Л64 Общая и неорганическая химия : учебник [Электронный ресурс] / Т. Н. Литвинова, А. В. Темзокова, А. Т. Тхакушинова. — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 554 с.). — Ростов н/Д : Феникс, 2021. — (Среднее медицинское образование). — ISBN 978-5-222-35202-1

Учебник состоит из трех разделов: «Теоретические основы химии», «Химия элементов и их соединений», «Практические работы и лабораторные опыты». Содержание соответствует ФГОС и программе дисциплины ОП.08 «Общая и неорганическая химия» по специальности «Фармация».

Благодаря большому количеству примеров показана связь общей и неорганической химии с конкретными задачами фармации, решению которых обучают в учреждениях среднего медицинского образования (медицинские колледжи, фармацевтические техникумы). Подробно рассмотрена биологическая роль каждой из групп химических элементов. В состав учебника кроме теории включены разноуровневые и разнохарактерные задания для самостоятельной работы с ответами для самопроверки, лабораторные опыты, приложение. Наличие прикладного материала делает издание полноценным учебным комплексом по общей и неорганической химии для фармацевтов, который будет полезен не только студентам, но и преподавателям медико-фармацевтических колледжей.

Деривативное электронное издание на основе печатного издания:

Общая и неорганическая химия : учебник / Т. Н. Литвинова, А. В. Темзокова, А. Т. Тхакушинова. — Ростов н/Д : Феникс, 2020. — 553 с. : ил. — (Среднее медицинское образование). — ISBN 978-5-222-27715-7

© Т. Н. Литвинова, А. В. Темзокова,
А. Т. Тхакушинова, 2014—2019
© ООО «Феникс», 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	8
РАЗДЕЛ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ	11
Тема 1.1. Введение.....	11
§ 1. Предмет и задачи химии. Значение общей и неорганической химии в подготовке будущего фармацевта.....	11
§ 2. Основные понятия и законы химии	14
§ 3. Основные величины и единицы в химии	22
Тема 1.2. Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева. Теория строения вещества.....	26
§ 4. Теория строения атома как научная основа изучения химии	27
§ 5. Периодический закон Д.И. Менделеева. Периодическая система элементов.....	34
§ 6. Общая характеристика <i>s</i> -, <i>p</i> -, <i>d</i> -, <i>f</i> -элементов	41
§ 7. Химическая связь. Строение молекул	48
Тема 1.3. Классы неорганических веществ	59
§ 8. Классификация неорганических веществ. Генетическая связь между классами неорганических соединений	59
§ 9. Способы получения, номенклатура, физические и химические свойства основных, кислотных и амфотерных оксидов, оснований	65
§ 10. Способы получения, номенклатура, физические и химические свойства кислот, амфотерных гидроксидов	71
§ 11. Соли. Способы получения. Свойства солей.....	75
Тема 1.4. Комплексные (координационные) соединения.....	80
§ 12. Классификация, строение, номенклатура, получение комплексных соединений	81
§ 13. Виды химической связи в комплексных соединениях. Устойчивость комплексных соединений в растворе. Биоконплексы	93
Тема 1.5. Растворы	103
§ 14. Понятие о дисперсных системах. Виды дисперсных систем: грубодисперсные системы (суспензии и эмульсии), коллоидные и истинные растворы.....	103

§ 15. Растворы. Понятие о растворимом веществе и растворителе. Гидратная теория растворов Д. И. Менделеева. Виды растворов.....	116
§ 16. Растворы. Способы выражения концентрации растворов. Массовая и объемная доля, молярная концентрация и молярная концентрация эквивалента.....	123
Тема 1.6. Теория электролитической диссоциации	135
§ 17. Электролиты и неэлектролиты. Основные положения теории электролитической диссоциации. Диссоциация кислот, оснований, солей.....	136
§ 18. Понятие о степени и константе диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Вода как слабый электролит. Понятие о pH растворов. Индикаторы.....	143
§ 19. Химические реакции между электролитами. Молекулярные, полные и краткие ионные уравнения. Признаки реакций, протекающих до конца	158
§ 20. Гидролиз солей. Типы гидролиза. Факторы, влияющие на степень гидролиза.....	165
Тема 1.7. Химические реакции	174
§ 21. Типы химических реакций, их классификация. Обратимые и необратимые реакции.....	174
§ 22. Скорость химических реакций. Зависимость скорости химических реакций от природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, катализатора	182
§ 23. Химическое равновесие. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье	192
§ 24. Окислительно-восстановительные реакции (редокс-реакции, или ОВР). Окислители. Восстановители. Вещества с двойственной природой. Классификация редокс-реакций.....	199
§ 25. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Расстановка коэффициентов методом электронного баланса и электронно-ионным методом (методом полуреакций). Расчет молярной массы эквивалента окислителей и восстановителей	208
§ 26. Окислительно-восстановительные реакции с участием бихромата калия и перманганата калия, концентрированной серной кислоты, разбавленной и концентрированной азотной кислоты	216
РАЗДЕЛ 2. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ	223
Тема 2.1. p-Элементы	223
Тема 2.1.1. Главная подгруппа VII-A группы ПСЭ	223

§ 27. Общая характеристика элементов VII группы главной подгруппы ПСЭ Д. И. Менделеева.....	223
§ 28. Хлор. Физические и химические свойства. Важнейшие соединения хлора	229
§ 29. Качественные реакции на галогенид-ионы. Биологическая роль галогенов, применение их соединений в медицине.....	238
Тема 2.1.2. Общая характеристика элементов VI группы ПСЭ. Общая характеристика халькогенов	244
§ 30. Общая характеристика халькогенов. Кислород. Физические и химические свойства кислорода	245
§ 31. Кислород. Аллотропия кислорода. Получение кислорода. Свойства кислорода.....	249
§ 32. Соединения кислорода с водородом. Вода, пероксид водорода.....	255
§ 33. Сера. Получение, физические и химические свойства. Сероводород, сульфиды.....	264
§ 34. Кислородные соединения серы. Оксиды серы(IV) и (VI). Сернистая кислота. Сульфиты	271
§ 35. Серная кислота. Химические свойства разбавленной и концентрированной кислоты, техника безопасности при работе. Сульфаты. Тиосерная кислота. Тиосульфат натрия.....	275
§ 36. Биологическая роль кислорода и серы, применение их соединений в медицине.....	283
Тема 2.1.3. Главная подгруппа V группы ПСЭ	288
§ 37. Общая характеристика элементов V группы главной подгруппы ПСЭ Д. И. Менделеева. Азот, получение и свойства	288
§ 38. Аммиак, соли аммония. Важнейшие кислородные соединения азота	294
§ 39. Оксиды азота. Азотистая кислота. Нитриты. Азотная кислота. Нитраты	298
§ 40. Фосфор, аллотропия фосфора. Физические и химические свойства фосфора. Кислородные соединения фосфора	306
§ 41. Биологическая роль азота, фосфора. Применение азота, фосфора и их соединений в медицине, народном хозяйстве. Качественные реакции на катион аммония, нитрит- и нитрат-анионы	311
Тема 2.1.4. Главная подгруппа IV группы ПСЭ	318
§ 42. Общая характеристика элементов IV группы главной подгруппы ПСЭ Д. И. Менделеева. Углерод.	

Характеристика углерода, распространение в природе, получение, свойства, применение.....	319
§ 43. Оксиды углерода. Угольная кислота и ее соли	326
§ 44. Кремний и его соединения	333
Тема 2.1.5. Главная подгруппа III группы ПСЭ	339
§ 45. Общая характеристика элементов III группы главной подгруппы ПСЭ Д. И. Менделеева. Бор. Характеристика бора, распространение в природе, получение, свойства, применение	340
§ 46. Алюминий. Характеристика алюминия, распространение в природе, получение, свойства.....	347
Тема 2.2. s-Элементы	352
Тема 2.2.1. Главная подгруппа II группы ПСЭ	352
§ 47. Общая характеристика металлов, физические и химические свойства, металлическая связь	353
§ 48. Общая характеристика металлов II группы главной подгруппы ПСЭ Д. И. Менделеева. Щелочноземельные металлы. Магний. Распространение в природе, получение, свойства	363
§ 49. Физические и химические свойства кальция. Понятие о жесткости воды. Качественные реакции на катионы кальция и магния. Биологическая роль кальция и магния.....	368
Тема 2.2.2. Главная подгруппа I группы ПСЭ	377
§ 50. Общая характеристика металлов I группы главной подгруппы ПСЭ Д. И. Менделеева. Характеристика натрия и калия. Распространение в природе, получение, свойства	377
Тема 2.3. d-Элементы.....	386
Тема 2.3.1. Побочная подгруппа I группы ПСЭ	386
§ 51. Общая характеристика элементов I группы побочной подгруппы ПСЭ Д. И. Менделеева. Характеристика меди, золота и серебра, распространение в природе, получение, свойства	386
§ 52. Соединения серебра: оксид, нитрат. Комплексные и коллоидные соединения серебра. Биологическая роль меди и серебра, применение соединений в медицине	395
Тема 2.3.2. Побочная подгруппа II группы ПСЭ	401
§ 53. Общая характеристика элементов II группы побочной подгруппы ПСЭ Д. И. Менделеева. Характеристика цинка и ртути, распространение в природе, получение, свойства.....	401

§ 54. Соединения цинка и ртути: оксиды, гидроксиды, соли. Биологическая роль цинка и ртути, применение их соединений в медицине	407
Тема 2.3.3. Побочная подгруппа VI группы ПСЭ	413
§ 55. Общая характеристика элементов VI группы побочной подгруппы ПСЭ Д. И. Менделеева. Характеристика хрома, получение, свойства. Соединения хрома.....	413
§ 56. Соединения хрома. Оксиды, гидроксиды. Соли. Биологическая роль хрома.....	417
Тема 2.3.4. Побочная подгруппа VII группы ПСЭ	423
§ 57. Общая характеристика элементов VII группы побочной подгруппы ПСЭ Д. И. Менделеева. Характеристика марганца, распространение в природе, получение. Соединения марганца(II)	423
§ 58. Соединения марганца(IV). Соединения марганца(VI). Соединения марганца(VII). Биологическая роль марганца.....	428
Тема 2.3.5. Побочная подгруппа VIII группы ПСЭ	435
§ 59. Общая характеристика элементов VIII группы побочной подгруппы ПСЭ Д. И. Менделеева. Характеристика железа, распространение в природе, получение, свойства	435
§ 60. Оксиды, гидроксиды и соли железа. Биологическая роль железа	441
РАЗДЕЛ 3. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ И ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ.....	449
Экспериментальные задачи	503
Типовые расчетные задачи с решением	505
Приложение	531
Список использованной литературы.....	552
Рекомендуемые интернет-ресурсы	553

ПРЕДИСЛОВИЕ

Дорогие друзья!

В школе вы изучали разные области химии. Эта книга посвящена систематизации, обобщению, некоторому углублению разделов общей и неорганической химии, а главное, преломлению этого материала для профессиональной подготовки.

Сейчас вы обучаетесь по Федеральному государственному образовательному стандарту среднего профессионального образования (ФГОС СПО 3+), который представляет собой совокупность требований, обязательных при реализации основных профессиональных образовательных программ по специальности «**Фармация**».

В соответствии с требованиями ФГОС СПО по специальности «**Фармация**» в результате изучения общей и неорганической химии студент должен **знать**:

- периодический закон и характеристику элементов периодической системы (ПСЭ) Д. И. Менделеева;
- основы теории протекания химических процессов;
- строение и реакционные способности неорганических соединений;
- способы получения неорганических соединений;
- теорию растворов и способы выражения концентрации растворов;
- формулы лекарственных средств неорганической природы;

должен **уметь**:

- доказывать с помощью химических реакций химические свойства веществ неорганической природы, в том числе лекарственных;
- составлять формулы комплексных соединений и давать им названия.

Ведущая роль теоретических основ химии заключается в том, что с помощью этих знаний можно обобщить, объяснить все накопленные факты и экспериментальные данные, прогнозировать и моделировать химические явления и

процессы, разносторонне описывать химические объекты. При обобщении и систематизации знаний на данном этапе обучения следует активно использовать содержание других учебных предметов (физика, математика, биология), а также данные, полученные из средств массовой информации, сети Интернет, научной и научно-популярной литературы.

Научиться применять теоретические знания при решении предметных, метапредметных, далее профессиональных задач разной сложности можно лишь в процессе активной собственной деятельности. Системные теоретические знания и обобщенные умения помогут вам в дальнейшей практической работе, расширят кругозор, будут содействовать дальнейшему обучению, позволят стать компетентными специалистами.

Учебник состоит из трех разделов: **«Теоретические основы химии»**, **«Химия элементов и их соединений»**, **«Практические работы и лабораторные опыты»** и приложения.

Теоретический материал данного учебника соответствует примерной программе учебной дисциплины ОП.08 «Общая и неорганическая химия», которая разработана на основе Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования по специальности 33.02.01 «Фармация».

При работе над учебником авторы учитывали необходимость соблюдать соответствие объема учебного материала количеству учебного времени, выделяемого на его изучение. Поэтому материал изложен кратко, но без ущерба для процесса понимания учащимися сложных вопросов.

В состав учебника, кроме теоретического материала, включены разноуровневые и разнохарактерные задания для самостоятельной работы с ответами для самопроверки, лабораторные опыты, предложен алгоритм составления отчета к лабораторным работам. В текст учебника логично встроен познавательный материал, напечатанный другим шрифтом, который расширяет образовательные маршруты студентов.

В приложении представлен справочный, вспомогательный, информационный материал, необходимый математический аппарат.

В предлагаемом учебнике материал изложен на современном уровне, на основе принципа профессиональной направленности, с использованием компьютеризации учебного процесса.

Авторы выражают благодарность рецензентам — заведующему кафедрой химии ФГБВОУ ВО «Военно-медицинская академия имени С. М. Кирова» Министерства обороны Российской Федерации, доктору химических наук, профессору В. В. Алексееву и заведующему кафедрой общей и медицинской химии ГБОУ ВПО СПбГПМУ Министерства здравоохранения Российской Федерации профессору В. В. Хорунжему за ценные замечания и советы.

РАЗДЕЛ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ

Тема 1.1. Введение

В результате изучения темы 1.1 студенты должны
знать: основные понятия и законы химии, основные величины и единицы измерения в химии;

уметь: отличать простое вещество от сложного, чистое вещество от смесей, выполнять расчетные действия: количество вещества, относительная молекулярная масса вещества, молярная масса, состав газовых смесей, количество вещества газов, расчеты по уравнениям химических реакций.

§ 1. Предмет и задачи химии. Значение общей и неорганической химии в подготовке будущего фармацевта

Химия — наука о веществах, процессах их превращения и способах управления этими процессами.

Объектом изучения химии являются вещества, которые подразделяют на смеси и чистые вещества. Среди последних выделяют простые и сложные. Простых веществ известно более 400, а сложных веществ — намного больше. Все сложные вещества подразделяют на две большие группы: неорганические (их более 700 тысяч) и органические (их более 15 млн).

Химия является фундаментальной дисциплиной. Она призвана дать будущим фармацевтам современное научное представление о веществе как одном из видов движущейся материи, о путях, механизмах и способах превращения одних веществ в другие.

Химия относится к естественным наукам, которые изучают окружающий нас мир, и тесно связана с другими естественными науками: физикой, биологией, экологией, геоло-

гией. Многие разделы современной науки возникли на стыке этих наук: физическая химия, геохимия, биохимия, экологическая химия и др. В химии широко применяются математические методы, используются расчеты и моделирование процессов с применением электронных ресурсов. Современные компьютерные программы позволяют оценивать новые химические структуры с точки зрения эффективности их фармакологического применения.

Современная химия занимает ведущее место по широте изучаемых вопросов среди всех естественных наук. Главными задачами химии являются выяснение природы вещества (строение, структура, свойства), изучение химических реакций, а также различных физико-химических процессов, протекающих в химических системах. Основой химической науки являются атомно-молекулярное учение, закон сохранения материи, периодический закон и теория строения вещества, учение о химическом процессе.

Производство химических веществ — отрасль экономики. Отвечая на запросы человеческих сообществ, химическая промышленность воспроизводит природные вещества и синтезирует новые: конструкционные, горюче-смазочные материалы, красители, лекарства, удобрения. Жизнь любого организма можно сравнить с высокоточной химической лабораторией, она связана с химическими реакциями.

В современной химии выделилось много самостоятельных разделов: общая и неорганическая химия, органическая химия, физическая химия, фармацевтическая химия, химия полимеров, биологическая химия, аналитическая химия, электрохимия, коллоидная химия и др.

Общая химия рассматривает закономерности, относящиеся ко всем химическим превращениям. Неорганическая химия изучает свойства и превращения неорганических (минеральных) веществ.

Важнейшая задача химии — получение веществ с заранее заданными свойствами, в том числе лекарственных препаратов, интенсификация промышленных производств и создание безотходных технологий химических превращений.

В начале XX в. сформировалась новая биологическая наука — *экология*. В переводе с греческого — это «наука о местообитании». Термин «экология» ввел в научный обиход основоположник экологии, немецкий зоолог и эволюционист Эрнст Геккель (1834–1919).

Существует несколько определений данной науки.

Наиболее распространенным является следующее определение, данное в Советском энциклопедическом словаре (1990): экология — это «...наука об отношениях растительных и животных организмов и образуемых ими сообществ между собой и с окружающей средой...».

Экология тесно связана с химией. С одной стороны, химическое воздействие на окружающую среду наносит ей большой вред, но с другой стороны, предупредить деградацию природы можно путем использования химических методов. Химия и химическая промышленность являются одними из наиболее существенных источников загрязнения окружающей среды, но в то же время именно химия обеспечивает людей средствами борьбы с экологическими проблемами.

Большой вклад в развитие химии внесли медики. Так, Парацельс (1493–1541) считал, что основная цель химии — приготовление лекарств, и стал основоположником направления применения химии в медицине — *ятрохимии* (от греч. «*ятрос*» — врач). Немецкий врач Юлиус Роберт фон Майер (1814–1878) в 1842 г. сформулировал первый закон термодинамики — закон сохранения и превращения энергии. Русский врач-физиолог И. М. Сеченов (1829–1905) обосновал рефлекторную природу сознательной и бессознательной деятельности, показал, что в основе психических явлений лежат физиологические процессы, которые могут быть изучены объективными методами.

Современная химия характеризуется бурным развитием физико-химических методов анализа: рентгеноструктурный, спектроскопия, электрохимические и др., которые являются мощнейшим инструментарием практических методов исследования, совершившим в последние десятилетия, без преувеличения, переворот в медицине и фармации.

Фармацевтические препараты представляют собой сложные химические системы как неорганической, так и органической природы, и при их анализе используется весь комплекс методов химического и физико-химического анализа.

§ 2. Основные понятия и законы химии

Окружающий нас мир материален: он состоит из различных видов материи — веществ и полей или излучений (солнечная радиация, рентгеновские лучи и др.).

В учебной литературе приводятся разные определения вещества:

вещество — вид однородной материи, которая имеет массу покоя и характеризуется определенными физическими и химическими свойствами;

вещество — это определенная совокупность атомных и молекулярных частиц, их ассоциатов и агрегатов, находящихся в любом из трех агрегатных состояний;

вещество — это форма существования материальных объектов;

вещество — это твердые, жидкие и газообразные тела с постоянным составом и свойствами, образующие конкретные предметы или не имеющие определенной формы.

Нам представляется, что все определения, дополняя друг друга, в полной мере характеризуют вещество, которое является объектом изучения химии.

Любое вещество обладает макроскопическими свойствами (плотность, твердость, агрегатное состояние, температура плавления), которые отличают его от микроскопических структурных единиц, образующих это вещество.

Из различных веществ построены все окружающие нас тела. Тело — это все то, что имеет массу и объем. Капли росы на траве, иней на оконном стекле — это тела, состоящие из одного и того же вещества — воды.

В химии различают микроскопический и макроскопический уровни организации вещества.

Микроскопический уровень:

понятия — электрон, атом, ион, молекула; *свойства* — масса иона, атома, молекулы, степень окисления, электроотрицательность.

Макроскопический уровень:

понятия — вещество, металл, неметалл, минерал, смесь веществ; *свойства* — цвет, твердость, плотность, температура плавления, температура кипения, электрическая проводимость.

На рис. 1 представлена общая классификация веществ.

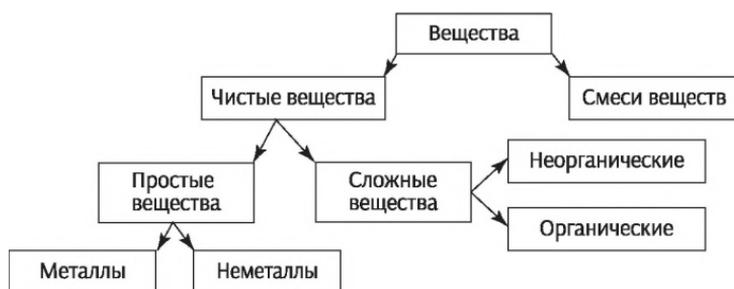


Рис. 1. Общая классификация веществ

В обычных условиях атомы, ионы и молекулы не существуют индивидуально. Они всегда составляют только части более высокой организации вещества, практически участвующего в химических превращениях, — *агрегатного состояния*. В зависимости от внешних условий вещества могут находиться в газовом, жидком, твердом агрегатном состоянии.

А как с точки зрения микроскопического и макроскопического уровней рассматриваются такие понятия, как *химический элемент* и *химическое соединение*?

Микроскопический уровень рассмотрения **химического элемента:**

химический элемент — вид атома, который определяется постоянным (определенным) зарядом ядра.

Макроскопический уровень рассмотрения **химического элемента:**

химический элемент — набор или вид атомов, которые имеют один и тот же заряд ядра. Химический элемент — это **совокупность его изотопов**.

В настоящее время уже известно 118 элементов, хотя о последних 7 элементах (№№ 112—118) пока нет общепризнанных данных.

Массовое число элемента A — это средняя величина массовых чисел его природных изотопов с учетом их распространенности.

Изотопы — разновидности одного и того же химического элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но разную атомную массу.

Можно дать и другое определение: изотопы — это разновидности атомов одного химического элемента, имеющие разные массовые числа.

Совокупность атомов с определенными значениями заряда ядра Z и массового числа A называется **нуклидом**. Для обозначения нуклида используют название элемента, к которому через дефис присоединяют значение A , например кислород-16, уран-235 и т. д., или символ химического элемента, рядом с которым сверху слева указано массовое число: ^{16}O , ^{235}U . Изотопы — это разные нуклиды одного и того же химического элемента.

При обозначении изотопа порядковый номер элемента записывают внизу слева от символа элемента, а массовое число — сверху слева: $^{16}_8\text{O}$.

Химический элемент и простое вещество — **не одно и то же**. Элемент может существовать в форме ионов, атомов, простых веществ, входить в состав сложных веществ.

Микроскопический уровень рассмотрения химического соединения:

химическое соединение — это образование, состоящее из многих атомов, которые удерживаются вместе благодаря химическим связям.

Макроскопический уровень рассмотрения химического соединения:

химическое соединение — вещество, в котором атомы одного или многих элементов связаны друг с другом и между массами которых существует определенное стехиометрическое соотношение.

Чистое вещество (простое или сложное) состоит из одинаковых частиц — **формульных единиц**.

Формульная единица — химическая формула атома, молекулы, радикала, иона, группы катионов или анионов или любой другой точно определенной и **реально существующей** как единое целое совокупности химических частиц. Например, формульная единица NaCl показывает, что в кристалле хлорида натрия, а также в его растворе, существуют катионы натрия Na^+ и анионы хлора Cl^- в количественном соотношении 1:1.

Простое вещество — вещество, состоящее из частиц только одного химического элемента. Например, азот N_2 , кислород O_2 .

Аллотропия — существование одно и того же химического элемента в виде нескольких простых веществ (аллотропных модификаций), отличающихся строением, составом и свойствами. Например, кислород и озон, четыре аллотропные модификации углерода — алмаз, графит, карбин, фуллерены.

Сложное вещество — вещество, состоящее из частиц двух или нескольких элементов, химически связанных друг с другом в определенном массовом отношении. Например, оксид меди(II) CuO , метанол CH_3OH . Сложное вещество состоит из одинаковых частиц — формульных единиц, которые образованы атомами нескольких элементов. Например, нитрат калия KNO_3 состоит из формульных единиц, которые образованы одним катионом калия и одним нитрат-анионом, а углекислый газ состоит из молекул CO_2 .

Смесь веществ — физическое тело, состоящее из частиц различных веществ. Например, воздух содержит молекулы кислорода, азота, углекислого газа и частицы других веществ. Смеси отличаются от химических соединений.

1) Состав смесей переменный, а химических соединений — постоянный.

2) Вещества, входящие в состав смесей, сохраняют свои свойства, а вещества, образующие химические соединения, свои свойства не сохраняют.

3) Вещества, входящие в состав смесей, можно разделить физическими способами, а химические соединения можно разделить только с помощью химических реакций.

4) Образование смесей не сопровождается выделением теплоты или другими признаками химических реакций, а при образовании химических соединений всегда проявляются какие-либо признаки химических реакций (осадок, теплота, изменение окраски и др.)

Согласно атомно-молекулярному учению вещества состоят из атомов и молекул.

 Основы атомно-молекулярного учения были изложены М. В. Ломоносовым в 1741 г., позднее оно было дополнено другими учеными (Дж. Дальтоном, С. Канницаро и др.). Однако первые представления о дискретности вещества возникли еще в Древней Греции.

Мельчайшей, химически неделимой частицей всех реальных веществ является атом.

Атомы имеют очень маленькие массы. Например, масса 1 атома углерода ^{12}C равна $1,993 \cdot 10^{-26}$ кг. Выполнять расчеты, пользуясь такими малыми величинами, неудобно, поэтому в химии (как и в физике) для характеристики массы атома используют понятие атомной массы (см. § 3).

Многие вещества образованы молекулами, состоящими из атомов.

Атомы, соединяясь между собой, образуют не только молекулы, но и другие сложные частицы — ионы, радикалы, кристаллы.

Молекула — наименьшая электронейтральная частица вещества, сохраняющая его состав и химические свойства вещества, сохраняющая его химические свойства. Молекулы разрушаются в химических реакциях, но сохраняются в ходе физических процессов. Молекула может состоять из одного (He), двух (N_2) и более атомов (CO_2), характеризуется видом, числом атомов, входящих в ее состав, а также определенной структурой.

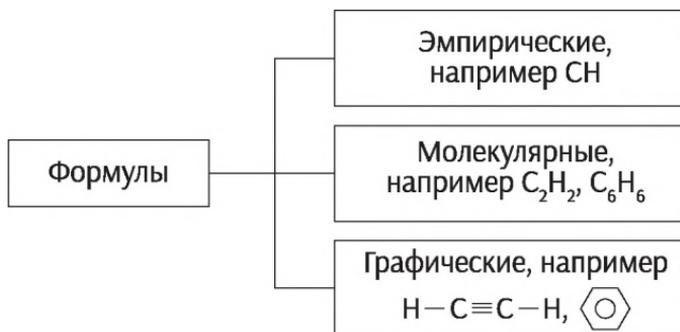
Ион — электроразряженная частица, образующаяся вследствие потери или присоединения электронов атомом или

группой атомов. Ионы могут быть простыми, например Cl^- , и сложными, например NO_3^- .

Радикал — молекула, атом или ион, содержащий хотя бы один неспаренный электрон. Например, $\cdot\text{Cl}$, $\cdot\text{NO}$, $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{O}_2$.

Радикалы весьма реакционноспособны.

Химическая формула — изображение качественного и количественного состава молекул с помощью химических знаков и индексов.



Химическая реакция — процесс превращения веществ, связанный с выделением или поглощением энергии, сопровождающийся образованием новых веществ с другими свойствами: реагенты (исходные вещества) → продукты реакции.



Сущность химической реакции выражается **химическим уравнением**, отражающим закон сохранения массы веществ. Отметим, что в ядерных реакциях наблюдается дефект массы.

Химическое уравнение можно рассматривать как модель химической реакции, которая обобщает в себе информацию об этом явлении.

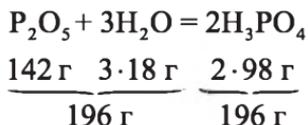
Химические свойства веществ проявляются в химических реакциях и определяются способностью их атомов отдавать, присоединять и перераспределять электроны, поэтому зависят от строения электронных оболочек (главным образом, внешних и предвнешних).

В отличие от химических реакций при **физических явлениях** происходит изменение формы или агрегатного состояния веществ, в результате которых не образуются новые вещества. Например, к физическим явлениям относятся испарение йода, ковка металла и др.

Законы химии имеют огромное значение в понимании связей и отношений химических объектов. **Закон** — это выражение существенных связей и отношений предметов, явлений объективного мира. Законы конкретных наук, в том числе химии, будучи познаны, используются в качестве инструмента изучения природы, на их основе формулируются правила, методы и руководства к действию. Познанные законы становятся важным методом познания химии, ключом к пониманию сущности изучаемых веществ и реакций.

Между атомами элементов в составе вещества, между веществами, вступающими в химическую реакцию (реагентами), и веществами, образующимися в результате реакции (продуктами реакции), существуют строгие количественные соотношения. Эти соотношения подчиняются стехиометрическим законам (стехиометрия — раздел химии, изучающий объемные и массовые соотношения между реагирующими веществами).

Закон сохранения массы вещества (М. В. Ломоносов, 1748; А.-Л. Лавуазье, 1785) — масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции. Например,



На основании этого закона производят расчеты по химическим уравнениям.

Закон постоянства состава (Ж. Пруст, 1808) — качественный и количественный состав индивидуального химического соединения строго постоянен и не зависит от способа его получения.



В настоящее время установлено, что наряду с соединениями постоянного состава (дальтонидами), существуют и соединения переменного состава (бертоллиды), состав которых изменяется в зависимости от условий проведения реакции и не отвечает целочисленным стехиометрическим отношениям. К соединениям переменного состава относится большинство бинарных соединений переходных металлов в твердом состоянии: оксиды, сульфиды, нитриды, карбиды, силициды и др. Переменный химический состав характерен для атомных, металлических и ионных решеток. Закон постоянства состава был в свое время сформулирован применительно к молекулам, поэтому справедлив только для веществ с молекулярной структурой.

Этот закон неприменим также к соединениям, в которых изменяется изотопный состав, вследствие чего меняется массовый состав соединения. Например, тяжелая вода (D_2O) содержит около 20% (по массе) водорода, а обычная вода содержит лишь 11% водорода. Таким образом, закон постоянства состава к определению состава тяжелой воды неприменим. Определенные границы применения имеют и другие законы.

Современная формулировка этого закона такова: каждое химически чистое вещество с молекулярным строением независимо от места нахождения и способа получения имеет один и тот же постоянный качественный и количественный состав.

Закон объемных отношений газов (Гей-Люссак, 1802) — объемы вступающих в реакцию газов и образующихся газообразных продуктов относятся друг к другу как небольшие целые числа.

Закон А. Авогадро (1811) — в равных объемах газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.

Следствия из закона Авогадро:

1) одинаковое число молекул различных газов при одинаковых условиях занимают одинаковый объем;

2) 1 моль разных газов при одинаковых условиях занимает одинаковый объем;

при нормальных условиях ($p = 1$ атм или $1,013 \cdot 10^5$ Па, $t = 0$ °С или $T = 273,15$ К) 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л, т. е. молярный объем $V_M = 22,4$ л (н. у.);

3) отношение объемов реагирующих веществ, измеренных при одинаковых условиях, равно отношению стехиометрических коэффициентов, т. е. равно отношению количества веществ;

4) при одинаковых температуре и давлении отношение масс равных объемов газов равно отношению их молярных масс:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

Отношение $\frac{M_1}{M_2}$ называется относительной плотностью

первого газа ко второму и обозначается D . Эта зависимость позволяет использовать закон Авогадро для определения молекулярных масс газов: $M_1 = D \cdot M_2$.

Если плотность газа определяется по отношению к водороду, то $M_1 = D(\text{H}_2) \cdot M(\text{H}_2) = 2D(\text{H}_2)$.

Если плотность газа определяется по отношению к воздуху, то $M_1 = D(\text{возд.}) \cdot M(\text{возд.}) = 29D(\text{возд.})$, где 29 — средняя молярная масса воздуха.

Состав газовых смесей часто выражают при помощи объемной доли $\varphi(X)$.

§ 3. Основные величины и единицы в химии

Относительная атомная масса химического элемента A_r — величина, равная отношению средней массы атома естественного изотопического состава элемента к $1/12$ части массы атома изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$.

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

Относительные атомные массы элементов являются величинами безразмерными. Значения атомных масс элементов указаны в периодической системе элементов (ПСЭ) Д. И. Менделеева под символом элемента.

Абсолютная атомная масса химического элемента m_a — масса атома элемента, выраженная в стандартных единицах массы (кг, г):

$$m_a = A_r \cdot 1 \text{ а.е.м.}$$

Атомная единица массы (а.е.м.) — величина, равная 1/12 части массы атома изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$. $1 \text{ а.е.м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$.

Относительная молекулярная масса формульной единицы M_r — безразмерная величина, показывающая, во сколько раз масса формульной единицы больше 1 а.е.м.:

$$M_r(X) = \frac{m_a}{1 \text{ а.е.м.}}, \text{ где } 1 \text{ а.е.м.} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Массовая доля химического элемента в формульной единице вещества равна отношению относительной атомной массы данного элемента, умноженной на число его атомов в молекуле, к относительной молекулярной массе вещества:

$$\omega(X) = \frac{A_r(X) \cdot n}{M_r} \cdot 100\%$$

где $\omega(X)$ — массовая доля элемента X;

$A_r(X)$ — относительная атомная масса элемента X;

n — число атомов элемента X в молекуле вещества;

M_r — относительная молекулярная масса вещества.

Количество вещества n — физическая величина, введенная для оценки числа структурных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов и др.) в веществе. Является одной из основных величин в международной системе физических величин СИ. Иногда количество вещества обозначают греческой буквой ν (ню).

Моль — единица измерения количества вещества, определяет количество вещества системы, которая состоит из такого числа отдельных частиц, сколько содержится атомов в

12 г изотопа $^{12}_6\text{C}$. При использовании единицы моль необходимо указывать вид частиц, например, $n(\text{Cl}_2) = 2$ моль, означает 2 моль молекулярного хлора.

Молярная масса вещества M — это масса одного моль вещества, численно равна относительной молекулярной массе M_r . Молярная масса равна частному от деления массы вещества на его количество:

$$M = \frac{m}{n} \quad (\text{г/моль, кг/кмоль}),$$

где m — масса вещества (г, кг),
 n — количество вещества (моль).

Молярный объем V_M газообразного вещества — это объем, занимаемый 1 моль газа или смеси газов.

Молярный объем газа V_M равен частному от деления объема газа на его количество:

$$V_M = \frac{V}{n}.$$

При нормальных условиях V_M (н. у.) = 22,4 л/моль.

Нормальные условия (н. у.): $p = 101325$ Па и $T = 273,15$ К.

Постоянная Авогадро N_A — показывает число частиц в одном моле вещества:

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1},$$

следовательно, 1 моль любого вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ реальных или условных структурных частиц. Связь между числом структурных частиц и количеством вещества

выражается соотношением: $n(X) = \frac{N(X)}{N_A}$.

Выход продукта реакции в химической реакции η — это отношение полученного количества (или массы, или объема) продукта к количеству (или массе, или объему) этого же вещества, рассчитанному по уравнению реакции при полном превращении исходного вещества в продукт.

$$\eta = \frac{n_{\text{практ.}}}{n_{\text{теор.}}} \cdot 100\%; \quad \eta = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\%; \quad \eta = \frac{V_{\text{практ.}}}{V_{\text{теор.}}} \cdot 100\%.$$

Объемная доля — это отношение объема данного компонента $V(X)$ к общему объему системы V . Это безразмерная величина, ее выражают в долях единицы или в процентах:

$$\varphi(X) = \frac{V(X)}{V_{\text{с-мы}}}$$

В расчетах, связанных с газами, часто приходится пользоваться объединенным газовым законом: уравнениями Клапейрона: $\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}$ или $\frac{pV}{T} = \text{const}$, а также Менделеева — Клапейрона: $pV = nRT$ (см. курс физики).

Вопросы и задания:

1. Что обозначают следующие записи: Cr , Al , O , O_2 , O_3 , 5O , H_2 , 3H , 2Cl , 2Cl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$, 5CO_2 ?
2. Укажите, где железо, азот и кислород упоминаются как простые вещества, а где — как элементы:
 - а) в состав нитрата железа входят железо, азот и кислород;
 - б) азот и кислород — газы без цвета, запаха и вкуса;
 - в) рыбы дышат кислородом, растворенным в воде;
 - г) железо входит в состав гемоглобина?
3. Рассчитайте относительную молекулярную массу, молярную массу и абсолютную молекулярную массу:
 - а) кислорода;
 - б) азотной кислоты;
 - в) пентагидрата сульфата меди(II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
4. К раствору, содержащему 4,5 г хлорида кальция, прилили раствор, содержащий 4,1 г фосфата натрия¹. Определите массу образовавшегося осадка, если его выход составил 88%. *Ответ:* 3,41 г.
5. Для хлорирования 12 г смеси железа и меди потребовалось 5,6 л хлора (н. у.). Определите состав смеси в массовых долях. Сколько л водорода (н. у.) выделится, если на исходную смесь подействовать соля-

¹ Лучинская М. Г. Пособие по химии. Часть 1 / М. Г. Лучинская, В. И. Якушева, Т. Д. Дроздова. — Москва, 2004. — 48 с.

- ной кислотой? *Ответ:* $\omega(\text{Fe}) = 46,7\%$, $\omega(\text{Cu}) = 53,3\%$, $V(\text{H}_2) = 2,24$ л.
6. Плотность по водороду вещества, имеющего состав: углерод — 54,55%, водород — 9,09% и кислород — 36,36%, равна 22. Выведите формулу вещества. *Ответ:* $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.
7. Масса 10,75 л смеси водорода и кислорода (н. у.) составляет 2 г. Найдите объемные доли газов в смеси. *Ответ:* $\varphi(\text{H}_2) = 92,7\%$, $\varphi(\text{O}_2) = 7,3\%$.
8. Составьте таблицу аллотропных форм углерода с краткой характеристикой, указанием биологической роли, применения в медицине.

Тема 1.2. Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева. Теория строения вещества

В результате изучения темы 1.2 студенты должны

знать: структуру периодической системы элементов Д. И. Менделеева (ПСЭ), закономерности изменения свойств атомов элементов и их соединений по периодам и группам, электронное строение атома, сущность химических связей, сущность понятий валентность, степень окисления, электроотрицательность.

уметь: характеризовать свойства химических элементов и соединений, образованных атомами элементов на основе их положения в ПСЭ; составлять электронные и электронно-графические формулы и энергетические диаграммы атомов; определять число протонов, нейтронов и электронов в атомах и ионах любого элемента, сложных ионах; определять элемент по числу протонов; определять тип связи в веществах основных классов неорганических соединений, строить структурные формулы молекул; составлять формулы сложных веществ по валентности или степени окисления элементов и выполнять задания обратного типа.

§ 4. Теория строения атома как научная основа изучения химии

Атом — сложная система взаимодействующих элементарных частиц, состоящая из ядра, образованного протонами и нейтронами, и электронов. Атом — электронейтрален.

Как вы уже знаете, атом — наименьшая частица простых и сложных веществ, которая в процессе химических превращений не разрушается, а сохраняется.

Чтобы понять строение веществ и объяснить механизмы и закономерности протекания химических реакций, учеными была создана научная теория строения атома.

Протоны и нейтроны, входящие в состав ядра, определяют важнейшие количественные характеристики атома:

а) число протонов ядра атома определяют заряд ядра и порядковый номер элемента в периодической системе Z ;

б) совокупность масс протонов и нейтронов составляют массовое число.

От электронного строения атомов зависят качественные характеристики атома: реакционная способность, способность образовывать химические связи, проявление химических свойств.

В табл. 1 представлена характеристика элементарных частиц.

Таблица 1

Характеристика элементарных частиц

Элементарная частица	Заряд	Условный заряд	Масса	Масса в а.е.м.	Место в атоме
Протон (${}^1_1\text{p}$)	$+1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл	+ 1	$1,67 \cdot 10^{-27}$ кг	1	В ядре
Нейтрон (${}^1_0\text{n}$)	нейтрален	0	$1,67 \cdot 10^{-27}$ кг	1	В ядре
Электрон (\bar{e})	$-1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл	- 1	$9,1 \cdot 10^{-31}$ кг	Ничтожно мала	В электронной оболочке

Электрон, по современным представлениям, имеет двойственную природу, проявляя одновременно свойства

как частицы, так и волны. Как частица, электрон обладает массой и зарядом, а способность пучка электронов к дифракции и интерференции свидетельствует о волновых свойствах электрона, что может быть описано определенной амплитудой колебаний, длиной волны и частотой колебаний. Поэтому нельзя говорить о какой-либо траектории движения электрона, можно лишь судить о той или иной степени вероятности его нахождения в данной точке пространства.

Это интересно: в 1874 г. английский ученый Крукс высказал смелую гипотезу о том, что катодные лучи представляют поток материальных частиц, движущихся с колоссальной скоростью и заряженных отрицательным электричеством. Эти частицы, по мнению Крукса, входят в состав каждого химического атома¹. Исследование катодных лучей привело не только к открытию электронов, но также и к другому весьма важному открытию рентгеновских лучей.

Пространство вокруг ядра, в котором вероятность пребывания электрона наибольшая (свыше 90%), называется **атомной орбиталью (АО)**.

Важнейшей характеристикой электрона в атоме является его энергия E , значение которой зависит от удаленности электрона от ядра.

Энергия электрона в реальном атоме — величина квантованная, поэтому применительно к современной модели атома состояние в нем электрона определяется энергетическими параметрами — квантовыми числами.

Главное квантовое число n характеризует энергию электрона, нахождение на определенном энергетическом уровне и степень его удаления от ядра. Оно принимает любые целочисленные значения от 1 до ∞ ($n = 1, 2, 3, \dots \infty$). Электроны, обладающие приблизительно одинаковой энергией, образуют энергетический уровень, обозначаемый цифрами 1, 2, 3, 4... или буквами $K, L, M, N...$. На первом энергетическом уровне, самом близком к ядру, энергия электронов минимальна.

¹ Бронштейн М. П. Строение вещества / М. П. Бронштейн. — Л. ; М. : ОНТИ, Гл. ред. общетехн. лит., 1935. — С. 79.

Чем дальше электроны от ядра, чем больше номер уровня, на котором они находятся, тем большей энергией они обладают: $E_1 < E_2 < E_3 \dots E_n$.

Побочное (орбитальное) квантовое число l определяет форму атомной орбитали. Оно может принимать целочисленные значения от 0 до $n - 1$ ($l = 0, 1, \dots, n - 1$). Каждому значению l соответствует орбиталь особой формы. При $l = 0$ атомная орбиталь независимо от значения главного квантового числа имеет сферическую форму (s -орбиталь). Значению $l = 1$ соответствует атомная орбиталь, имеющая форму гантели (p -орбиталь). Еще более сложную форму имеют орбитали при $l = 2, 3$ и 4 (d -, f -, g -орбитали).

Магнитное квантовое число m определяет положение атомной орбитали в пространстве относительно внешнего магнитного или электрического поля. Магнитное квантовое число связано с орбитальным квантовым числом, изменяясь от $+l$ до $-l$, включая 0. Следовательно, каждому значению l соответствует $2l + 1$ значений магнитного квантового числа. Например, для $l = 1$ (электрон, находящийся на p -орбитали) магнитное квантовое число может принимать три значения: $-1, 0, +1$. Поэтому гантелеобразная p -орбиталь может занимать три положения в пространстве относительно вектора магнитного или электрического поля (рис. 2).

Эти три квантовых числа являются по своей сути орбитальными, т. к. характеризуют состояние и движение электрона в атоме в виде атомных орбиталей.

Спиновое квантовое число s или m_s , отражающее вращение электрона вокруг собственной оси при его быстром движении в атомном пространстве, может принимать лишь 2 возможных значения: $+1/2$ и $-1/2$. Они соответствуют двум возможным и противоположным друг другу направлениям собственного магнитного момента электрона.

Например, для двух электронов, находящихся на s -подуровне четвертого энергетического уровня ($4s^2$), наборы всех четырех квантовых чисел выглядят так:

- 1) для первого электрона: $n = 4; l = 0; m = 0; s = +1/2$;
- 2) для второго электрона: $n = 4; l = 0; m = 0; s = -1/2$.

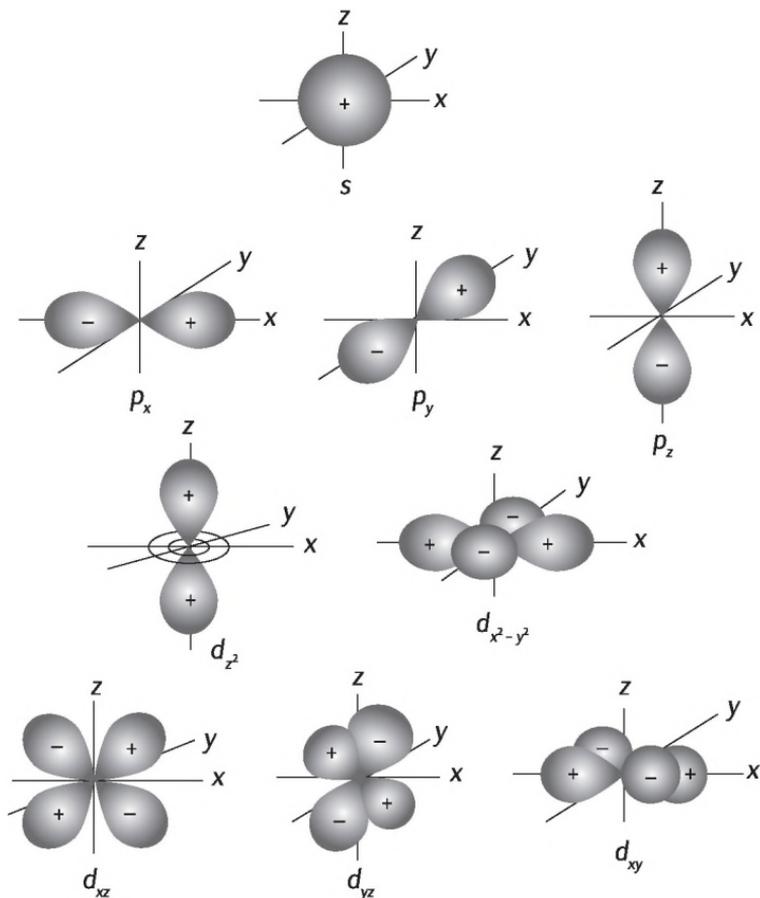


Рис. 2. Формы и расположение в пространстве атомных орбиталей

Заполнение электронами уровней и подуровней происходит согласно **принципу наименьшей энергии** — сначала заполняются уровни и подуровни с наименьшей энергией. Уровни заполняются от первого ко второму, третьему и т. д., а подуровни — от s- к p-, d- и т. д. Этот принцип выражает общее термодинамическое требование к устойчивости системы: максимум устойчивости системы соответствует минимум ее энергии.

Необходимо обратить внимание на то, что в состоянии максимальной устойчивости электронной системы в атоме связь электронов с ядром наиболее прочная. Чем ближе к ядру

находится электрон, тем прочнее его связь с ядром. Принцип наименьшей энергии отражается **правилами Клечковского**: порядок заполнения энергетических состояний определяется стремлением атома к минимальному значению суммы главного и побочного квантовых чисел, т. е. от меньшей суммы $(n + l)$ к большей сумме $(n + l)$, при равенстве значений $(n + l)$ в первую очередь заполняются состояния, отвечающие минимальным значениям n .

В нейтральных атомах заполнение АО происходит следующим образом:

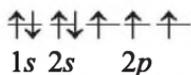
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p < 7s.$$

Однако число электронов на каждой орбитали строго определено и ограничено.

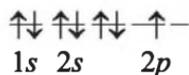
Согласно **принципу австрийско-швейцарского физика Вольфганга Эрнста Паули (1900–1958)**, на каждой орбитали может находиться не более двух электронов, которые должны иметь противоположные (антипараллельные) спины $\uparrow\downarrow$. Отсюда следует, что максимальное число электронов на s -подуровне (одна s -орбиталь) равно двум, на p -подуровне (три p -орбитали) — шести, на d -подуровне (пять d -орбиталей) — десяти, а на f -подуровне (семь f -орбиталей) — четырнадцати. (*Принцип Паули еще известен как принцип запрета*).

Немецкий физик Фридрих Хунд (Гунд) (1896–1997) установил, что каждая орбиталь одного подуровня сначала заполняется одиночными электронами с параллельными спинами, и только после заполнения всех орбиталей данного подуровня происходит спаривание электроном. При этом суммарное спиновое число должно быть максимальным.

Например:



Правильная запись



Неправильная запись

Распределение электронов по атомным орбиталиям называется **электронной конфигурацией атома**.

Приведем в качестве примера электронную формулу для элемента № 8 (O): $1s^2 2s^2 2p^4$ и электронно-графическую (электронную схему):



Мини-тренажер

✓ 1. Сколько *p*-электронов в ионе Cl^- ?

Решение.

1) Электронная формула атома хлора Cl^0 : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

2) У любого аниона число электронов больше, чем у соответствующего атома, на число отрицательных зарядов.

3) Ион Cl^- содержит на один электрон больше, чем атом, и его электронная конфигурация: Cl^- : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

4) Общее число *p*-электронов (подчеркнуты) равно 12.

✓ 2. Напишите электронные формулы Fe, Fe^{2+} , Fe^{3+} .

Решение.

Элемент железо — Fe:

1) порядковый номер — 26, заряд ядра — +26, общее число электронов в атоме — 26;

2) период — четвертый, атом имеет четыре энергетических уровня с подуровнями *1s*, *2s*, *2p*, *3s*, *3p*, *3d*, *4s*;

3) побочная подгруппа VIII группы, *d*-элемент;

4) на внешнем (четвертом) уровне имеется два электрона на *4s*-подуровне, на предвнешнем (третьем) уровне на последнем *3d*-подуровне имеется 6 электронов;

5) полная электронная формула атома железа: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$;

6) иона железа Fe^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^0$;

7) иона железа Fe^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^0$. Положительно заряженные ионы образуются вследствие отрыва электронов с внешнего *s*-подуровня, а затем предвнешнего *d*-подуровня.

✓ 3. По электронной формуле внешнего энергетического уровня атома определите, какой это элемент, его порядковый номер: $\dots 4s^2 4p^4$.

Решение.

1) Атом содержит четыре энергетических уровня, следовательно, элемент находится в 4-м периоде.

2) Последним заполняется *p*-подуровень, следовательно, элемент находится в главной подгруппе.

3) На внешнем уровне — 6 электронов, следовательно, это элемент шестой группы.

4) Данный элемент — селен. Его полная электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$. Общее число электронов — 34. Следовательно, порядковый номер тоже 34.

✓ 4. Определите относительную атомную массу бора, если известно, что массовая доля изотопа ^{10}B равна 19,6%, а ^{11}B — 80,4%.

Решение.

1) Изотопы — это атомы одного и того же химического элемента, имеющие разные массовые числа (одинаковое число протонов, но разное число нейтронов).

2) Средняя атомная масса смеси изотопов рассчитывается по формуле:

$$A_r = \frac{A_{r1} \cdot \omega_1 + A_{r2} \cdot \omega_2}{100}$$

3) Рассчитываем среднюю атомную массу бора:

$$A_r(\text{B}) = \frac{10 \cdot 19,6 + 11 \cdot 80,4}{100} = 10,8 \text{ а.е.м.}$$

Вопросы и задания

- 1) Атом элемента имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$. Определите элемент, укажите номер периода, номер группы, в которой он находится, его максимальную степень окисления.
- 2) Определите содержание элементарных частиц в атомах калия, магния, железа, цинка, аргона.
- 3) Чему равен порядковый номер элемента, массовое число одного из изотопов которого 31, а число нейтронов 16?

- 4) Какие значения принимают квантовые числа для каждого из электронов $3p$ -подуровня?
- 5) Чем отличается электронное облако, которое характеризуется $n = 4; l = 0; m = 0$, от электронного облака, которое характеризуется $n = 3; l = 0; m = 0$?
- 6) Атом какого элемента содержит столько же электронов, как и молекула аммиака?
- 7) Природный магний состоит из изотопов $^{24}_{12}\text{Mg}$ (78,6%), $^{25}_{12}\text{Mg}$ (10,1%) и $^{26}_{12}\text{Mg}$ (11,3%). Определите относительную атомную массу магния.

§ 5. Периодический закон Д. И. Менделеева. Периодическая система элементов

Периодический закон (ПЗ) и периодическая система элементов (ПСЭ) Д. И. Менделеева являются научной основой современной химии, позволяющей обобщить все накопленные знания о химических элементах и веществах.

Периодическая система — это упорядоченное множество химических элементов. Сущность ПСЭ заключена во взаимосвязи ее структуры с электронным строением атомов. Это естественная классификация элементов, являющаяся конкретным выражением **периодического закона**.

Периодические таблицы — это разные графические формы выражения ПСЭ. Все таблицы, каждая из которых отражает идею периодичности, можно объединить в несколько групп, разных по структуре и логике размещения в них химических элементов.

С момента открытия периодического закона и создания на его базе естественной классификации элементов – периодической системы, было сделано немало попыток их графического отображения. Многие известные ученые, сделавшие вклад в развитие теории строения атома и периодического закона, предлагали свои варианты таблиц, отражающие их взгляды на структуру периодической системы. Точных дан-

ных всех опубликованных таблиц и графиков пока нет. Ориентировочное их число не менее 500. Их можно разбить на 5 типов, принципиально отличных между собой:

- 1) короткая форма шахматного распределения элементов, которой чаще всего мы и пользуемся;
- 2) глинная форма шахматного распределения элементов;
- 3) лестничная форма;
- 4) радиально-круговой график;
- 5) спиралевидный график.

Д. И. Менделеев в 1869–1871 сформулировал периодический закон (ПЗ) следующим образом: физические и химические свойства элементов, проявляющиеся в свойствах простых и сложных тел, ими образуемых, стоят в периодической зависимости от их атомного веса.

С момента открытия Д. И. Менделеевым ПЗ наука сделала большой шаг вперед.

Научные сведения о строении ядра атома и о распределении электронов в атомах позволили рассматривать ПЗ с позиций физики. Благодаря данным, обобщенным и систематизированным электронной теорией (см. § 4), формулировка ПЗ была усовершенствована и приобрела следующий вид:

Свойства химических элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов.

Периодический закон отразил глубокую внутреннюю связь между элементами, а теория строения атома позволила раскрыть его физический смысл.

Главным признаком и основной количественной характеристикой химического элемента, определяющей его индивидуальность, является заряд ядра Z , который численно равен числу протонов в ядре и порядковому номеру элемента в ПЗ.

Порядковый номер определяет место элемента в ПЗ, является его важнейшей характеристикой.

Атом электронейтрален: общее число электронов в атоме равно числу протонов в ядре, т. е. порядковому номеру элемента.

Относительные атомные массы элементов, приведенные в ПСЭ, представляют собой усредненные значения относительных атомных масс изотопов этих элементов, составляющих природную смесь.

Электроны располагаются вне ядра атома на разных энергетических уровнях, число которых в невозбужденном атоме определяется номером периода. Чем больше номер периода, тем больше энергетических уровней, на которых располагаются электроны, и тем дальше от ядра находятся внешние электроны.

По мере возрастания зарядов ядер атомов элементов периодически повторяются сходные типы конфигураций внешних оболочек и определяемые ими основные особенности химических свойств элементов. В этом состоит физический смысл периодического закона.

Значение периодического закона:

1) периодический закон отражает взаимосвязь всех химических элементов;

2) периодический закон носит прогностический характер, т. к. позволяет предсказывать новые элементы, новые соединения с запланированными свойствами;

3) периодический закон имеет философское значение, т. к. подтверждает наиболее общие законы развития природы.

Структура периодической системы отражает периодические закономерности изменения электронных конфигураций атомов элементов. Она состоит из горизонтальных рядов — *периодов* и вертикальных рядов — *групп*, в которых элементы расположены в порядке увеличения зарядов ядер.

Период — это горизонтальный ряд элементов, расположенных по возрастанию порядковых номеров, в котором закономерно изменяются свойства элементов от типично металлических к типично неметаллическим и далее к благородным газам.

Периоды подразделяются на *малые* и *большие*.

Внутри малого периода происходит уменьшение металлических свойств и одновременно увеличение неметаллических свойств крупными скачками. В больших периодах указанные изменения происходят более плавно. Например, в четвертом периоде находится 18 элементов: **K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr**, причем от калия к марганцу происходит ослабление металлических свойств, затем идет усиление металлических свойств от железа к меди, после чего вновь происходит их ослабление и усиливаются неметаллические свойства.

Группа — вертикальный ряд, объединяющий элементы с одинаковой степенью окисления в высших оксидах и сходными свойствами. В пределах одной группы выделяют *главную* и *побочную* подгруппы (А- и В-группы).

Подгруппы включают элементы малых периодов и сходные с ними по свойствам элементы больших периодов. Свойства атомов элементов групп А- и В- с увеличением зарядов ядер изменяются закономерно, но отличаются по своим химическим свойствам.

Кроме перечисленных выше атомных характеристик важны и широко используются следующие.

Атомный радиус $r_{\text{ат}}$ — рассчитывают для свободного атома квантово-механическими методами. Радиусы катионов всегда меньше атомных радиусов соответствующих элементов; радиусы анионов всегда больше атомных радиусов соответствующих элементов.

Энергия ионизации I — энергия, необходимая для превращения 1 моль атомов в газовой фазе в 1 моль катионов в газовой фазе, выражается в кДж/моль. Первая энергия ионизации характеризует способность атома отдавать один электрон. Энергию ионизации часто приводят в электронвольтах и называют **потенциалом ионизации**.

Сродство к электрону $E_{\text{ср}}$ характеризует способность атома образовывать отрицательно заряженные ионы.

Электроотрицательность χ — условное понятие, которое позволяет оценить способность атома данного элемента оттягивать на себя электронную плотность по сравнению с атомами

других элементов в соединении. Эта способность зависит от энергии ионизации атома и его сродства к электрону.

Имеется около 20 шкал электроотрицательности, в основу расчета значений которых положены разные свойства веществ. Значения электроотрицательностей разных шкал отличаются, но относительное расположение элементов в ряду электроотрицательностей примерно одинаково. В шкале электроотрицательностей по Полингу (см. приложение) электроотрицательность фтора принята равной 4,0. Наименьшая электроотрицательность у металлов I-A группы, наибольшая — у неметаллов VII-A группы. Необходимо отметить, что у элемента не может быть постоянной электроотрицательности, так как она зависит от валентного состояния атомов данного элемента, от типа соединения и др. И все же это понятие полезно для качественного объяснения свойств химической связи и соединений.

Эти характеристики элементов также закономерно изменяются в периодах и группах периодической системы (табл. 2).

Таблица 2

Характер изменений основных характеристик атомов элементов ПСЭ

Параметры	Изменение по периоду (s-, p-элементы)	Изменение по главным подгруппам
Атомный радиус	Уменьшается, т. к. растет заряд ядра, а число уровней не меняется, и увеличивается сила взаимодействия электронов с ядром	Увеличивается, т. к. возрастает число энергетических уровней
Энергия ионизации	Увеличивается, т. к. уменьшается радиус атома, вследствие чего возрастает прочность связи электронов с ядром	Уменьшается, т. к. атомный радиус увеличивается, связь внешних электронов с ядром ослабевает
Сродство к электрону	Увеличивается, достигает максимальных значений у галогенов, что связано с их электронной конфигурацией ns^2np^5 , в которой не достает 1 электрона до энергетически выгодной конфигурации ns^2np^6	Уменьшается вследствие увеличения атомного радиуса

Окончание табл. 2

Параметры	Изменение по периоду (<i>s</i> -, <i>p</i> -элементы)	Изменение по главным подгруппам
Относительная электроотрицательность	Увеличивается	Уменьшается
Металлические и восстановительные свойства	Ослабевают, т. к. растет энергия ионизации	Увеличиваются, т. к. энергия ионизации уменьшается
Неметаллические и окислительные свойства	Усиливаются, т. к. растет сродство к электрону и электроотрицательность	Уменьшаются, т. к. энергия ионизации уменьшается
Валентность по отношению к кислороду	I —————> VII	Постоянная
Валентность по отношению к водороду	I – II – III – IV – III – II – I	Постоянная

Побочные подгруппы ПСЭ образованы *d*-элементами. Для этих элементов изменение энергии ионизации и энергии сродства к электрону носит обратный характер: они увеличиваются сверху вниз. Это объясняется значительным возрастанием заряда ядра и незначительным увеличением радиуса их атомов в связи с более полным заполнением электронами внутренних энергетических уровней (*4f*- и *5f*-электронные оболочки).

Алгоритм характеристики элемента по его положению в ПСЭ

1) Положение элемента в периодической системе: порядковый номер, относительная атомная масса элемента, группа, подгруппа, период.

2) Строение атома: число протонов, нейтронов, электронов. Электронная и электроннографическая формулы. Электронное семейство. Валентные возможности. Степени окисления.

3) Простое вещество: формула, тип связи, электронная схема образования (для вещества молекулярного строения).

4) Высший оксид: формула, тип связи, тип кристаллической решетки, химические свойства.

5) Гидрат высшего оксида: формула, агрегатное состояние, характер.

6) Летучее водородное соединение: формула, электронная схема строения молекулы, тип химической связи.

7) Другие соединения элемента: формулы и названия, примеры применения в фармации.

Пример характеристики элемента по предложенному алгоритму

1) S — № 16, $A_r(S) = 32$, VI группа, главная подгруппа, 3 период.

2) $Z = 16$, $N = 16$, $N(e) = 16$.

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ — электронная формула;

Электронно-графическая формула:



Сера — *p*-элемент, неметалл; валентные возможности: II, IV, VI.

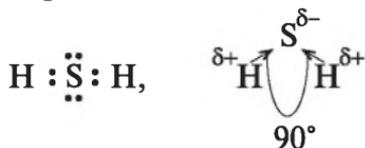
Степени окисления: -2, 0, +4, +6.

3) Устойчивая аллотропная модификация серы ромбическая — простое вещество (S_8) с ковалентной неполярной связью, молекулярной кристаллической решеткой, твердое.

4) SO_3 — высший оксид, связь ковалентная полярная, молекулярная кристаллическая решетка, характер — кислотный.

5) H_2SO_4 — серная кислота, гидрат высшего оксида, тяжелая маслянистая жидкость.

6) H_2S — сероводород, летучее водородное соединение, с ковалентной полярной связью:



7) Другие соединения серы: Na_2SO_4 — сульфат натрия; Na_2SO_3 — сульфит натрия; Na_2S — сульфид натрия. Фармацевтические препараты: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — глауберова соль, слабительное; $Na_2S_2O_3$ — тиосульфат натрия, универсальный антидот.

Вопросы и задания

- 1) Расположите элементы цезий, барий, германий, стронций и кальций в порядке возрастания их металлических свойств.
- 2) Как и почему изменяется энергия ионизации атомов элементов в ряду Na, Mg, Al и Mg, Sr, Ba?
- 3) Что называется сродством к электрону? Как изменяется сродство к электрону в следующих рядах элементов:
а) O, S, Se; б) F, O, N?
- 4) Как изменяется неметаллическая активность в рядах Si → Cl и Cl → I?
- 5) К какой группе и подгруппе периодической системы элементов относится элемент, образующий с водородом газообразное соединение, если его высший оксид имеет относительную молекулярную массу 108, а массовая доля кислорода в оксиде составляет 74%? *Ответ:* V группа, главная подгруппа.
- 6) Относительная атомная масса некоторого элемента 127. В электронной оболочке атома содержится 53 электрона. Какой это элемент? Сколько ядерных частиц содержит атом? *Ответ:* I, 127.

§ 6. Общая характеристика *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементов

Все химические элементы ПСЭ подразделяют в зависимости от их электронного строения на *s*-, *p*-, *d*-, *f*-семейства.

Краткая химическая характеристика семейства *s*-элементов

Химические элементы, в атомах которых последним заполняется электронами *s*-подуровень, называются *s*-элементами. Так как на *s*-подуровне максимально может быть 2 электрона, то каждый период ПСЭ начинается двумя *s*-элементами, а в целом они образуют две группы: I-A (щелочные металлы) и II-A. К *s*-элементам относятся также водород и гелий.

На внешнем электронном уровне *s*-элементов имеется один (ns^1 -элементы) или два электрона (ns^2 -элементы).

Элементы I-A и II-A группы — металлы, проявляют восстановительные свойства, высокую химическую активность, в сложных веществах имеют степень окисления (СО) +1 (группа I-A), +2 (группа II-A). Элементы II-A группы — более слабые восстановители, чем элементы I-A группы. Образующиеся катионы *s*-элементов имеют устойчивые оболочки типа инертных газов.

В воде катионы *s*-элементов гидратированы, при этом образуют бесцветные аквакомплексы, например $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Ионы *s*-элементов могут образовывать в растворах мало устойчивые комплексные соединения с органическими и неорганическими лигандами. Комплексообразующая способность *s*-элементов низкая, так как катионы металлов имеют завершённую электронную оболочку предыдущих инертных газов, следовательно вакантные электронные орбитали отсутствуют и роль этих катионов, как акцепторов электронных пар лигандов, затруднена.

Ионы *s*-элементов устойчивы к действию окислителей и восстановителей, окислительно-восстановительные реакции (ОВР) для них не характерны.

В природе (земной коре) *s*-элементы — металлы встречаются только в виде химических соединений. Широко распространены Na, K, Mg, Ca. Остальные элементы являются редкими и рассеянными. Элементы I-A группы находятся в природе преимущественно в виде растворимых солей (в воде рек, морей, океанов) и твердых залежах. Элементы II-A группы (кроме магния) — преимущественно в виде нерастворимых соединений: карбонаты, сульфаты, фториды. Распространённые в природе *s*-элементы являются одновременно и биогенными.

Краткая химическая характеристика семейства *p*-элементов

Химические элементы, в атомах которых последним заполняется электронами внешний *p*-подуровень (ns^2np^1 — ns^2np^6), называются *p*-элементами. Эти элементы расположены в ПСЭ Д. И. Менделеева в главных подгруппах с III по VIII группы, за исключением гелия. Они завершают короткие и длинные периоды. Всего в ПСЭ — 30 *p*-элементов.

Согласно классификации академика В. И. Вернадского *p*-элементы по их содержанию в организме можно разделить следующим образом:

- а) органогены: O, C, N, P, S;
- б) микроэлементы: F, I, Br, Si, B, Al;
- в) ультрамикроэлементы: Ga, Ge, As, Bi, Se, Sn.

Пятнадцать *p*-элементов — типичные неметаллы. Они занимают в ПСЭ верхний правый угол, образуя треугольник, вершиной которого является фтор, а основанием — линия, проходящая через элементы бор — астат.

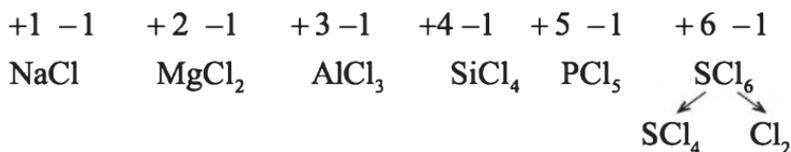
Десять элементов являются типичными металлами и близкими по свойствам к ним:

- III гр. — Al, Ga, In, Tl;
- IV гр. — Ge, Sn, Pb;
- V гр. — Sb, Bi;
- VI гр. — Po.

Оксиды и гидроксиды *p*-элементов Al, Ga, In, Ge, Pb, As, Sb, Sn обладают амфотерными свойствами.

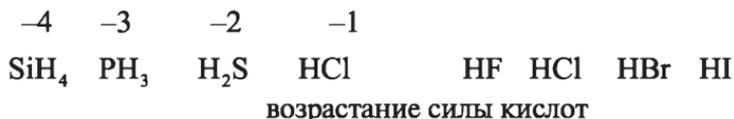
p-Элементы образуют различные бинарные соединения — хлориды, фториды, оксиды, сульфиды, нитриды, фосфиды и др.

Устойчивость бинарных соединений *p*-элементов зависит от степени окисления как электроположительного, так и электротрицательного элемента:

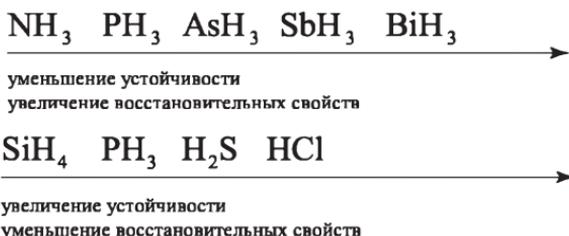


устойчивость уменьшается

Водные растворы водородных соединений *p*-элементов проявляют кислотные свойства:



Водородные соединения *p*-элементов обладают восстановительными свойствами:



Среди *p*-элементов комплексообразователями являются Al^{+3} , Pb^{+2} , Bi^{+3} , Tl^{+} , а лигандами — O^{2-} , CO_3^{2-} , CN^- , SO_4^{2-} , BO_3^{3-} , S^{2-} , OH^- , анионы галогенов.

Краткая химическая характеристика семейства *d*-элементов

Элементы, в атомах которых электронами заполняются *d*-орбитали предвнешнего энергетического уровня, называются *d*-элементами. В периодической системе элементов Д. И. Менделеева в настоящее время насчитывается 35 *d*-элементов, расположенных в 3-м, 4-м и 5-м периодах в виде вставных декад по 10 элементов. Это элементы побочных подгрупп I–VIII групп. Несколько *d*-элементов находится в незаконченном седьмом периоде.

Особенностью электронной структуры атомов *d*-элементов является заполнение электронами (от 1 до 10) *d*-подуровня предвнешнего ($n - 1$) уровня, на *s*-подуровне внешнего (n) уровня располагаются два или один электрон. Один электрон на внешнем уровне у Nb, Cr, Mo, Ru, Rh, Pt, Cu, Ag, Au и отсутствие внешних электронов у Pd является следствием «провала» электронов с внешнего уровня.

В общем виде особенности электронной структуры атомов *d*-элементов можно выразить формулой $(n - 1) d^{(1-10)} ns^{2(1)}$.

У *d*-элементов валентными являются девять орбиталей: одна *ns*-орбиталь, три *np*-орбитали и пять ($n - 1$) *d*-орбиталей. Для *d*-элементов характерна переменная валентность, обусловленная числом валентных орбиталей.

В большинстве случаев *d*-элементы проявляют переменную степень окисления, а максимальная степень окисления у большинства из них совпадает с номером группы.

В связи с переменной степенью окисления для *d*-элементов и их соединений характерно участие в окислительно-восстановительных реакциях, а наличие вакантных орбиталей на внешнем и предвнешнем энергетических уровнях в атомах и ионах *d*-элементов определяет для них роль акцептора электронных пар в комплексных соединениях. Оксиды и гидроксиды в зависимости от степени окисления *d*-элементов обладают кислотными, основными или амфотерными свойствами. С увеличением степени окисления усиливаются кислотные свойства оксидов и гидроксидов *d*-элементов. Например, CrO — основной оксид, Cr_2O_3 — амфотерный оксид, а CrO_3 — кислотный оксид.

Наличие 1–2 электронов на внешнем энергетическом уровне атомов *d*-элементов определяют металлические свойства простых веществ.

Для *d*-элементов характерно:

а) радиусы атомов и потенциалы ионизации сравнительно мало изменяются при переходе в периоде от одного элемента к другому;

б) значения потенциалов ионизации вставных декад выше, чем у металлов главных подгрупп. Особенно это проявляется у следующих за лантаноидами *4d*- и *5d*-элементов;

в) свойства *3d*-элементов отличаются от свойств *4d*- и *5d*-элементов.

Сходство последних обусловлено тем, что увеличение радиусов в результате возрастания числа электронных слоев при переходе от V к VI периоду компенсируется *4f*-сжатием при заполнении *f*-орбитали у лантаноидов. Лантаноидное «сжатие» возникает за счет увеличения взаимодействия низко лежащих *4f*-электронов с ядром по мере возрастания его заряда. Поскольку лантаноиды вклиниваются в самом начале *d*-элементов VI периода, то последующие за ним элементы вставной декады характеризуются аномально низкими величинами атомных радиусов, что приводит к практическому совпадению

радиусов элементов, принадлежащих к различным периодам, а именно циркония и гафния, ниобия и тантала, молибдена и вольфрама, технеция и рения. Металлы этих пар очень близки по физическим и химическим свойствам, часто встречаются в одних рудных месторождениях, трудно разделяются.

Вследствие незаполненности *d*-оболочек и наличия близких по энергии незаполненных *ns*-, *np*-подуровней, *d*-элементы являются хорошими комплексообразователями. Катионы *d*-элементов образуют многочисленные комплексные соединения с геометрически различными координационными сферами. Это имеет важное биологическое значение, т. к. координационные сферы, имеющие разную форму, но примерно одинаковую устойчивость, достаточно легко обмениваются лигандами, что является одной из причин активности координационных центров металлоферментов и других биосоединений *d*-элементов.

Максимальной комплексообразующей способностью обладают *d*-элементы с незаполненными *d*-подуровнями: Fe, Co, Ni, Pt, элементы подгруппы марганца и хрома. При переходе вдоль большого периода отчетливо наблюдается возрастание способности к комплексообразованию в обоих направлениях к центру периода. При переходе вниз по подгруппе способность к комплексообразованию изменяется сложным путем, она связана с зарядом иона, его радиусом. Ионы *d*-элементов с невысоким зарядом и большим радиусом образуют большое количество разнообразных комплексов, однако прочность их, как правило, невелика.

Многие *d*-элементы обнаружены в организме человека, это, в основном, микро- и ультрамикроразноэлементы. Металлы-микроразноэлементы должны быть достаточно распространенными и достаточно рассеянными, т. е. быть доступными для усвоения из почв, должны обладать изменчивостью химических свойств: образовывать комплексы с различными координационными сферами и различными донорными атомами, иметь различные степени окисления сравнимой устойчивости и легко переходить из одной степени окисления в другую.

Эти качества, выраженные у микроэлементов в различной степени, позволяют им выполнять в составе биологически активных соединений важные ферментативные функции.

Организм содержит соединения *d*-элементов в таких степенях окисления, что они не могут проявлять сильных окислительно-восстановительных свойств, поэтому существование в организме соединений *d*-элементов в низших степенях окисления вполне оправдано. Соединения, содержащие Fe^{+3} , Cu^{+2} , Ag^{+} , в биологических средах при физиологических значениях pH практически не проявляют окислительных свойств. Соответственно, соединения, содержащие Fe^{+2} , Co^{+2} , Mn^{+2} , не являются сильными восстановителями.

Краткая химическая характеристика семейства *f*-элементов

Это элементы больших периодов (с 5 по 7) с незаполненными *f*-орбиталями третьего снаружи электронного уровня. Число валентных электронов в их атомах равно общему числу электронов на внешнем и незаполненном *f*-подуровне. Каждая из *f*-орбиталей способна вместить не более 14 электронов. Элементы данного семейства — **лантаноиды и актиноиды**.

В атомах лантаноидов и актиноидов происходит заполнение соответственно 4*f*- и 5*f*-подуровней. Лантаноиды очень сходны по химическим свойствам. Это типичные металлы. Близость свойств соединений лантаноидов обусловлена тем, что застройка внутренней 4*f*-оболочки атомов мало сказывается на состоянии валентных электронов. В образовании химической связи 4*f*-электроны лантаноидов обычно не принимают участия. Электроны заполняют 4*f*-, а не 5*d*-подуровень потому, что в этом случае они обладают меньшей энергией. Актиниоды — семейство, состоящее из 14 элементов III группы 7-го периода периодической системы с атомными номерами 90–103 (аналоги актиния). Все актиноиды радиоактивны, то есть не имеют стабильных изотопов. Все актиноиды являются химически активными металлами.

Вопросы и задания

- 1) Зная формулу внешнего электронного слоя атома химического элемента $\dots 5s^2$; $\dots 3s^2 3p^4$; $\dots 3d^5 4s^1$, определите: заряд ядра атома; положение элемента в периодической системе; к каким элементам (s -, p -, d -) он принадлежит; его степень окисления в высшем оксиде и характер свойств этого оксида.
- 2) Выберите s -, p -, d -элементы из ряда: Ba, Mo, Cu, Al, S, Cl, He, Kr, Sr, Fe, Si, P — обоснуйте свой выбор.
- 3) Почему многие d -элементы обладают переменной валентностью и переменной степенью окисления? Приведите примеры.
- 4) Составьте схемы строения электронных оболочек атомов хлора, брома и марганца. Что общего в атомах этих элементов? Как это отражается на их взаимном расположении в ПСЭ?
- 5) Приведите примеры реакций, подтверждающие, что оксиды и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов проявляют основной характер, а оксид и гидроксид алюминия — амфотерный.

§ 7. Химическая связь. Строение молекул

Химические реакции — проявление движения материи, когда между атомами образуются химические связи, либо разрываются связи в исходных веществах и возникают новые в продуктах реакции.

Химическая связь — это совокупность сил, связывающих атомы, ионы или молекулы друг с другом в новые устойчивые образования: молекулы, сложные ионы, ассоциаты. **Химическая связь** — результат перекрывания электронных оболочек (орбиталей) атомов, электроны которых имеют противоположно направленные спины.

Возникновение химических связей — процесс самопроизвольный, иначе в природе не существовало бы сложных

молекул белков, нуклеиновых кислот и др. Причиной образования химической связи между частицами является уменьшение энергии системы. *Поэтому образование любой химической связи всегда сопровождается выделением энергии, а ее разрыв — всегда требует затраты энергии.*

Энергия связи E_{σ} (кДж/моль) — энергия, которая выделяется в процессе образования связи и характеризует ее прочность.

Различают связь ковалентную (полярную и неполярную), ионную, металлическую, водородную (табл. 3).

Ковалентную связь можно проклассифицировать не только по степени полярности, но и по способу перекрывания атомных орбиталей:

а) σ -связь — ковалентная связь, при образовании которой область перекрывания атомных орбиталей находится на линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов. Между каждой парой атомов может быть только одна σ -связь. Ординарная связь — всегда σ -связь;

б) π -связь — ковалентная связь, при образовании которой области перекрывания атомных орбиталей располагаются по линии, перпендикулярной линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов (линии σ -связи). π -Связь может только дополнять σ -связь в двойной или тройной связи;

в) δ -связь — ковалентная связь, возникающая при перекрывании всех четырех лепестков d -электронов, расположенных в параллельных плоскостях.

Основные характеристики ковалентной связи представлены в табл. 4.

Для объяснения геометрического строения молекул или ионов используется идея, предложенная американским химиком, дважды лауреатом Нобелевской премии Л. Полингом, о гибридизации атомных орбиталей.

Гибридизация — процесс смешения различного типа, но близких по энергии атомных орбиталей данного атома с возникновением того же числа новых (гибридных) орбиталей, одинаковых по энергии и форме. Гибридизация атомных орбиталей происходит при возникновении ковалентной связи.

Таблица 3

Виды связи и их краткая характеристика

Связь	Краткая характеристика связи	Примеры соединений
Ковалентная полярная неполярная	<p>Внутримолекулярная химическая связь, образованная за счет общей пары электронов двух атомов, занимающих одну орбиталь.</p> <p>Образуется между атомами разных элементов, отличающихся по электроотрицательности: общая электронная пара смещается к более электроотрицательному атому.</p> <p>Образуется между одинаковыми атомами.</p> <p><i>Механизм образования:</i></p> <p>Обменный — в образовании общей электронной пары от каждого атома участвуют и атомная орбиталь, и неспаренный электрон на этой орбитали.</p> <p>Донорно-акцепторный — один атом имеет неподеленную электронную пару, а другой атом имеет возможность ее присоединить (вакантную орбиталь)</p>	<p>HCl, NH₃, H₂O</p> <p>H₂, N₂, Cl₂</p> <p>H \uparrow + H \downarrow</p> <p><input type="checkbox"/> H⁺ + $\uparrow\downarrow$ NH₃</p>
Ионная	<p>Возникает между атомами, резко отличающимися электроотрицательностью, при этом общая пара электронов практически полностью смещена к более электроотрицательному атому, превращая его в отрицательный ион, а другой атом превращается в положительный ион. Между ними действует электростатическое притяжение. Электрическое поле иона имеет сферическую симметрию, поэтому ионная связь не обладает направленностью и насыщенностью</p>	<p>NaCl, KBr, CsF</p>
Металлическая	<p>Особый тип связи, возникающий в кристаллах металлов между атомами и ионами металлов в узлах кристаллической решетки и относительно свободными электронами — «электронным газом». В кристаллах металлов атомные орбитали атомов металлов перекрываются и образуют совокупность близких по энергии общих орбиталей. Валентные электроны атомов металлов могут свободно перемещаться по близко расположенным орбиталам. При этом не происходит разделение электронов и катионов металлов, а электроны становятся общими для всех атомов, образующих металлический кристалл</p>	<p>Cu, Fe, Zn</p>

Окончание табл. 3

Связь	Краткая характеристика связи	Примеры соединений
Водородная	<p>Наличием металлической связи объясняются характерные физические свойства металлов: высокая электропроводность, теплопроводность, ковкость, пластичность, металлический блеск</p> <p>Возникает между атомом водорода, который несет частичный положительный заряд, и сильно электроотрицательным атомом, имеющим неподеленную электронную пару. Водородная связь — невалентное взаимодействие между группой ХН одной молекулы (RXH) и атомом Y другой или той же молекулы (YR₁). В результате этого взаимодействия образуется устойчивый комплекс RXH^{δ+}...YR₁^{δ-} с межмолекулярной водородной связью, в которой атом водорода играет роль мостика, соединяющего фрагменты RXH и YR₁.</p> <p>Водородная связь обусловлена специфическими особенностями поляризованного атома водорода, который способен соединяться одновременно с двумя другими атомами, входящими или в состав разных молекул (межмолекулярная водородная связь), или внутри одной молекулы (внутримолекулярная водородная связь)</p>	<p>H^{δ+}...F^{δ-}...H^{δ+}...F^{δ-}...</p> <p>Белки, нуклеиновые кислоты</p>
Межмолекулярные взаимодействия	<p>Электромагнитные взаимодействия электронов и ядер одной молекулы и электронов и ядер другой, приводящие к образованию ассоциатов с достаточно определенной структурой; различают типы межмолекулярных взаимодействий: ион-ионные, ион-дипольные, диполь-дипольные, индукционные, дисперсионные, гидрофобные взаимодействия, водородные связи (см. выше)</p>	<p>Взаимодействие ионизированных групп белков, молекул белков с катионами металлов, между ионами и полярными молекулами и др.</p>

Таблица 4

Характеристика ковалентной связи

Параметр	Смысловое значение	Примеры
Кратность	Число общих электронных пар (э. п.) между соединяемыми атомами Одинарная (одна общая э. п.) Двойная (две общие э. п.) Тройная (три общие э. п.)	H—H, C—C, H—Cl C=C, S=S C≡C, N≡N
Длина связи	Межъядерное расстояние взаимодействующих атомов. Как правило, выражается в нм: 1 нм = 10 ⁻⁹ м	Длина связи C—C равна 0,154 нм, C=C — 0,143 нм, C≡C — 0,121 нм
Валентный угол	Угол между ядрами атомов, образующих связи	НОН — 104,5° NH ₃ — 107,5°
Насыщаемость и валентность	Насыщаемость ковалентной связи: при ограниченном числе валентных электронов в областях между ядрами образуется ограниченное число электронных пар вблизи каждого атома. В рамках электронной теории ковалентной связи валентность атома определяется числом его неспаренных электронов в основном или возбужденном состоянии, участвующих в образовании общих электронных пар с электронами других атомов	C≡O — одна σ-связь и одна π-связь образованы по обменному механизму, а третья π-связь — по донорно-акцепторному механизму
Полярность связи и полярность молекулы	Полярные связи образуются между атомами элементов с разной электроотрицательностью. Мерой полярности связи служит дипольный момент $\vec{\mu} = \delta \cdot l$, где δ — заряд полюса диполя, а l — длина диполя. Единицей измерения полярности связи является дебай: 1 Д = 3,3 · 10 ⁻³⁰ Кл · м. Дипольный момент — векторная величина, вектор направлен к более электроотрицательному элементу. Если молекула двухатомная и ковалентная связь между атомами полярна, то и молекула полярна. Если молекула многоатомная, то полярность молекулы зависит от суммы векторов дипольных моментов связей	$\vec{\mu}_{\text{HCl}} = 1,0 \text{ Д}$ $\vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}} = 1,85 \text{ Д}$ O = C = O, $\vec{\mu}_{\text{CO}_2} = 0$ BeF ₂ , BCl ₃ , CF ₄

В табл. 5 приведены примеры взаимосвязи типа гибридизации и пространственной конфигурации молекул.

Таблица 5

Типы гибридизации и пространственной конфигурации молекул

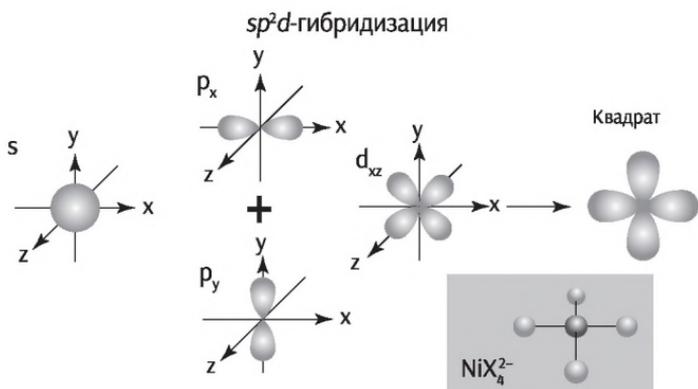
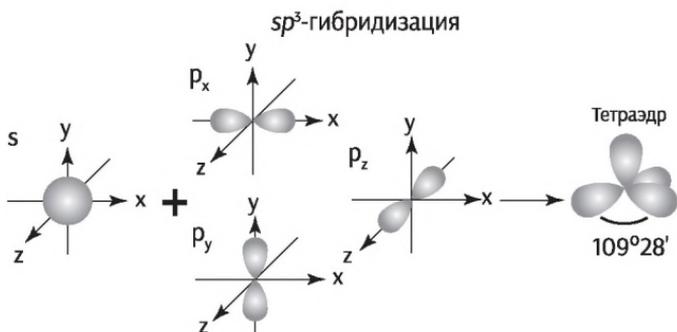
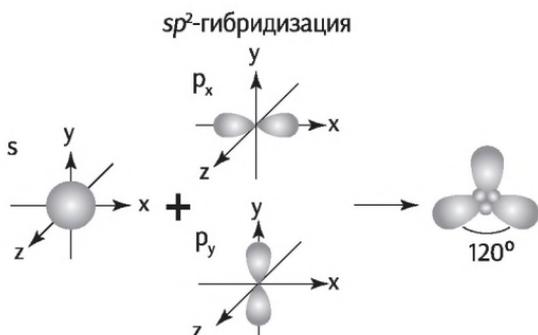
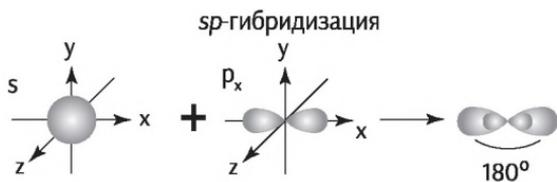
АО, участвующие в гибридизации	Тип гибридизации	Пространственная форма и валентный угол	Примеры соединений
s, p	sp	Линейная, 180°	$\text{BeCl}_2, \text{C}_2\text{H}_2, [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
s, p, p	sp^2	Плоский треугольник, 120°	$\text{BF}_3, \text{AlF}_3, \text{NO}_3^-$
s, p, p, p	sp^3	Тетраэдрическая, 109°	$\text{CH}_4, \text{PO}_4^{3-}, [\text{BF}_4]^-$
s, p, p, d	sp^2d	Плоский квадрат	$[\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_2], [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
s, p, p, p, d, d	sp^3d^2	Октаэдр	$\text{SF}_6, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

На рис. 3 схематично изображены основные виды гибридизации.

Итак, строение вещества обусловлено видом, числом, размером частиц, а также типом химической связи между атомами, молекулами, ионами, что определяет пространственное расположение частиц. Строение веществ меняется в зависимости от агрегатного состояния.

В зависимости от внешних условий вещества могут находиться в разных агрегатных состояниях — твердом, жидком, газообразном. Природа сил притяжения частиц, образующих вещество, во всех состояниях электрическая. В твердом состоянии расстояния между частицами вещества сопоставимы с размерами самих частиц, что обеспечивает сильное взаимодействие частиц, а их движение ограничено только незначительными колебаниями. Это приводит к внутренней упорядоченности в расположении частиц. В зависимости от степени упорядоченности частиц, твердые вещества разделяются на кристаллические и аморфные.

Аморфные вещества не образуют правильной геометрической структуры, не имеют определенной точки плавления, при нагревании они постепенно размягчаются, растекаются



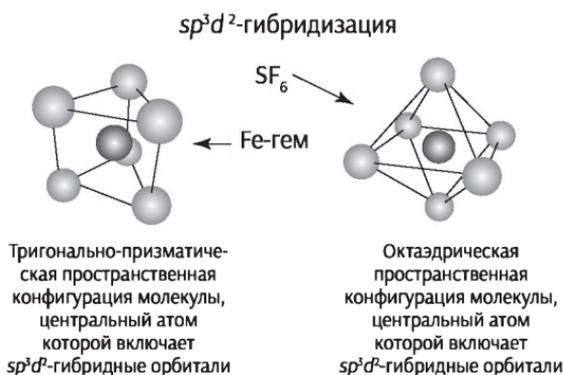
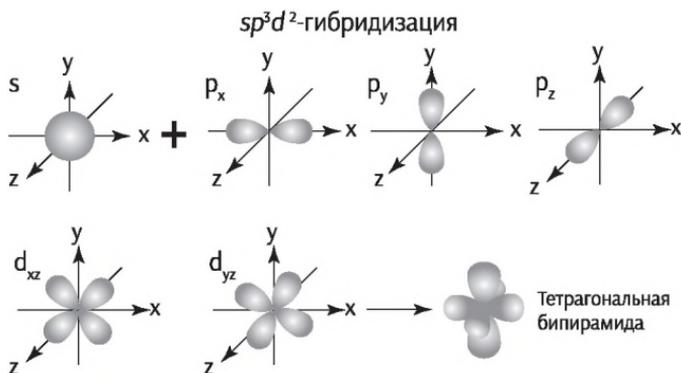


Рис. 3. Типы гибридизации

и в итоге становятся жидкими. При охлаждении такие вещества постепенно затвердевают. К аморфным веществам относятся: силикатное стекло, природные и искусственные смолы, клеи, большинство полимеров и др.

Некоторые вещества могут находиться и в кристаллическом, и в аморфном состояниях, например, сера, оксид кремния(IV).

Кристаллическая структура характеризуется правильным (регулярным) расположением частиц в строго определенных местах в кристалле (упорядоченная структура). При мысленном соединении этих точек линиями получается пространственный каркас, который называют *кристаллической решеткой*. Точки, в которых размещены частицы, называются

узлами кристаллической решетки. Как мы уже знаем, в узлах могут находиться ионы, атомы или молекулы. Эти частицы колеблются в узлах решетки около своего положения равновесия. Если кристалл нагревать, амплитуда (размах) колебаний возрастает и кристаллическое тело расширяется. К каждой частице, находящейся в кристалле, примыкает вплотную только определенное число соседних частиц. Это число ближайших соседних частиц называется *координационным числом*. В разных кристаллах мы наблюдаем разные координационные числа.

На рис. 4 представлена модель кристалла поваренной соли.

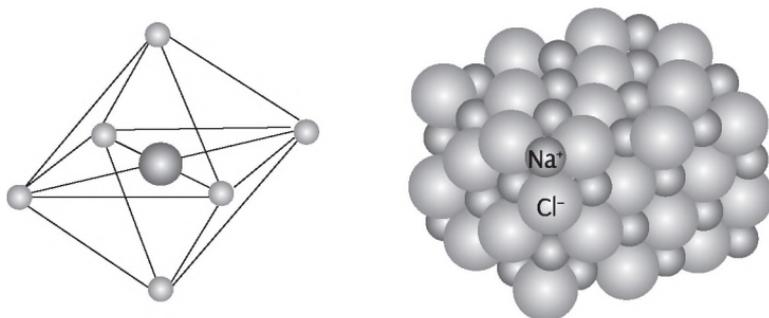


Рис. 4. а) Взаимное расположение частиц в кристаллах NaCl;
б) плотная упаковка частиц в кристаллах NaCl

Около каждого иона хлора располагается 6 ионов натрия, а около каждого иона натрия — 6 ионов хлора. Значит, координационные числа обоих ионов равны 6.

В табл. 6 приведены типы кристаллических решеток с их краткой характеристикой.

При охлаждении некоторых жидких веществ появляется новое их состояние, похожее и на жидкое, и на твердое. В этом состоянии вещество полупрозрачно или непрозрачно, сохраняет текучесть, но уже имеет анизотропные свойства и обладает определенной упорядоченностью структуры. Такое состояние вещества называют **жидкокристаллическим**. Жидкокристаллическое состояние было открыто в результате наблюдений за процессами плавления.

Таблица 6

Типы кристаллических решеток

Тип кр. решетки	Краткая характеристика кристаллической решетки	Свойства веществ с данным типом решетки	Примеры веществ
Атомно-ковалентная	В узлах решетки находятся отдельные атомы, соединенные между собой ковалентными прочными связями	Большая прочность, твердость, высокие температуры плавления и кипения, практически нерастворимы в воде	Алмаз, графит, кремний, $(\text{SiO}_2)_n$
Молекулярная	В узлах решетки находятся молекулы, связанные друг с другом слабыми межмолекулярными силами	В обычных условиях являются газами, жидкостями или легкоплавкими твердыми веществами, плохо растворимы в воде, летучи	Твердый CO_2 («сухой лед»), аммиак, хлороводород, галогены, большинство органических соединений: этанол, глюкоза и др.
Ионная	В узлах решетки находятся разноименно заряженные атомные или молекулярные ионы, прочно связанные между собой силами электростатического притяжения	Тугоплавки, мало летучи, без запаха, часто хорошо растворимы в воде, в твердом состоянии не проводят электрический ток, т. к. в ионных кристаллах нет свободных электронов, а сами ионы находятся в узлах решетки и не могут свободно перемещаться по кристаллу	Основные оксиды, щелочи, соли
Металлическая	В узлах решетки находятся нейтральные и ионизированные атомы, окруженные «электронным газом» — сильно подвижными валентными электронами	Высокие электро-, теплопроводность; переходные металлы имеют высокие температуры плавления, кипения и плотности; металлы главных подгрупп — более легкие, имеют более низкие температуры плавления и кипения	Металлы

По степени молекулярной упорядоченности жидкие кристаллы занимают промежуточное положение между твердыми кристаллами, в которых существует трехмерный дальний порядок, и жидкостями, имеющими только ближний порядок в расположении частиц. Поэтому жидкокристаллическое состояние часто называют **мезоморфным** («мезос» — промежуточный), а само вещество — мезофазой. Природные соединения: высшие жирные кислоты, холестерин, нуклеиновые кислоты, белки, полисахариды, растворенные в воде или физиологических средах, — могут находиться в жидкокристаллическом состоянии, что важно для протекания процессов метаболизма.

Вопросы и задания

1. Составьте электронные формулы молекул CO_2 , N_2 . Сколько σ - и π -связей в каждой молекуле?
2. В каком соединении больше всего выражена полярность связи: CH_4 , NH_3 , H_2O , HF ?
3. Приведите примеры молекул, в которых связь между атомами осуществляется одной и несколькими парами электронов. Укажите в них число σ - и π -связей.
4. Какой тип связи образуется между атомами с зарядом ядра +19 и +9? Представьте схему образования такого соединения.
5. Составьте электронные формулы молекул и частиц: F_2 , Br_2 , HBr , PH_4^+ , H_3O^+ , CO .
6. Изобразите схемы перекрытия электронных облаков в молекулах BeCl_2 , BCl_3 , CCl_4 , H_2O , PH_3 . Укажите валентный угол и форму молекулы.
7. Из каких ионов состоят следующие вещества: CaS , KBr , Na_2S , CsF , Al_2O_3 ? Представьте схему образования этих молекул.
8. В каком гибридном состоянии находятся атомы азота и кислорода в молекулах аммиака и воды соответственно? Чем объясняется изменение величины угла в этих моле-

- кулах по сравнению с величиной угла, соответствующего этому типу гибридизации?
9. Представьте схему образования частиц: $(\text{HF})_6$, $(\text{H}_2\text{O})_3$. Укажите типы связи в этих частицах.
10. Пользуясь дополнительной литературой и интернет-ресурсами, подготовьте презентации в программе PowerPoint, посвященные:
- строению веществ, применяемых в медицинской практике;
 - биологической роли жидкокристаллического состояния.

Тема 1.3. Классы неорганических веществ

В результате изучения темы 1.3 студенты должны

знать: классификацию неорганических веществ, характеристику оксидов, кислот, оснований, солей, их номенклатуру, основные физические и химические свойства;

уметь: давать определение классам веществ, по формуле определять класс соединения, составлять уравнения реакций на основании знания основных химических законов, методов получения и химических свойств классов неорганических веществ.

§ 8. Классификация неорганических веществ.

Генетическая связь между классами неорганических соединений

В настоящее время число химических соединений весьма велико (см. § 1), поэтому очень важна их классификация.

Неорганическая химия — это химия элементов и их соединений, за исключением большинства соединений углерода, которые изучает органическая химия.

Неорганические соединения на основании важнейших химических свойств можно подразделить на следующие классы:

- 1) оксиды (солеобразующие — основные, кислотные, амфотерные и несолеобразующие);
- 2) пероксиды, супероксиды (H_2O_2 , Na_2O_2 , KO_2);
- 3) гидроксиды (основные, кислотные, амфотерные);
- 4) соли (средние, кислые, основные, двойные, смешанные, комплексные, кристаллогидраты);
- 5) бинарные соединения (водородные: бескислородные кислоты (HCl , H_2S) и другие соединения неметаллов с водородом (H_2O , PH_3 , NH_3), гидриды (NaN); галогениды неметаллов (PCl_5 , PCl_3), многие соли и др.

Представим многообразие неорганических веществ в виде схемы (рис. 5).



Рис. 5. Классификация неорганических соединений

Неорганические вещества можно представить в виде более упрощенной схемы:



Оксиды — это соединения химического элемента с кислородом, в котором атом кислорода имеет степень окисления -2 (рис. 6).

Основные оксиды образуют соли при взаимодействии с кислотами или кислотными оксидами.

Кислотные оксиды образуют соли при взаимодействии с основаниями или основными оксидами.

Амфотерные оксиды образуют соли при взаимодействии как с кислотами, так и основаниями.

Несолеобразующие оксиды не взаимодействуют с водой и не образуют солей.

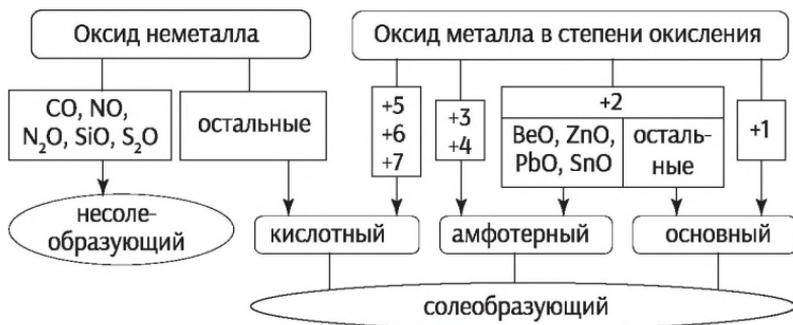


Рис. 6. Классификация оксидов (Н.Е. Дерябина [11])

Определения кислот и оснований, данные Аррениусом, получили название «классических». По Аррениусу, кислота —

это вещество, диссоциирующее в водном растворе на ион водорода и ион кислотного остатка, а основание — вещество, диссоциирующее в водном растворе на ион металла и гидроксид-ион. Такой подход сыграл большую роль в развитии химии, однако он имел определенные ограничения, в частности, аммиак и органические амины не попадали под это определение. Позднее были предложены другие теории кислот и оснований, суть которых мы рассмотрим в § 16.

Классификация кислот и оснований представлена на рис. 7 и 8.

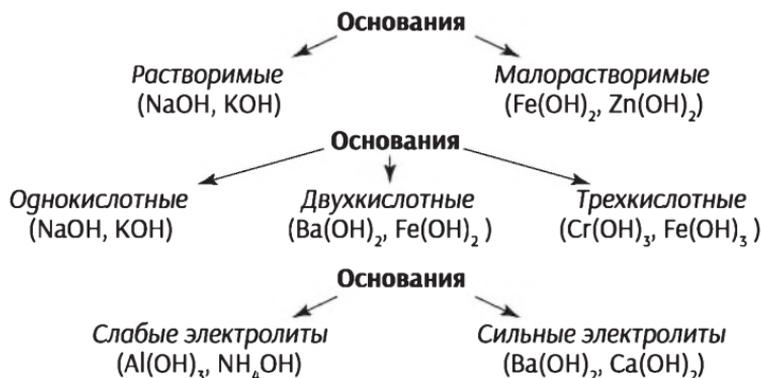
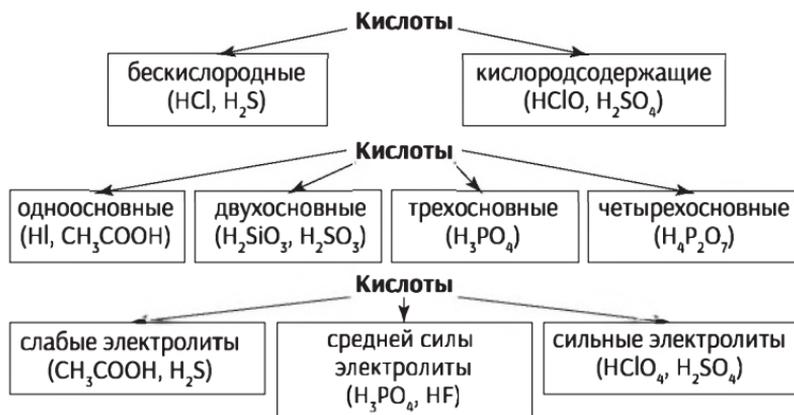


Рис. 7. Классификация оснований



Отметим, что серная кислота является сильным электролитом при диссоциации по первой ступени.

Рис. 8. Классификация кислот

Амфотерные гидроксиды — это гидроксиды, способные образовывать соли при взаимодействии как с кислотами, так и со щелочами.

Соли — это сложные вещества, которые диссоциируют в водных растворах с образованием катионов металла и анионов кислотного остатка, а иногда кроме них и другие частицы, например ионы водорода, гидроксид-ионы, частицы комплексных солей (рис. 9).

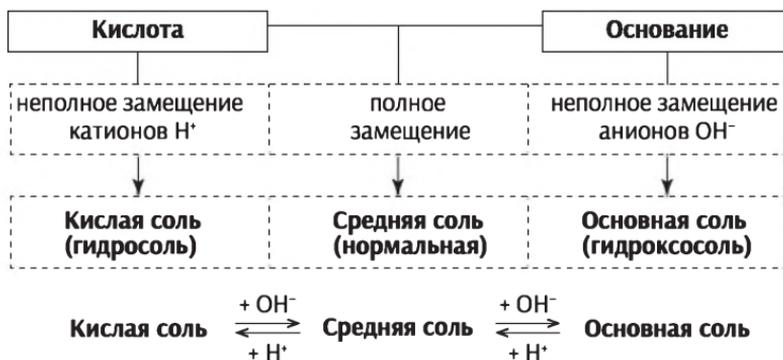
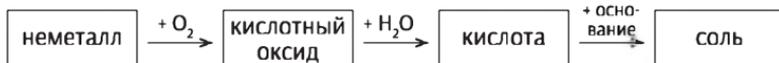


Рис. 9. Классификация солей

Между классами неорганических соединений существует генетическая связь (рис. 10).

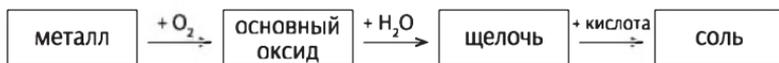
? Предложите конкретные примеры связи классов неорганических соединений в соответствии со схемами на рис. 10.

Основной генетический ряд соединений неметаллов

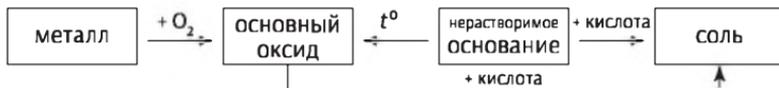


Основные генетические ряды соединений металлов

а) щелочных/щелочноземельных:



б) остальных:



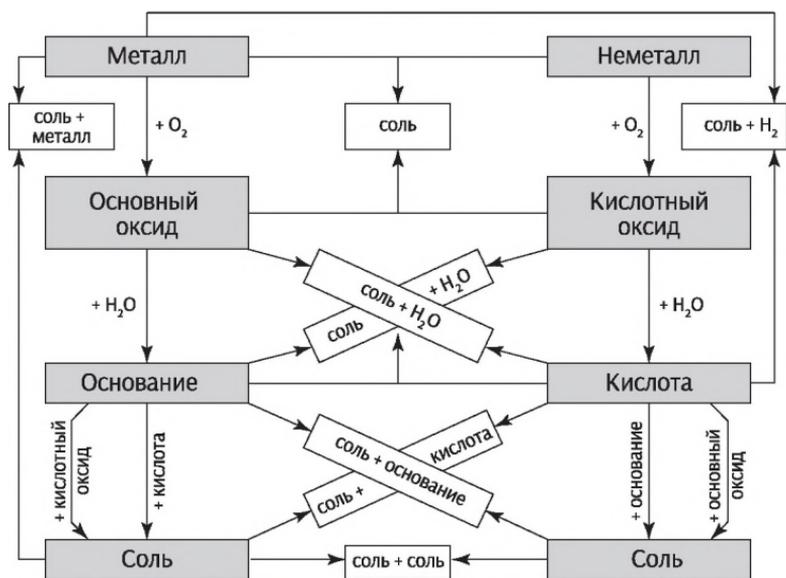


Рис. 10. Генетическая связь между классами неорганических соединений. (Схемы из пособия: Дерябина Н. Е. Химия. Основные классы неорганических веществ. – Москва, 2005. – 60 с.)

Вопросы и задания

1. Назовите важнейшие классы сложных неорганических веществ.
2. Дайте определение каждому классу неорганических соединений.
3. Виды классификации оксидов, кислот, оснований, солей. Примеры.
4. Установите соответствие между оксидом и характером свойств соответствующего ему гидроксида.

Оксид

- 1) As₂O₅
- 2) BeO
- 3) Cl₂O₇
- 4) MgO

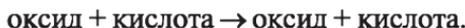
Характер свойств гидроксида

- А) кислотный
- Б) амфотерный
- В) основной

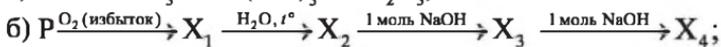
5. Установите соответствие между простым веществом и общей формулой кислородного соединения, которое образуется при его полном сгорании.

Вещество	Общая формула кислородного соединения
1) фосфор	А) Э ₂ O
2) натрий	Б) Э ₂ O ₂
3) сера	В) ЭO
4) хром	Г) Э ₂ O ₃
	Д) ЭO ₂
	Е) Э ₂ O ₅

6. Приведите два уравнения реакций, соответствующих схеме:



7. Осуществите следующие превращения, напишите соответствующие уравнения реакций, назовите вещества, укажите, к какому классу они относятся:



§ 9. Способы получения, номенклатура, физические и химические свойства основных, кислотных и амфотерных оксидов, оснований

Таблица 7

Способы получения оксидов

Тип реакции	Уравнение реакции
Окисление простых веществ	$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$ $4\text{Al} + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3$
Окисление сложных веществ	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ $4\text{FeS} + 7\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$
Восстановление или окисление других оксидов данного элемента	$4\text{FeO} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{PbO}_2 + \text{H}_2 = \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$
Окислительно-восстановительные процессы	$\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
Разложение сложных веществ	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

Физические свойства оксидов

Оксиды по физическим свойствам можно разделить на следующие группы:

1) по агрегатному состоянию:

твердые, например P_2O_5 , SiO_2 , Al_2O_3 ;

жидкие, например SO_3 , Mn_2O_7 , N_2O_5 ;

газообразные, например CO_2 , NO_2 , N_2O ;

2) по растворимости в воде:

растворимые (P_2O_5 , SO_3 , K_2O); нерастворимые (Al_2O_3 , SiO_2 , CuO).

Все кислотные оксиды, кроме SiO_2 , растворимы в воде. К растворимым в воде относятся основные оксиды только щелочных и щелочноземельных металлов. Все амфотерные оксиды нерастворимы в воде.

По химическим свойствам солеобразующие оксиды подразделяются на кислотные, основные и амфотерные.

Химические свойства оксидов

К химическим свойствам оксидов относятся: реакции с водой, кислотных оксидов с основаниями, основных — с кислотами, амфотерных — с кислотами и основаниями (в растворе и расплаве); кислотных и основных оксидов между собой, амфотерных оксидов с кислотными и основными оксидами.

Примеры химических реакций оксидов представлены в табл. 8.

Таблица 8

Химические свойства оксидов

Реагент	Уравнение реакции	Примечание
H_2O	$K_2O + H_2O = 2KOH$ $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$	С водой реагируют только те оксиды, которые дают растворимые гидроксиды
Оксид	$K_2O + CO_2 = K_2CO_3$ $K_2O + Al_2O_3 = 2KAlO_2$ $Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3$	Между собой реагируют кислотные и основные оксиды. Амфотерные оксиды реагируют и с кислотными, и с основными оксидами

Окончание табл. 8

Реагент	Уравнение реакции	Примечание
Кислота	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	С кислотами реагируют основные и амфотерные оксиды
Основание (щелочь)	$\text{SO}_3 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\text{сплавление}} 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Со щелочами реагируют кислотные и амфотерные оксиды

Номенклатура оксидов

Названия оксидов образуются из слова «оксид» с добавлением названия элемента в родительном падеже, после чего указывается его валентность римскими цифрами, если она переменная. Например: SO_2 — оксид серы(IV), SO_3 — оксид серы(VI).

Иногда вместо степени окисления элемента указывают греческими числительными (моно-, ди-, три-, тетра-) число атомов кислорода в молекуле оксида, приходящихся на один атом элемента. Например, NO — монооксид азота, NO_2 — диоксид азота, SO_3 — триоксид серы.

Кислотные оксиды, кроме того, называют также ангидридами соответствующих им кислот. Например, диоксиду серы SO_2 соответствует сернистая кислота H_2SO_3 , триоксиду серы SO_3 — серная кислота H_2SO_4 . Кислотные оксиды можно рассматривать как продукт отнятия воды от кислот. Например, SO_2 — ангидрид сернистой кислоты (сернистый ангидрид); SO_3 — ангидрид серной кислоты (серный ангидрид).

Некоторые оксиды имеют собственные, так называемые тривиальные, исторически сложившиеся названия. Например, CO_2 — углекислый газ, CO — угарный газ, CaO — негашеная известь, N_2O — «веселящий газ».

Физические свойства оснований

По растворимости в воде основания можно разделить на растворимые и нерастворимые. К растворимым основаниям относятся гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, а также гидроксид аммония NH_4OH ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Таблица 9

Способы получения оснований (основных гидроксидов)

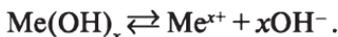
Тип реакции	Уравнение реакции	Примечания
Взаимодействие металла с водой	$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$ $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\uparrow$	Таким способом можно получить только растворимые основания (щелочи)
Взаимодействие гидридов щелочных и щелочно-земельных металлов с водой	$\text{KH} + \text{H}_2\text{O} = \text{KOH} + \text{H}_2\uparrow$	Гидриды за счет аниона H^- являются сильными восстановителями, а вода — окислителем
Взаимодействие основных оксидов с водой	$\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH}$ $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2$	Этим способом можно получить только растворимые основания (щелочи)
Реакции обмена	$\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} =$ $= \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 =$ $= \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NaOH}$	Этим способом можно получить и растворимые, и нерастворимые основания при условии, что в результате реакции образуется осадок
Полный гидролиз солей	$\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} =$ $= 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$ $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O} =$ $= 2\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{CO}_2\uparrow$	Реакция возможна, если соль образована слабым основанием и слабой кислотой
Электролиз растворов солей	$2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\uparrow + 2\text{NaOH}$	В случае восстановления воды при электролизе, а не катиона металла

По агрегатному состоянию все неорганические основания являются твердыми веществами (кроме гидроксида аммония).

Многие гидроксиды окрашены, что имеет значение для их идентификации. Например, гидроксиды калия и натрия белого цвета, гидроксид железа(III) — красно-бурого, гидроксид меди(II) — голубого, гидроксид никеля(II) — зеленого цвета.

Химические свойства оснований

Химические свойства оснований обусловлены наличием в их составе гидроксильной группы OH^- , которая образуется в их растворах в процессе электролитической диссоциации:



Присутствие ионов OH^- в водных растворах оснований обуславливает щелочную среду в них. Растворы щелочей меняют окраску индикаторов (табл. 10).

Таблица 10

Окраска индикаторов в растворах щелочей

Индикатор	Окраска индикатора в нейтральной среде	Окраска индикатора в растворе щелочи при $\text{pH} > 7$
Лакмус	Фиолетовый	Синий
Метилоранж	Оранжевый	Желтый
Фенолфталеин	Бесцветный	Малиновый

Для оснований характерны следующие химические свойства: реакции с кислотами, кислотными оксидами, разложение; взаимодействие щелочей с амфотерными оксидами, солями, неметаллами (Si, Cl, S) и металлами (Zn, Al).

В табл. 11 приведены реакции, характеризующие свойства оснований.

Таблица 11

Химические свойства оснований

Реагент	Уравнение реакции	Примечания
Кислотный оксид	$\text{SO}_3 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{P}_2\text{O}_5 + 6\text{NaOH} = 2\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	Реакция возможна с растворимыми основаниями (щелочами)
Кислота	$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow = \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Реакции нейтрализации
Соль	$\text{FeCl}_3 + 3\text{KOH} = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{KCl}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NaOH}$	Растворы щелочей взаимодействуют с растворами солей, если в результате образуется осадок
Амфотерные металлы	$\text{Zn} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ или $\text{Zn} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2 \uparrow$	С амфотерными металлами реагируют растворы щелочей

Окончание табл. 11

Реагент	Уравнение реакции	Примечания
Неметаллы	$3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} \xrightarrow{t^\circ} 5\text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cl}_2 + 2\text{KOH} \xrightarrow{\text{на холоду}} \text{KCl} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$ $3\text{S} + 6\text{KOH} \xrightarrow{t^\circ} \text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{K}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	В зависимости от условий реакции могут протекать по-разному
Амфотерные оксиды и гидроксиды	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{KOH} = \text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$	В ходе этих реакций в растворах образуются гидроксокомплексы

Номенклатура оснований

Названия оснований образуются из слова «гидроксид» с добавлением названия металла в родительном падеже и указанием его валентности римскими цифрами. Например, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — гидроксид железа(III), $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — гидроксид железа(II). Растворимые основания, щелочи называются также едкими за их способность разъедать ткани. Например, NaOH — едкий натр, KOH — едкое кали.

Вопросы и задания

1. Перечислите способы получения оксидов.
2. Напишите уравнения реакций, свидетельствующих о свойствах оксидов: FeO , CaO , SO_3 , P_2O_5 , CrO_3 .
3. Расположите следующие оксиды в порядке уменьшения кислотных свойств: CaO , SrO , SO_2 , GeO_2 , SO_3 . Как связаны кислотные свойства оксидов элементов с их неметаллическими свойствами?
4. Как доказать амфотерный характер ZnO , Al_2O_3 ? Напишите соответствующие уравнения реакций.
5. Какие из перечисленных веществ будут реагировать с гидроксидом калия: Na_2HPO_4 , ZnO , MgO , Ag , SO_2 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, CuSO_4 , KCl ? Напишите уравнения возможных реакций в молекулярном и ионном виде.
6. Классифицируйте следующие основания по кислотности: RbOH , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

7. Оксид кальция массой 14 г обработали раствором, содержащим 35 г азотной кислоты. Какая масса соли образуется? *Ответ:* 41 г.

§ 10. Способы получения, номенклатура, физические и химические свойства кислот, амфотерных гидроксидов

Таблица 12

Способы получения кислот

Тип реакции	Уравнение реакции	Примечания
Соединения, полученные из простых веществ	$H_2 + Cl_2 = 2HCl$ $H_2 + S = H_2S$	Способ получения бескислородных кислот
Взаимодействие кислотных оксидов с водой	$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$ $Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4$	Способ получения оксокислот (кроме кремниевой, т. к. оксид SiO_2 в воде нерастворим)
Реакции обмена, взаимодействие солей с кислотами	$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 \downarrow + 2NaCl$ $Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$	Более сильная и более устойчивая кислота вытесняет более слабую и менее устойчивую кислоту

Физические свойства кислот

По агрегатному состоянию кислоты могут быть твердыми веществами, как, например, борная H_3BO_3 , кремниевая H_2SiO_3 , ортофосфорная H_3PO_4 , йодная HIO_4 кислоты, а также жидкими, например серная H_2SO_4 , азотная HNO_3 кислоты. Большинство кислот растворяется в воде.

Некоторые бескислородные кислоты являются растворами газов в воде, например, соляная кислота (HCl) — раствор хлороводорода (содержание не более 40%), сероводородная (H_2S) — раствор сероводорода (содержание не более 0,5%).

Химические свойства кислот

Химические свойства кислот обусловлены наличием в их растворах иона H^+ — протона, образующегося при электролитической диссоциации кислот в водных растворах:



В присутствии кислот окраска индикаторов меняется за счет кислой среды раствора (табл. 13).

Таблица 13

Окраска индикаторов в растворах кислот

Индикатор	Окраска индикатора в нейтральной среде	Окраска индикатора в растворе кислоты при pH < 7
Лакмус	Фиолетовый	Красный
Метилоранж	Оранжевый	Красный
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный

В табл. 14 приведены реакции, характеризующие свойства кислот.

Таблица 14

Химические свойства кислот

Реагент	Уравнение реакции	Примечание
Металл	$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 \uparrow$ $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2 \uparrow$	Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, из разбавленных кислот (кроме азотной) вытесняют водород
Оксид металла	$CaO + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O$ $CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$	
Основание	$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$ $Cu(OH)_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O$ $Al(OH)_3 + 3HCl = AlCl_3 + 3H_2O$	В реакции нейтрализации могут участвовать растворимые, нерастворимые и амфотерные основания
Соль	$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$ $BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2HCl$ $2CH_3COONa + H_2SO_4 = 2CH_3COOH + Na_2SO_4$	Реакции с солями возможны, если в результате реакции образуется нерастворимая соль или более слабая кислота

Номенклатура кислот

Названия кислот образуются по схеме:

а) бескислородные кислоты

название элемента кислотообразователя +

+ «о» соединительная гласная + «водородная» кислота

Например, HCl — хлороводородная кислота; H₂S — сероводородная кислота.

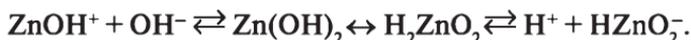
б) кислородсодержащие, оксокислоты
*название элемента-кислотообразователя +
+ суффикс + окончание -ая*

Если элемент образует несколько оксокислот, то суффиксы *-н-* или *-ов-* используются в кислотах с большей степенью окисления элемента, при меньших степенях окисления используются суффиксы в следующей последовательности в порядке повышения степени окисления: *-оватист-*, *-ист-*, *-оват-*. Например, HClO — хлорноватистая, HClO_2 — хлористая, HClO_3 — хлорноватая, HClO_4 — хлорная кислота.

Амфотерные гидроксиды.

Способы получения, химические свойства

Вещества, проявляющие одновременно и кислотные, и основные свойства, называют амфотерными, или амфолитами. Амфотерные гидроксиды образованы элементами с амфотерными свойствами. Например: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_4$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и др. Они представляют собой малорастворимые в воде вещества, которые диссоциированы и по кислотному, и по основному типу. Например:

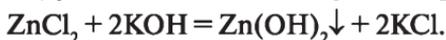
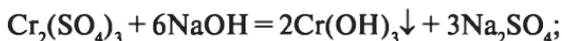


Диссоциация по кислотному типу усиливается в щелочной среде, а по основному типу — в кислой среде.

Амфотерные гидроксиды представляют собой твердые, нерастворимые в воде вещества.

Способы получения амфотерных гидроксидов

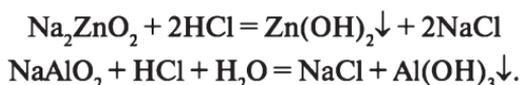
1. Получают амфотерные гидроксиды действием щелочей на растворимые соли соответствующих металлов:



2. Амфотерные гидроксиды образуются также в процессе разрушения гидроксокомплексов при действии кислот:



Или при растворении в растворах кислот цинкатов или метаалюминатов:

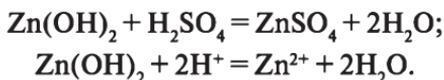


Во всех этих случаях следует брать строго рассчитанное количество кислоты, так как в избытке кислоты образовавшиеся амфотерные гидроксиды будут растворяться.

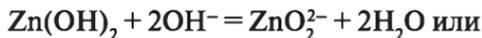
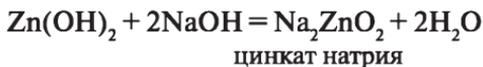
Химические свойства амфотерных гидроксидов

Особенность химических свойств амфотерных гидроксидов состоит в том, что они взаимодействуют и с кислотами, и с основаниями с образованием солей, но амфотерный металл может входить и в состав катиона, и в состав аниона в зависимости от природы реагента.

1. При взаимодействии с кислотами амфотерный гидроксид проявляет основные свойства, амфотерный металл образует катион:



2. При взаимодействии со щелочами амфотерный гидроксид проявляет кислотные свойства. Амфотерный металл входит в состав аниона образующейся соли:



$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ тетрагидроксоцинкат натрия



3. Как и нерастворимые основания, амфотерные гидроксиды при нагревании разлагаются с отщеплением воды (дегидратируются):



Вопросы и задания

1. Составьте уравнения электролитической диссоциации следующих гидроксидов: HClO_4 , H_3PO_4 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, H_2S , $\text{Al}(\text{OH})_3$.
2. Какие кислоты могут быть получены непосредственным взаимодействием с водой оксидов: P_2O_5 , CO_2 , N_2O_5 , NO_2 , SO_2 ? Приведите уравнения реакций.
3. Определите степень окисления кислотообразующего элемента, составьте графические формулы и назовите следующие кислоты: H_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HMnO_4 , HClO_2 , HClO_4 .
4. Приведите молекулярные и ионные уравнения реакций между:
 - а) соляной кислотой и гидроксидом калия;
 - б) серной кислотой и гидроксидом цинка;
 - в) азотной кислотой и оксидом кальция.
5. Осуществите следующие превращения:



Назовите вещества, классы.

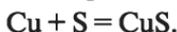
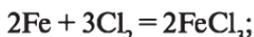
6. На растворение 8 г оксида меди(II) затратили 200 г раствора серной кислоты. Рассчитайте массовую долю серной кислоты в исходном растворе. *Ответ:* 4,9%.

§ 11. Соли. Способы получения. Свойства солей

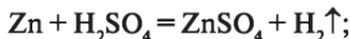
Способы получения солей

Соли являются продуктами взаимодействия всех основных классов неорганических соединений. Ниже представлены основные способы получения солей.

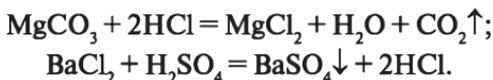
1. Взаимодействие металла с неметаллом:



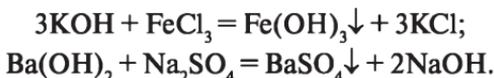
2. Взаимодействие металлов с кислотами:



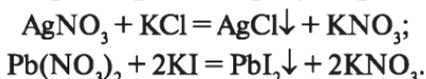
9. Взаимодействие кислот с солями. В результате реакции более сильная и устойчивая кислота вытесняет более слабую кислоту:



10. Взаимодействие оснований с солями. Возможно при условии образования малорастворимого продукта реакции:



11. Взаимодействие соли с солью. Возможно при условии образования малорастворимого продукта реакции:



Физические свойства солей

Соли являются наиболее многочисленным классом неорганических веществ. При обычных условиях это твердые кристаллические вещества белого цвета или окрашенные в различные цвета. Например, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — оранжевый, K_2CrO_4 — желтый, NiSO_4 — зеленый, CuS — черный, CoCl_2 — розовый.

По растворимости соли делятся на растворимые (р), малорастворимые (м) и нерастворимые (н) (см. «Таблицу растворимости», Приложение).

Растворы солей характеризуются высокой электропроводностью за счет наличия в их растворах свободных ионов.

Химические свойства солей

Растворимые соли в водных растворах подвергаются полной диссоциации, так как соли имеют ионную кристаллическую решетку. При этом в их растворах образуются катионы металлов и анионы кислотных остатков, например: $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe}^{+3} + 3\text{Cl}^-$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow 3\text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-}$.

Кислые соли диссоциируют на катионы металла и сложные анионы, например: $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$.

Основные соли диссоциируют на сложные катионы и анионы кислотных остатков, например:



Химические свойства солей представлены в табл. 15.

Таблица 15

Химические свойства солей

Реагент	Уравнение реакции	Примечание
Металл	$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$ $Cu + Hg(NO_3)_2 = Cu(NO_3)_2 + Hg$	Более активные металлы вытесняют из солей менее активные металлы
Кислота	$MgCO_3 + 2HCl =$ $= MgCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$ $BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2HCl$	Реакция идет в направлении образования более слабой или более летучей кислоты, чем кислота, образующая соль
Щелочь	$3KOH + FeCl_3 = Fe(OH)_3 \downarrow + 3KCl$ $Ba(OH)_2 + Na_2SO_4 =$ $= BaSO_4 \downarrow + 2NaOH$	Реакция идет в направлении образования нерастворимых оснований или соли
Соль	$3CaCl_2 + 2K_3PO_4 =$ $= Ca_3(PO_4)_2 \downarrow + 6KCl$ $Pb(NO_3)_2 + 2NaCl =$ $= PbCl_2 \downarrow + 2NaNO_3$	Две растворимые соли взаимодействуют, если в результате реакции образуется нерастворимая соль
Термолиз	$CaCO_3 \xrightarrow{t^0} CaO + CO_2$ $2NaNO_3 \xrightarrow{t^0} 2NaNO_2 + O_2$	Многие соли подвергаются разложению при нагревании
Гидролиз солей	$2CuSO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons (CuOH)_2SO_4 + H_2SO_4$ $Cu^{+2} + H_2O \rightleftharpoons CuOH^+ + H^+$ $Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH$ $CO_3^{-2} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$	Соли, образованные слабыми кислотами или основаниями, подвергаются гидролизу

Номенклатура солей

Названия средних солей образуются от названия кислотного остатка с добавлением названия металла в родительном падеже и указанием его валентности римскими цифрами. Например: $FeCl_3$ — хлорид железа(III), $FeCl_2$ — хлорид железа(II), $CrSO_4$ — сульфат хрома(II), $Cr_2(SO_4)_3$ — сульфат хрома(III).

В том случае, если соль кислая, название соли составляется по схеме:

«гидро-» или «дигидро-» + название аниона +
+ название металла + валентность металла.

Например: Na_2HPO_4 — гидрофосфат натрия, NaH_2PO_4 — дигидрофосфат натрия.

Названия основных солей составляются по схеме:

«гидроксо-» или «дигидроксо-» + название аниона +
+ название металла + валентность металла.

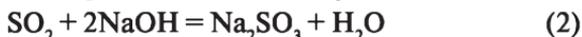
Например: $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2$ — гидроксохлорид хрома(III),
 $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$ — дигидроксохлорид хрома(III).

Мини-тренажер

✓ Через 500 мл 1М раствора едкого натра пропущено 11,2 л оксида серы(IV) при н. у. Какая соль и в каком количестве образовалась?

Решение.

При взаимодействии SO_2 и гидроксида натрия может образоваться две соли: средняя и кислая —



Чтобы установить формулу соли, необходимо знать количественное соотношение оксида и щелочи. Рассчитаем количества исходных веществ:

$$n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V_{(\text{р-ра})} = 1 \cdot 0,5 = 0,5 \text{ моль};$$

$$n(\text{SO}_2) = \frac{V(\text{SO}_2)}{V_m} = \frac{11,2}{22,4} = 0,5 \text{ моль}.$$

Так как $\frac{n(\text{SO}_2)}{n(\text{NaOH})} = \frac{0,5}{0,5} = \frac{1}{1}$, следовательно образовалась

соль NaHSO_3 .

Рассчитаем количество соли:

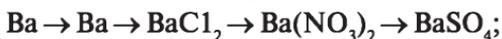
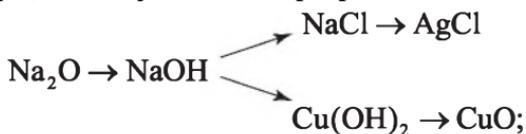
$$n(\text{NaHSO}_3) = n(\text{SO}_2) = n(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ моль}.$$

Ответ: 0,5 моль NaHSO_3 .

Вопросы и задания

1. Напишите формулы всех теоретически возможных солей, отвечающих взаимодействию:
 - а) гидроксида кальция и ортофосфорной кислоты (4 соли);
 - б) гидроксида железа(III) и серной кислоты (4 соли).

2. Приведите все возможные способы получения сульфата меди.
3. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить указанные превращения:



Назовите вещества, укажите классы, к которым они относятся.

4. Через 800 мл 0,5М раствора гидроксида бария пропустили 17,92 л оксида серы(IV). Какая соль и какой массой образуется? *Ответ:* 119,6 г.
5. Какая масса соли образуется при смешивании 40 мл раствора с массовой долей азотной кислоты 0,2 ($\rho = 1,12$ г/мл) и 35 мл раствора с массовой долей гидроксида натрия 0,15 ($\rho = 1,17$ г/мл)? *Ответ:* 12,1 г.

Тема 1.4. Комплексные (координационные) соединения

После изучения темы 1.4 студенты должны

знать: структуру комплексных соединений, их классификацию, природу химической связи в комплексных соединениях; типы гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя, важнейшие биоконплексы;

уметь: определять координационное число и степень окисления центрального атома, заряд внутренней и внешней сферы, характеризовать прочность комплекса по константе нестойкости.

§ 12. Классификация, строение, номенклатура, получение комплексных соединений

В природе существует очень много сложных по составу и строению соединений, называемых комплексными (от лат. *complexus* — связь, сочетание). Чтобы разобраться и понять, какова структура комплексных соединений, необходимо опираться на знания строения атомов, химической связи, гибридизации атомных орбиталей.

Все вещества в природе делятся на соединения:

1) I порядка — соединения, образование которых можно объяснить с позиций классической теории валентности.

Например: KCl , $CuCl_2$, Na_2O , CuO и т. д.;

2) II (высшего) порядка, которые делятся на:

а) двойные соли ($KAl(SO_4)_2$ и др.);

б) комплексные (координационные) соединения ($K_4[Fe(CN)_6]$, $K_2[Zn(OH)_4]$ и др.).

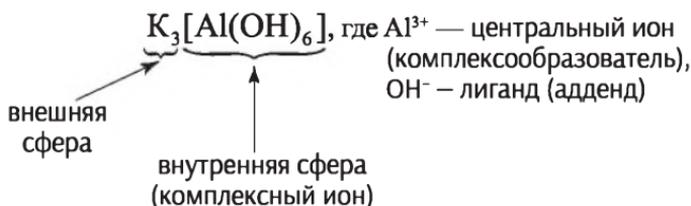
 Основные представления о комплексных соединениях введены в химию А. Вернером (1893 г., швейцарский ученый). В России большой вклад в химию координационных (комплексных) соединений внесли Л. А. Чугаев, К. Б. Яцимирский, А. А. Гринберг, И. И. Черняев и др.

Первой теорией, которая наиболее удачно объясняла свойства и строение комплексных соединений, была теория А. Вернера, согласно которой в молекуле комплексного соединения различают две сферы — внутреннюю (координационную) и внешнюю.

Во внутреннюю сферу комплексных соединений входят центральный ион или атом, координирующий вокруг себя некоторое число лигандов (аддентов). Внутреннюю сферу обычно заключают в квадратные скобки и называют комплексным ионом.

Заряд комплексного иона определяется как алгебраическая сумма зарядов всех частиц, входящих в этот ион.

Ионы, не вошедшие в комплексный ион, образуют внешнюю сферу, например:



Внутренняя сфера комплексного соединения — совокупность центрального атома и лигандов.

Внешняя сфера — ионы, не входящие во внутреннюю сферу и связанные с комплексным ионом ионной связью.

Во внешней сфере могут быть нейтральные молекулы (если внутренняя сфера не имеет заряда), например молекулы карбамида (мочевина) $(NH_2)_2CO$. Известны комплексные соединения, когда и внутренняя, и внешняя сферы являются комплексными. В таких случаях роль внешней координационной сферы для каждого из ионов выполняет другой комплексный ион. Например, $[Cu(NH_3)_4]_2[Fe(CN)_6]$.

Комплексное соединение всегда электронейтрально, поэтому суммарный заряд внешней сферы равен по значению и противоположен по знаку заряду внутренней сферы.

Комплексные соединения (к. с.) — соединения высшего порядка, в состав которых входят сложные ионы, состоящие из центральных атомов и лигандов, которые способны самостоятельно существовать как в кристаллах, так и в растворе.

Можно дать и другое определение комплексным соединениям.

Комплексные соединения — это устойчивые сложные вещества, в которых обязательно имеются связи, образованные по донорно-акцепторному механизму.

Следует отметить, что в настоящее время известны исключения, не подпадающие под приведенное определение, и не все комплексы являются устойчивыми.

В комплексном соединении важная роль принадлежит центральному атому или иону, называемому **комплексобразователем**. Вокруг него располагаются (координируются) молекулы или анионы, которые называются **лигандами**. Комплексобразователь (акцептор электронных пар) предоставляет вакантные атомные орбитали для электронных пар лигандов — доноров электронных пар.

Различают 2 группы комплексобразователей:

1. Катионы *d*- и *f*-элементов (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , La^{3+} , Nd^{3+} и др.); некоторые *p*-элементы в положительной степени окисления (P^{5+} , S^{6+} , N^{5+} , Cl^{7+} и др., $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$), а также *s*-элементы (Na^+ , K^+ , Be^{2+} и др., $[\text{Be}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$).

2. Нейтральные атомы *d*-элементов (Fe, Co, Ni, Cr и т. д.), а также элементы благородных газов, например: $[\text{Co}(\text{CO})_4]^0$; $[\text{Xe}(\text{H}_2\text{O})_6]^0$.

Наибольшей комплексообразующей способностью обладают *d*- и *f*-элементы (в виде ионов или атомов).

Наименьшей комплексообразующей способностью обладают *s*-элементы.

Лигандами могут быть:

- 1) анионы (Cl^- , OH^- , F^- , CN^- , NO_2^- , NCS^- и др.);
- 2) полярные молекулы (H_2O , NH_3 , CO , NO и др.);
- 3) неполярные, но хорошо поляризующиеся молекулы органических соединений ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ — этилендиамин, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — мочевина и др.).

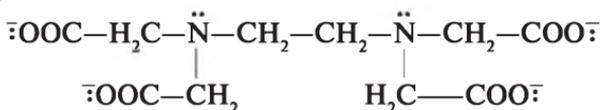
Лиганды могут занимать в координационной сфере одно или несколько мест, т. е. соединяться с комплексобразователем посредством одного, двух или нескольких атомов.

Дентатность лиганда определяется числом донорных центров лигандов, участвующих в координации. По этому признаку лиганды делятся на моно-, ди-, ... полидентатные.

Итак, различают лиганды:

- 1) монодентатные: $:\text{CN}^-$, $:\text{OH}^-$, $:\text{Cl}^-$, H_2O и др.;
- 2) бидентатные: $\text{H}_2\ddot{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} .

3) полидентатные, например этилендиаминтетраацетат (ЭДТА):



Координационное число — число, показывающее, сколько σ -связей образует комплексообразователь с лигандами.

Координационное число комплексообразователя для монодентатных лигандов совпадает с их количеством, для прочих — равно произведению числа лигандов на их дентатность.

Например, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — к.ч. = 6, число лигандов тоже шесть;

$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ — к.ч. = 6, а лигандов только три ($3 \cdot 2 = 6$), где *en* — этилендиамин.

Величина координационного числа зависит от многих факторов, например от химической природы комплексообразователя и лиганда, их заряда и радиуса.

Итак, обязательными компонентами комплексного соединения являются комплексообразователь (центральный атом) и лиганды.

Соединения, имеющие внутреннюю и внешнюю сферы, относят к **электролитам**.

Соединения, не имеющие внешней сферы, — к **неэлектролитам**. Например, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — электролит, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ — неэлектролит.

Классификация комплексных соединений

Существуют разные классификационные признаки комплексных соединений.

Как можно классифицировать комплексные соединения?

1. По принадлежности к определенному классу соединений:

— комплексные кислоты — $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$;

— комплексные основания — $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$;

— комплексные соли — $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

2. По природе лигандов:

— аквакомплексы — $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$;

– амминокомплексы (аммиакаты) — $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; к аммиакатам близки аминаты, в которых лигандами являются органические производные аммиака — амины;

– ацидокомплексы (лиганды — анионы различных кислот) — $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;

– гидроксокомплексы — $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$;

– карбонилы (лиганд — монооксид углерода, комплексобразователь в нулевой степени окисления) — $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.

3. По знаку заряда комплексного иона:

– катионные — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$;

– анионные — $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$;

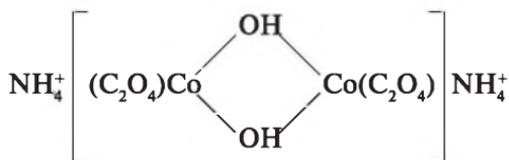
– нейтральные — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (не имеют внешней сферы).

4. По внутренней структуре комплексного соединения:

– по числу атомов комплексобразователя: моно- и полиядерные.

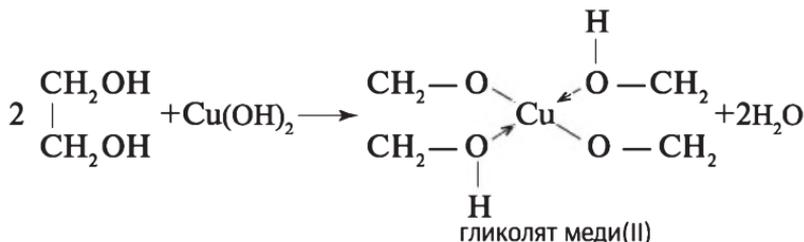
Если в комплексном ионе или нейтральном комплексе содержатся два и более комплексобразователя, то этот комплекс называется **многоядерным**. Среди многоядерных комплексов выделяют **мостиковые**, **кластерные** и многоядерные комплексы **смешанного типа**.

Атомы комплексобразователя могут быть связаны между собой с помощью **мостиковых лигандов**, функции которых выполняют ионы OH^- , Cl^- , NH_2^- , O_2^{2-} , SO_4^{2-} и некоторые другие. Так, в комплексном соединении $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]$ мостиковыми служат бидентатные гидроксидные лиганды:

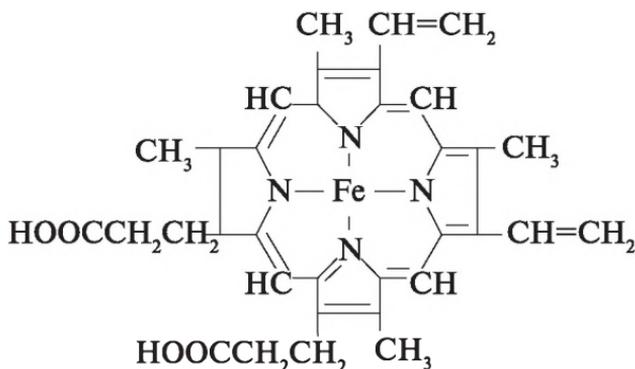


Многоядерные комплексы **смешанного типа** содержат как связь **комплексобразователь—комплексобразователь**, так и **мостиковые лиганды**. Примером комплекса смешанного типа

Гликолят меди — классический пример внутрикомплексного соединения:



В области биохимии важнейшие вещества — гемоглобин, цитохромы, хлорофилл и др. — представляют собой координационные металлоорганические хелатные соединения.

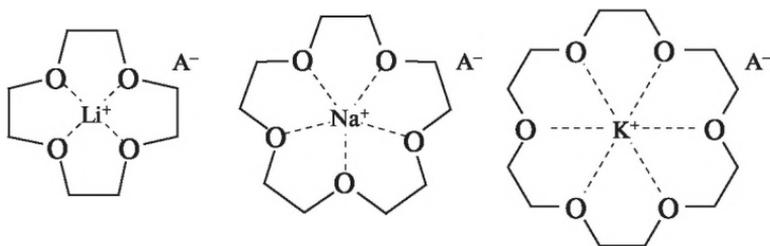


Гемоглобин — хелат железа (гем), связанный с белком (глобином), хлорофилл — хелат магния. Оба хелата содержат 4 кольца — пиррола, координированных к центральному иону металла и связанных между собой мостиковыми группами —CH—. В результате образуется так называемая порфириновая структура. К. ч. катиона Fe^{2+} в этой молекуле равно 6, но лишь 4 положения заняты атомами азота порфиринового лиганда, образуя гем, пятое положение занято азотом гистидина в белке глобине, а шестое — молекулой H_2O , которая связана с комплексообразователем лабильно. При оксигенации молекула O_2 занимает шестое вакантное место в координационной сфере Fe^{2+} , связывание происходит

обратимо, без изменения степени окисления Fe^{2+} . Токсичное действие CO объясняется образованием устойчивого комплекса CO с гемоглобином, что нарушает важную функцию гемоглобина — переносчика O_2 в организме и может привести к летальному исходу.

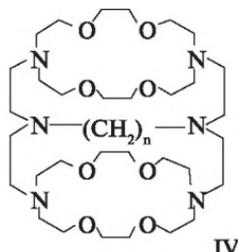
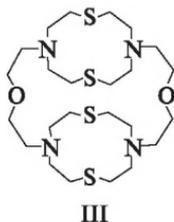
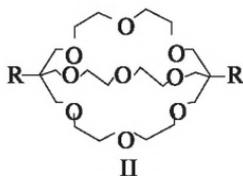
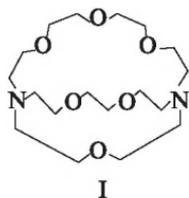
6. Макроциклические комплексные соединения образуются полидентатными циклическими лигандами, внутри которых размещается центральный атом. Лиганды называются «хозяин», а центральный атом — «гость». «Гость», размещенный во внутренней полости «хозяина», изолирован от окружающей среды. Например, мембранно-активные комплексы (ионофоры), краун-эфиры, криптанды.

Во внутренней полости **краун-эфира** катион металла прочно удерживается за счет полярных взаимодействий. Меняя геометрические параметры краун-эфиров, можно заранее наметить размер получающегося цикла и тем самым точно «настроить» его на катион определенного размера (Li^+ , Na^+ или K^+). Это заметно повышает растворимость конкретного неорганического соединения и увеличивает реакционную способность освободившегося аниона A^- (например, Cl^-):



Криптанды — макрогетероциклические соединения, состоящие из 2 или более циклов, содержащих гетероатомы, соединенные между собой этиленовыми мостиками; являются полидентатными лигандами в комплексах с катионами металлов. В молекулах криптандов атомами, общими для всех циклов (узловыми атомами), могут быть C и N, атомами в циклах — O, S и N.

Например:



Ионофоры — органические вещества, осуществляющие перенос катионов щелочных и щелочноземельных металлов или NH_4^+ через биологические мембраны. К ионофорам относятся многие антибиотики, например ваиномицин, нактины, энниатины, моненсин, кальцимицин, некоторые макроциклические полиэфиры, криптанды. В основе действия ионофоров лежит их способность образовывать комплексы с транспортируемыми катионами.

Представление о номенклатуре комплексных соединений

Для составления названия комплексного соединения указывают в следующем порядке: число лигандов (моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т. д.), название лиганда (если их несколько, то сначала — анионные, потом — нейтральные, перечисление производят в алфавитном порядке) и в последнюю очередь — центральный атом. Комплексные катионы и нейтральные комплексы (молекулы) не имеют отличительных суффиксов, комплексные анионы имеют суффикс *-ат*, который добавляют к латинскому названию атома комплекссообразователя. После названия комплексобразователя указывают в скобках степень его окисления.

Названия анионных лигандов оканчиваются на «о»: сульфато-, тиосульфато-, фосфато-, нитрато-.

В некоторых случаях в названии лиганда отражается способ его присоединения к центральному атому. При координации через серу лиганд SCN^- имеет название — тиоцианато-; через азот (NCS^-) — изотиоцианато-.

Для нейтральных лигандов используются немодифицированные названия (например, мочевины, пиридин, этилендиамин и др.). Исключения составляют: вода — «аква» и аммиак — «аммин».

Группы NO и CO, если они связаны непосредственно с ионом металла, называются -нитрозил- и -карбонил-.

Например: $\text{Na}[\text{CuCl}_2]$ — дихлорокупрат(I) натрия;

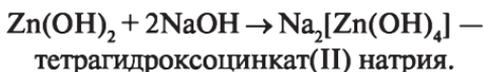
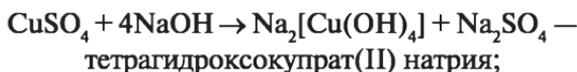
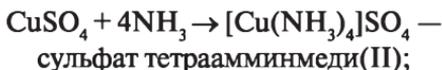
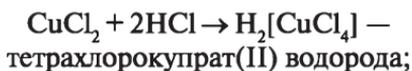
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ — хлорид хлоротриамминплатины(II);

$(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$ — тетрахлородигидроксоплатинат(IV) аммония;

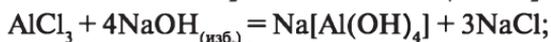
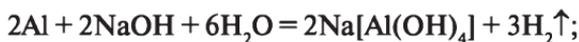
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ — дихлородиамминплатина (степень окисления не указывают, т. к. она определяется алгебраически в силу электронейтральности комплекса).

Примеры получения комплексных соединений

Как правило, комплексные соединения получают при взаимодействии солей с кислотами, основаниями, другими солями, амфотерных гидроксидов со щелочами. Например:



Комплексные соединения алюминия можно получить разными способами:



- ? Назовите полученное комплексное соединение алюминия. Алюминий может иметь координационное число, равное 6. Предложите способ получения такого комплекса.

Мини-тренажер

- ✓ 1. Укажите координационное число и степень окисления центрального атома металла в следующих координационных соединениях:



Решение.

Исходя из определения, что координационное число (к.ч.) — это число связей комплексообразователя с лигандами, а суммарный заряд комплексного соединения равен 0, устанавливаем:

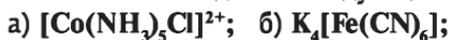
а) к.ч. = 6, т. к. CN^- — монодентатный лиганд; Fe^{+3} , т. к. заряд внешней сферы +3, а суммарный заряд лигандов — 6;

б) к.ч. = 6, т. к. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ — бидентатный лиганд; Cr^{+3} , т. к. заряд внешней сферы +3, а суммарный заряд лигандов — 6;

в) к.ч. = 6, т. к. NH_3 и Cl^- — монодентатные лиганды;



- ✓ 2. Назовите каждое из следующих соединений:



Решение.

а) Хлоропентаамминкобальт(III)-ион;

б) гексацианоферрат(II) калия;

в) пентакарбонилникель.

- ✓ 3. Напишите формулы соединений по их названиям:

а) тетрацианоникелат(II) цезия;

б) бромид дибромотетраамминхрома(III).

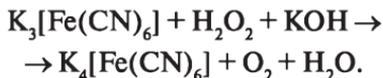
Решение.



- ✓ 4. Для указанных комплексных соединений определите заряд лигандов и их дентатность:
а) $K_2[PtCl_6]$; б) $K_3[Fe(CN)_6]$; в) $Na_2[Ni(CO)_2]$.
Решение.
а) -1 ; моно-; б) -1 ; моно-; в) -2 ; би-.

Вопросы и задания

1. Дайте определения следующим понятиям: комплексообразователь, лиганд, координационное число, дентатность, внутренняя, внешняя сфера.
2. Для указанных комплексных соединений определите:
а) заряд внутренней сферы;
б) степень окисления центрального атома;
в) координационное число центрального атома;
г) заряд лигандов и их дентатность;
д) дайте названия: $[Ag(NH_3)_2]NO_3$; $K_2[Zn(OH)_4]$; $K_2[HgI_4]$; $[Cu(ГЛИ)_2]SO_4$; $[Cu(NH_3)_4]SO_4$; $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$, где ГЛИ — глицин.
3. Для указанных комплексных соединений:
а) определите заряд внутренней сферы;
б) определите степень окисления центрального атома;
в) определите координационное число центрального атома;
г) определите заряд лигандов и их дентатность;
д) дайте названия: $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, $K_2[Zn(OH)_4]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Pt(NH_3)_4Cl]Cl_3$, $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$, $[Cr(H_2O)_3Cl_3]$.
4. По приведенным названиям составьте формулы комплексных соединений: бромопентанитроплатинат(IV) калия; гидроксид тетраамминцинка; пентакарбонил-железо; гексацианоферрат(III) калия.
5. Хлорид серебра растворяется в концентрированном растворе аммиака. Какое комплексное соединение получается? Напишите уравнение реакции.
6. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции и объясните суть процесса:



Назовите комплексные соединения, установите их классификационную принадлежность.

§ 13. Виды химической связи в комплексных соединениях. Устойчивость комплексных соединений в растворе. Биоконплексы

Из предыдущего параграфа вы узнали, что комплексные соединения включают две сферы — внутреннюю (координационную) и внешнюю.

Комплексные ионы образуются в основном вследствие ковалентной связи, образованной по донорно-акцепторному механизму (координационная связь), которая образуется вследствие перекрывания валентных вакантных атомных орбиталей комплексообразователей с заполненными валентными орбиталями лиганда.

Согласно донорно-акцепторному механизму ковалентной связи:

комплексообразователь — акцептор электронной пары, лиганд — донор электронной пары.

Исходные атомные орбитали должны быть гибридизованы. Пространственное расположение гибридизованных орбиталей определяет геометрическое строение комплексного соединения. Важнейшие типы гибридных орбиталей и типы конфигураций представлены в табл. 16.

Таблица 16

Типы гибридизации и геометрия комплексов

К.Ч.	Тип гибридизации	Геометрия комплекса	Примеры
2	sp	Л линейная	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$
4 4	sp^3 dsp^2	Тетраэдр Квадрат	$[\text{Ni}(\text{Cl})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{Cl})_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
6	d^2sp^3 , sp^3d^2	Октаэдр	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Рассмотрим несколько примеров построения диаграмм комплексных ионов.

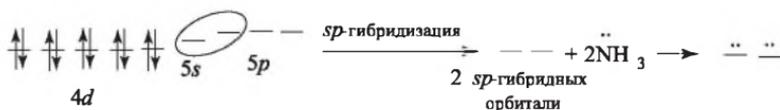
1) Координационное число равно 2, например: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Ag^+ — комплексообразователь, акцептор электронной пары;

$:\text{NH}_3$ — лиганд, донор электронной пары. Координационное число равно двум, так как ион Ag^+ предоставляет две вакантных гибридных sp -орбитали для образования связи.

Схему образования комплексного иона можно представить так:

$\text{Ag}^+ \dots 4d^{10}5s^05p^0$ (указаны внешний и предвнешний подуровни)



структура комплекса — линейная: $:\text{NH}_3 - \text{Ag}^+ - \text{NH}_3$

2) Координационное число равно 4, например:

а) $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$

Zn^{2+} — комплексообразователь, акцептор электронной пары;

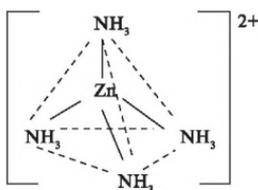
$:\text{OH}^-$ — лиганд, донор электронной пары.

$\text{Zn}^{2+} \dots 3d^{10}4s^04p^0$

Вакантные $4s$ - и $4p$ -орбитали атома цинка(II) образуют четыре sp^3 -гибридные орбитали, ориентированные к вершинам тетраэдра.



Если лигандом будем аммиак, то каждая молекула аммиака имеет неподеленную пару электронов у атома азота. Орбитали атомов азота, содержащие неподеленные пары электронов, перекрываются с sp^3 -гибридными орбиталями цинка(II), образуя тетраэдрический комплексный катион тетраамминцинка(II) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

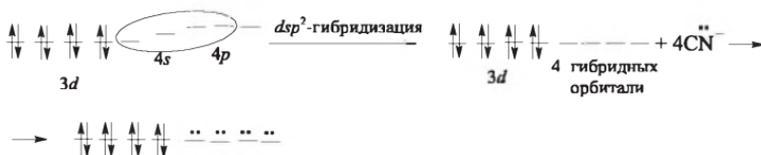


3) Тип гибридизации dsp^2 и квадратная форма комплекса реализуются при образовании устойчивого комплекса тетрацианоникелат(II)-иона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (к.ч. = 4).

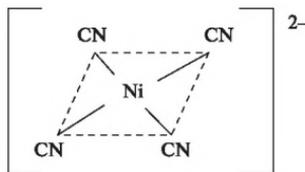
Ni^{2+} — комплексообразователь, акцептор электронной пары;

CN^- — лиганд, донор электронной пары.

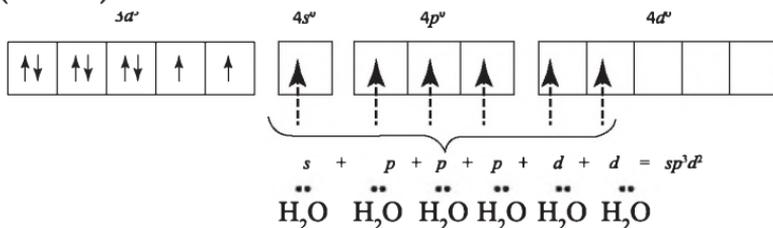
$\text{Ni}^{2+} \dots 3d^8 4s^0 4p^0$:



структура комплекса — квадрат.



4) Никель(II) может образовывать октаэдрические комплексы (рис. 11), например $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Его образование обусловлено sp^3d^2 -гибридизацией атомных орбиталей никеля (к.ч. = 6):



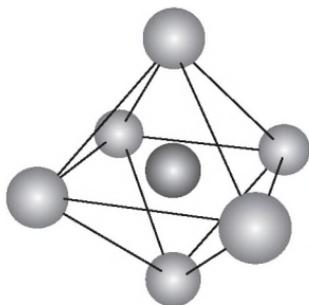


Рис. 11. Октаэдрическое строение комплексов

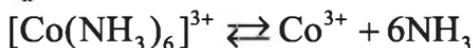
Подобным образом описанная природа координационной связи называется *методом валентных связей* (МВС). Метод валентных связей не учитывает влияние поля лигандов на состояние электронов в центральном атоме (ионе), а также не позволяет объяснить многие физико-химические свойства комплексов, их геометрическую конфигурацию. Поэтому предложены другие методы, объясняющие свойства комплексных соединений: метод молекулярных орбиталей, теория кристаллического поля.

Комплексные соединения в водных растворах

В растворе комплексные соединения диссоциируют на комплексный ион и ионы внешней сферы. Эта диссоциация протекает практически нацело, по типу диссоциации сильных электролитов, и называется первичной:



Лиганды связаны с центральным атомом значительно прочнее и отщепляются в незначительной степени. Этот процесс называется вторичной диссоциацией, является обратимым (по типу слабых электролитов), а следовательно, подчиняется закону действующих масс для обратимых процессов и количественно характеризуется константой равновесия. Константа равновесия характеризует устойчивость комплексных ионов в растворе и называется константой нестойкости комплексов $K_{\text{н}}$:



$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Co}^{3+}] \cdot [\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}$$

Диссоциация комплексных ионов всегда протекает по стадиям аналогично диссоциации многоосновных кислот и солей:



Константы $K_{\text{н1}}$, $K_{\text{н2}}$, $K_{\text{н3}}$, ... $K_{\text{н6}}$ называются ступенчатыми константами нестойкости. Общая (суммарная) константа нестойкости оценивает общую устойчивость комплексных ионов $K_{\text{н}} = K_{\text{н1}} \cdot K_{\text{н2}} \cdot K_{\text{н3}} \cdot K_{\text{н4}} \cdot K_{\text{н5}} \cdot K_{\text{н6}}$ (табл. 17, приложение 13).

Таблица 17

Константы нестойкости комплексных ионов

Диссоциация комплексного иона	$K_{\text{н}}$	$pK_{\text{н}} = -\lg K_{\text{н}}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$	21,0
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	6,4
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	5,1
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	$8,0 \cdot 10^{-36}$	35,1
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$4,6 \cdot 10^{-14}$	13,3
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,6 \cdot 10^{-44}$	43,8
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-27}$	27,0
$[\text{PtCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$1,0 \cdot 10^{-16}$	16,0

Константа нестойкости комплексного иона характеризует прочность (устойчивость) внутренней сферы комплексного иона. Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее, устойчивее комплексный ион.

Для характеристики устойчивости комплексных соединений часто пользуются величиной, обратной константе

нестойкости, называемой константой устойчивости: $K_y = \frac{1}{K_H}$.

Например, для иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ константа устойчивости рав-

$$\text{на: } K_y = \frac{1}{K_H} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}.$$

Биокомплексы

Практически все ионы *d*-элементов в условиях живого организма находятся в связанном состоянии, т. к. образуют комплексные соединения с различными биополимерами, в состав которых входят донорные атомы кислорода, азота, серы.

Важнейшие биокомплексообразователи:

- Fe(II) в составе миоглобина, гемоглобина, ферментов;
- Fe(III) в составе цитохромов;
- Co(III) в витамине B₁₂;
- Cu(I), Cu(II), Zn(II), Cr(III), Mo(VI), Mn(II) в составе ферментов;
- Mg(II) в хлорофилле;
- K(I), Na(I), Ca(II), Mg(II) в составе ионофоров.

Биополимеры:

- | | |
|----------------------|--------------|
| • кислород | • нуклеотиды |
| • оксид углерода(II) | • углеводы |
| • азот | • лекарства |
| • аминокислоты | • метаболиты |
| • пептиды | |

Биокомплексные соединения значительно различаются по своей устойчивости. Одни из них настолько прочны, что постоянно находятся в организме и выполняют определенную функцию. Роль металла в таких комплексах высокоспецифична; замена его даже на близкий по физико-химическим параметрам элемент приводит к значительной или полной утрате физиологической активности. Примерами таких соединений являются гемоглобин (только кобальтовый аналог этого соединения обладает незначительной способностью связывать и переносить кислород), цитохромы, витамин B₁₂, хлорофилл. С другой стороны,

в организме есть весьма непрочные комплексные соединения, которые часто образуются только на то время, которое нужно для выполнения определенных функций (например, образование между ионом металла — активатором и ферментом комплексного соединения на период осуществления катализа). Специфичность металла в таких комплексах часто не ярко выражена, он может быть замещен на другой без потери физиологической активности. Например, в состав фермента карбоксипептидазы входит цинк, однако он может быть заменен на ионы кобальта(II), марганца(II), никеля(II). При этом получают также активные карбоксипептидазы.

К биоконкомплексным соединениям с невысокими значениями констант устойчивости можно отнести и такие, которые стабилизируют сложные структуры. Образование, например, металл-полинуклеотидных комплексов стабилизирует двойную спираль ДНК. Комплексы с ДНК образуют двухзарядные ионы марганца, кобальта, железа, никеля. Они могут заменять друг друга.

Одним из типичных комплексных соединений, отличающихся высокой устойчивостью и большой специфичностью роли металла, является гемоглобин. Гемоглобин, кроме транспорта кислорода, выполняет важную функцию — поддержание кислотно-щелочного баланса организма, обладая буферными свойствами (рис. 12).

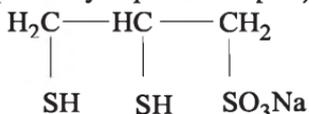
Гемоглобин — сложный белок, состоящий из белка глобина и хелатного макроциклического комплекса гема с комплексообразователем Fe(II).

Координационное число катиона Fe^{2+} в этой молекуле равно 6, 4 связи заняты атомами азота порфиринового лиганда, образуя гем, пятое положение занято азотом гистидина в белке глобине, а шестое — молекулой H_2O , которая связана с комплексообразователем лабильно. При оксигенации молекула O_2 занимает шестое вакантное место в координационной сфере Fe^{2+} , связывание происходит обратимо, без изменения степени окисления Fe^{2+} с образованием стабильного оксигенированного комплекса HbO_2 .

Некоторые газы (CO, H₂S) реагируют с железом гема с образованием более устойчивых соединений, чем оксигемоглобин. Токсичное действие угарного газа CO объясняется образованием устойчивого комплекса CO с Fe²⁺, что нарушает важную функцию гемоглобина как переносчика O₂ в организме и может привести к летальному исходу.

Бидентатные лиганды или комплексоны применяют для выведения ионов тяжелых металлов из организма. Этот метод лечения называется **хелатотерапией**.

В настоящее время в России применяется унитиол (2,3-димеркаптопропансульфонат натрия):



Этот препарат эффективно выводит из организма мышьяк, ртуть, хром, висмут; менее эффективен он при отравлениях свинцом.

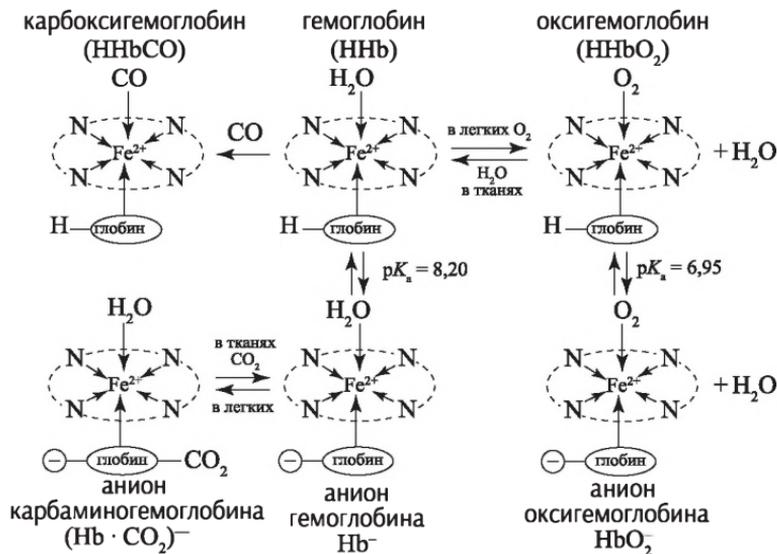


Рис. 12. Схема химических превращений гемоглобина при транспорте газов. (Схема из книги: Слесарев В. И. Химия: Основы химии живого : Учебник для вузов. — Изд. 6-е. — СПб. : Химиздат, 2015. — 784 с.)

Для выведения свинца используют препараты на основе ЭДТА. Поскольку ЭДТА образует прочные комплексы почти со всеми ионами металлов, введение его в организм в больших дозах опасно, т. к. он начнет связывать ионы кальция, что может привести к очень серьезным расстройствам многих функций. Для детоксикации организма при отравлении свинцом используют препарат тетацин-кальций (кальций динатриевая соль ЭДТА; CaNa_2Y). Препарат применяют также для выведения кадмия, ртути, урана, иттрия, церия и других редкоземельных металлов, избыточного кобальта. Побочное действие при применении этого препарата может выражаться в снижении концентрации гемоглобина и витамина B_{12} . При долгом приеме тетацина кальция рекомендуется принимать препараты железа и витамин B_{12} .

Мини-тренажер

✓ 1. Приведите молекулярно-ионные уравнения первичной и вторичной диссоциации комплексных соединений: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$.

Решение.

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$ — первичная диссоциация

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$ — вторичная диссоциация

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}.$$

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl} \rightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+ + \text{Cl}^-$ — первичная диссоциация

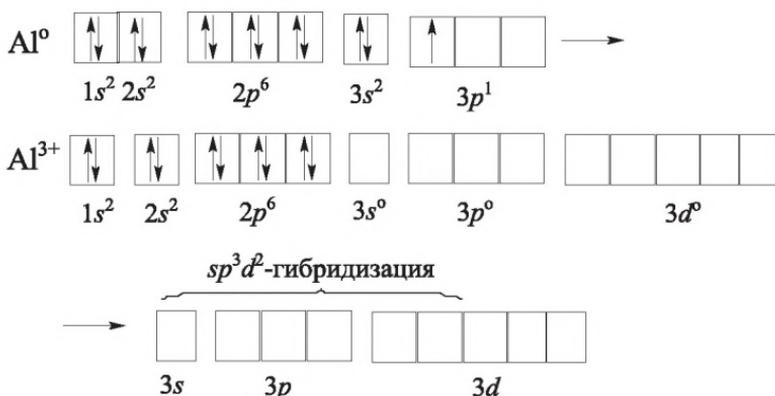
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+ \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 3\text{NH}_3 + \text{Cl}^-$ — вторичная диссоциация

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Pt}^{2+}] [\text{NH}_3]^3 [\text{Cl}^-]}{[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+}.$$

✓ 2. Какова роль центрального атома в образовании донорно-акцепторной связи? Объясните на примере $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$.

Решение.

Акцептор электронных пар — Al^{3+}



Геометрия комплекса — октаэдр.

Вопросы и задания

1. Какая связь образуется между внутренней и внешней сферой в комплексном соединении?
2. В чем суть метода валентных связей?
3. Укажите тип гибридизации атомных орбиталей центральных атомов в комплексных соединениях и геометрическую конфигурацию комплексных ионов:
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.
4. Что такое первичная и вторичная диссоциация комплексного соединения?
5. Напишите уравнения диссоциации комплексных соединений: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и укажите, какой из комплексных ионов является наиболее прочным, если их $K_{\text{н}}$ соответственно равны: $4 \cdot 10^{-10}$, $4 \cdot 10^{-41}$, $1 \cdot 10^{-16}$.
6. Составьте мини-справочник лекарственных препаратов — комплексных соединений.

Тема 1.5. Растворы

После изучения темы 1.5 студенты должны

знать: классификацию растворов, особенности микрогетерогенных систем, коллоидных растворов, растворимости газов, воды как растворителя, способы выражения концентрации вещества в растворе; сущность гидратной теории Д. И. Менделеева; биологическую роль истинных растворов и других дисперсных систем;

уметь: отличать лиофобные коллоиды от лиофильных, характеризовать свойства разных дисперсных систем; количественно характеризовать растворы, выражать концентрацию раствора разными способами; производить расчетные действия для приготовления растворов.

§ 14. Понятие о дисперсных системах.

Виды дисперсных систем:

грубодисперсные системы (суспензии и эмульсии),
коллоидные и истинные растворы

В окружающей нас природе, как и в живом организме, редко встречаются индивидуальные химические вещества. Чаще многообразие веществ, составляющих живую и неживую природу, представлено в виде растворов или в виде дисперсных систем.

Дисперсной системой называется гетерогенная система, в которой дисперсная фаза раздроблена и распределена в дисперсионной среде (рис. 13).

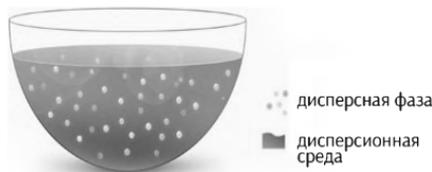


Рис. 13. Дисперсная система

Дисперсные системы в природе отличаются огромным разнообразием, поэтому невозможно составить для них единственную классификацию. Существуют общие признаки, которые характерны для всех дисперсных систем, и частные, распространяющиеся лишь на отдельные виды этих систем.

Классифицировать дисперсные системы можно на основе следующих общих признаков:

- агрегатное состояние дисперсной фазы и дисперсионной среды;
- размер и распределение частиц дисперсной фазы по размерам;
- вид дисперсной фазы.

Количественной характеристикой дисперсности является степень дисперсности вещества D — величина, обратная размеру частиц a : $D = 1/a$, где под размером a подразумевается либо диаметр сферических и волокнистых частиц цилиндрической формы, либо длина ребра кубических частиц, либо ширина волокнистых частиц прямоугольной формы или толщина пленок. Дисперсность (степень дисперсности) численно равна количеству частиц, которые можно плотно уложить в ряд или в стопку (для пленок) на протяжении одного сантиметра.

Соотношение между поверхностью частиц и их объемом определяется удельной поверхностью $S_{уд.}$, равной отношению общей поверхности частиц к единице объема (или иногда массы) дисперсной фазы: $S_{уд.} = S/V$.

Для частиц сферической формы с диаметром d удельная поверхность равна: $S_{уд.} = 6/d$, а для частиц кубической формы с длиной ребра l удельная поверхность равна: $S_{уд.} = 6/l$.

Для пористых веществ (систем, тел), например адсорбентов и катализаторов, понятие дисперсности заменяется равнозначным понятием пористости, т. е. характеристикой размеров каналов пор, пронизывающих эти тела.

В химии высокомолекулярных соединений дисперсностью часто называют характеристику размеров линейных или разветвленных (цепочечных) полимерных молекул, определяемую молярной массой.

Классификация состояния вещества по степени его дисперсности приведена в табл. 18.

Таблица 18

Состояние вещества в зависимости от степени дисперсности

Состояние вещества	Раздробленность вещества	Размер частиц, нм	Степень дисперсности D , см^{-1}	Число атомов в одной частице (шт.)	Средство наблюдения
Макроскопическое	Грубодисперсная	10^7-10^5	$10-10^2$	$>10^{18}$	Невооруженный глаз
Микроскопическое	Тонкодисперсная	10^5-10^2	10^2-10^5	$>10^9$	Оптические микроскопы
Коллоидное или наноструктурированное	Ультрадисперсная	10^2-10^0	10^5-10^7	10^9-10^2	Ультрамикроскопы, РЭМ, ТЭМ, СЗМ
Молекулярное, атомное и ионное	Молекулярная, атомная и ионная	10^0-10^{-1}	$>10^7$	$<10^2$	Высокоразрешающие ($<0,1$ нм) РЭМ, ТЭМ, СЗМ

(РЭМ и ТЭМ — сканирующие и просвечивающие электронные микроскопы; СЗМ — сканирующие зондовые микроскопы.)

Из таблицы видно, что коллоидное состояние является ультрадисперсным состоянием вещества и, в соответствии с современными представлениями, может быть названо наноструктурированным состоянием вещества, так как содержит структурные единицы (частицы, фазы, кристаллиты, зерна, нити, пленки, блоки, домены, пузырьки, поры) с размерами в диапазоне 1,0–100 нм.

Под коллоидами понимается не отдельный класс веществ, а особое состояние любого вещества, характеризующееся, прежде всего, определенными размерами его частиц, структур, слоев, физических и химических фаз.

Все дисперсные системы можно подразделить на два класса (табл. 19). *Свободнодисперсные* — системы, в которых частицы дисперсной фазы слабо связаны между собой и могут свободно перемещаться друг относительно друга. Подобные системы характеризуются текучестью (золи, эмульсии). В *связнодисперсных* системах частицы дисперсной фазы соединены теми или иными связями. В итоге они образуют пространственные структуры — решетки, сетки и т. д. — и текучесть системы невелика (кремы, гели).

Таблица 19

Свободно- и связнодисперсные системы

Класс дисперсных систем	Характеристика	Примеры
Свободно-дисперсные	Дисперсная фаза подвижна, так как представлена отдельными не связанными между собой частицами, более или менее равномерно распределенными в объеме дисперсионной среды	Лиозоли, суспензии, эмульсии, кровь, аэрозоли (туманы, дымы, пыли)
Связно-дисперсные	Дисперсная фаза практически неподвижна, так как образует сплошную структуру (сетку, каркас), внутри которой заключена дисперсионная среда	Лиогели, студни, волокнистые и пористые капиллярные системы (костная ткань), пены, гели, твердые растворы

По характеру взаимодействия между фазой и средой дисперсные системы подразделяются на лиофобные и лиофильные (табл. 20).

Таблица 20

Лиофобные и лиофильные дисперсные системы

Лиофобные системы	Лиофильные системы
Слабое взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой	Сильное взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой
Образуются за счет затраты энергии извне	Образуются самопроизвольно
Термодинамически неустойчивы	Термодинамически устойчивы
Необходим стабилизатор	Стабилизатор не требуется

Система «олеат натрия — вода» является лиофильной: если поместить достаточное количество кристаллов олеата натрия в воду, то через некоторое время они самопроизвольно диспергируются с образованием мутной мицеллярной системы. В таких системах сильно выражено взаимодействие молекул дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Система «кристаллы йодида серебра — вода» является лиофобной: если поместить в воду достаточное количество кристаллов йодида серебра, то самопроизвольное диспергирование не происходит. В таких системах взаимодействие молекул дисперсной фазы и дисперсионной среды выражено слабо.

В зависимости от агрегатного состояния фазы и среды различают 8 типов дисперсных систем (табл. 21). Смесь газов (например, воздух) не относится к дисперсным системам, так как является гомогенной.

Таблица 21

Классификация ДС по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Условное обозначение системы	Примеры дисперсных систем
Жидкость	Газ	ж/г	Туман, облака, аэрозоли жидких лекарств
Твердое тело	Газ	т/г	Дым, пыль, порошки, аэрозоли твердых лекарств
Газ	Жидкость	г/ж	Пены, газовые эмульсии (мыльная, кислородная пена)
Жидкость	Жидкость	ж/ж	Эмульсии (молоко, лекарственные эмульсии)
Твердое тело	Жидкость	т/ж	Суспензии, золи, взвеси
Газ	твердое тело	г/т	Твердые пены, хлеб, пемза, силикагель, активированные угли
Жидкость	твердое тело	ж/т	Жемчуг, минералы, капиллярные системы, гели
Твердое тело	твердое тело	т/т	Цветные стекла, минералы, сплавы, самоцветы

Частицы, которые имеют размер намного меньше, чем 10^{-10} м, становятся незаметными в электронный микроскоп, и их реальные размеры определить не удастся. На рис. 14 представлена классификация микрогетерогенных систем.

Аэрозоли — дисперсные системы, в которых дисперсионной средой является газ (воздух), а дисперсная фаза представлена твердыми или жидкими частицами с размером 10^{-7} – 10^{-4} м.

Аэрозоли с жидкой дисперсной фазой называются туманами, а с твердой дисперсной фазой — дымами (размер частиц 10^{-7} – 10^{-6} м) или пылями (10^{-6} – 10^{-4} м).



Рис. 14. Микрогетерогенные системы

Аэрозоли нашли широкое применение в медицине и фармации. Аэрозоли применяют для стерилизации операционного поля, ран и ожогов; ингаляционные аэрозоли, содержащие антибиотики и другие лекарственные вещества, применяют для лечения дыхательных путей; аэрозоли локального применения используют вместо перевязочных средств; аэрозоли, которые при застывании дают пленку в виде клея, применяют в хирургической практике для склеивания ран, кожи, бронхов, сосудов.

 Роль аэрозолей в природе, быту и промышленности чрезвычайно велика. Например, влияние облаков и туманов на климат, перенос ветром семян и пыльцы растений, пневматические способы окраски и покрытие поверхностей распыленными металлами, применение распыленного топлива, внесение удобрений, тепловая защита садов дымами. В производственных условиях пыль проникает в организм чело-

века через дыхательные пути и скапливается в легких. При этом могут развиваться поражения легочной ткани и дыхательных путей, которые Ф. А. Ценкер, немецкий патолог, в 1866 г. предложил называть пневмокониозом, что по-гречески означает запыление легких (*pneumon* – легкое, *conia* – пыль)¹.

Порошки – свободнодисперсные системы с газообразной дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой, которая состоит из частиц размером 10^{-8} – 10^{-4} м.

Порошки широко используются в медицине, фармацевтической промышленности. Многие лекарственные формы представляют собой гранулы – промежуточные продукты, из которых путем прессования получают таблетки.

Порошки можно рассматривать как осажденные аэрозоли с твердыми частицами. Однако частицы в них могут быть более крупными и достигать в диаметре до 1–2 мм. Порошки обычно полидисперсны.

Для фармацевтических порошков наиболее тонкий помол соответствует размерам частиц 10–20 мкм.

Суспензии – микрогетерогенные дисперсные системы, в которых дисперсионной средой является жидкость, а дисперсная фаза представлена твердыми частицами с размером 10^{-6} – 10^{-4} м.

В медицинской практике при лечении ряда кожных заболеваний используют суспензии, содержащие кальциевые, магниевые, цинковые и другие препараты, а также пасты – предельно концентрированные суспензии. Высокая концентрация дисперсной фазы в пастах препятствует свободной седиментации частиц, и этим обеспечивается устойчивость паст и длительность их хранения. Суспензии ядохимикатов, пестицидов, минеральных удобрений применяют в сельском хозяйстве. Многие продукты питания и лекарственные средства, стоматологические материалы представляют собой суспензии и пасты.

¹ Большая медицинская энциклопедия (БМЭ). Т. 19 / под ред. Б. В. Петровского. — 3-е издание. — М.: Советская энциклопедия, 1974.

Суспензии — жидкая лекарственная форма, представляющая собой мелкодисперсную систему, в которой твердое вещество взвешено в жидкости.

Суспензии являются неустойчивыми системами вследствие относительно крупных размеров частиц, которые оседают или всплывают в зависимости от соотношения плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы. Стабилизацию суспензий можно усилить добавлением полимеров. При этом замедляется седиментация (оседание), так как повышается вязкость дисперсионной среды.

Эмульсии — микрогетерогенные системы из несмешивающихся жидкостей, состоящие из мельчайших капелек одной жидкости, размерами 10^{-6} – 10^{-4} м (дисперсная среда), распределенных в объеме другой жидкости (дисперсионной среды).

Эмульсии образуются из двух несмешивающихся жидкостей, сильно различающихся по полярности. Практически всегда одной из жидкостей является вода (полярная жидкость), а другой — какая-либо неполярная жидкость, обычно называемая маслом. Это могут быть растительные или нефтяные масла и другие неполярные жидкие органические вещества (бензол, хлороформ).

Высококонтентрированные эмульсии с концентрацией дисперсной фазы более 74% называют *желатинированными*. В подобных эмульсиях капельки дисперсной фазы сильно деформированы. Из шариков они превращаются в многогранники, последние могут быть плотнее упакованы. Поэтому высококонтентрированные эмульсии могут содержать дисперсной фазы до 99%. Дисперсионная среда в таких эмульсиях превращается в тонкие пленки, разделяющие дисперсную фазу на многогранники (рис. 15).

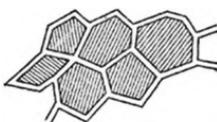


Рис. 15. Схема желатинированной эмульсии

Желатинированные эмульсии твердообразны: сохраняют свою форму, не растекаются. Примером таких эмульсий могут служить сливочное масло, маргарин, майонез, густые кремы.

В зависимости от того, какая жидкость является дисперсионной средой (непрерывной фазой), а какая — дисперсной фазой (отдельные капельки жидкости), эмульсии делят на два типа: *прямые* — «масло в воде» (м/в) и *обратные* — «вода в масле» (в/м) (рис. 16).

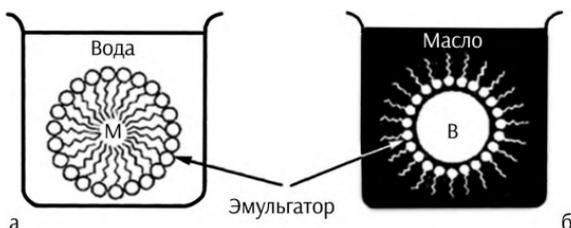


Рис. 16. Типы эмульсий:
а – прямая эмульсия (м/в); б – обратная эмульсия (в/м)

Эмульсии широко распространены в природе и играют большую роль в медицине и фармации. Многие лекарства готовят в виде эмульсий. Как правило, внутрь принимают эмульсии типа «масло в воде» (м/в), а наружные лекарственные препараты представляют собой эмульсии типа «вода в масле» (в/м).

В зависимости от концентрации дисперсной фазы различают:



Эмульсии относятся к лиофобным дисперсным системам, поэтому они требуют присутствия специального стабилизатора, который называется *эмульгатором*.



Хорошими эмульгаторами являются поверхностно-активные вещества и некоторые высокомолекулярные соединения, дифильные молекулы которых, адсорбируясь на границе раздела масло / вода и ориентируясь в соответствии с правилом уравнивания полярностей, снижают межфазное натяжение. При этом вокруг мельчайших капелек дисперсной фазы образуется прочный слой из молекул эмульгатора, который увеличивает сродство дисперсной фазы к дисперсионной среде, то есть лиофилизует эмульсию. В качестве эмульгаторов возможно также использование тонкоизмельченных до мелкого порошка нерастворимых минералов: глины, гипса, сажи, оксидов и сульфидов некоторых металлов. Эмульгирующая способность порошков (рис. 17) значительно меньше, чем растворимых эмульгаторов, и объясняется в основном созданием на поверхности капель структурно-механического барьера, ограждающего капли от слияния.

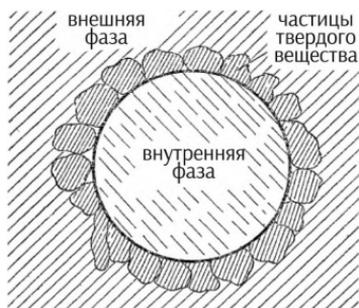


Рис. 17. Стабилизация эмульсий твердыми эмульгаторами

Эмульсии – неустойчивые системы. При их разрушении происходит оседание или всплывание капелек дисперсной фазы.

Пены – высококонцентрированные гетерогенные системы, в которых дисперсная фаза состоит из пузырьков газа, а дисперсионная среда (жидкая или твердая) образует тонкие пленки между пузырьками газа.

Практическое значение процессов пенообразования достаточно велико. В медицине пенные аэрозоли используют

в качестве кровоостанавливающих средств. Широко используется кислородная пена при сердечно-сосудистых заболеваниях, поражениях ЖКТ и др. Пенообразование используют в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности, в процессах флотации, при интенсификации производственных процессов, при тушении пожаров, в процессах очистки поверхностей от загрязнений. Широко применяются в разных областях твердые пены: пенопласты, пеностекло; природная твердая пена — пемза.

***Итак:** значение аэрозолей, суспензий, эмульсий и пен в медицине и фармации заключается, в частности, в том, что они входят в обязательный ассортимент лекарств, выпускаемых как по заводской технологии, так и методами аптечной технологии.*

Коллоидные растворы — это высокодисперсные двухфазные системы, состоящие из дисперсионной среды и дисперсной фазы, причем линейные размеры частиц д.ф. лежат в пределах от 1 до 100 нм. Коллоидные растворы по размерам частиц являются *промежуточными* между истинными растворами, в которых дисперсная фаза или растворенное вещество представлено молекулами или ионами, и микрогетерогенными системами (суспензиями, эмульсиями).

Коллоидные растворы подразделяются на **лиофобные** (истинные золи, слабое взаимодействие между фазой и средой) и **лиофильные** (сильное взаимодействие между фазой и средой).

Лиофобные коллоидные системы можно получать путем дробления (диспергирование) более крупных частиц или путем укрупнения (конденсирование) более мелких (молекул, ионов). К лиофобным системам относятся золи металлов, оксидов металлов, малорастворимых солей в воде (гидрозоли), золи полярных веществ в неполярных растворителях (органозоли).

Золи обладают рядом специфических свойств, которые подробно изучает коллоидная химия. Золи в зависимости от размеров частиц могут иметь различную окраску, а у истинных растворов она одинаковая. Например, золи золота могут быть синими, фиолетовыми, вишневыми, рубиново-красными.

В отличие от истинных растворов для золь характерен эффект Тиндаля, т. е. рассеяние света коллоидными частицами (рис. 18).



Рис. 18. Эффект Тиндаля

При пропускании через золь пучка света появляется светлый конус, видимый в затемненном помещении. Эффект Тиндаля связан с тем, что волны света, встречаясь с мелкими частицами коллоидов, рассеиваются по всем направлениям. Так можно распознать, является данный раствор коллоидным или истинным.

Структурной единицей золь является мицелла.

Мицелла лиофобного золь	Мицелла лиофильного золь
<p>Мицелла лиофобной системы — состоит из электронейтрального агрегата аморфного или кристаллического строения и ионогенной части (сольватированные ионы стабилизатора).</p>	<p>Мицелла лиофильной системы — агрегат из ориентированных молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) или ВМС. Мицеллы образуются самопроизвольно при определенной концентрации дисперсной фазы и ее строения.</p> <p>а</p> <p>б</p> <p>Характерной особенностью строения ПАВ, а также некоторых ВМС является дифильность, т. е. наличие в молекуле гидрофильного и гидрофобного фрагментов:</p>

Основное применение ПАВ:

1) активный компонент моющих и чистящих средств, мыла для ухода за помещениями, посудой, одеждой, вещами, автомобилями и пр.;

2) шампуни, где содержание ПАВ может достигать десятков процентов от общего объема;

3) в виде эмульгаторов для улучшения вкусовых качеств мороженого, шоколада, взбитых сливок, соусов для салатов и других блюд;

4) в хирургии в качестве антисептиков.

Значение коллоидных систем исключительно велико ввиду их распространенности и биологической значимости. Биологические жидкости организма человека содержат лиофобные и лиофильные коллоидные системы. С золями связано получение искусственных волокон, дубление кож, крашение, изготовление клеев, лаков, пленок, чернил. Коллоидные растворы применяются в медицине в качестве лекарственных препаратов: колларгол, протаргол, коллоидное золото и др.

Вопросы и задания

1. Дайте определение понятиям: дисперсная система, дисперсная фаза, дисперсионная среда.
2. Приведите классификации дисперсных систем.
3. Приведите примеры дисперсных систем, с которыми встречаетесь в природе, быту.
4. Охарактеризуйте микрогетерогенные системы: аэрозоли, суспензии, эмульсии, пены. Приведите примеры их применения в качестве фармацевтических препаратов.
5. Коллоидные растворы: размеры частиц дисперсной фазы, взаимодействие фазы и среды.
6. Как отличить коллоидный раствор от истинного? В чем суть опыта Тиндаля?
7. Биологическая роль коллоидных растворов. Применение зелей в качестве фармацевтических препаратов.

§ 15. Растворы. Понятие о растворимом веществе и растворителе. Гидратная теория растворов Д. И. Менделеева. Виды растворов

Согласно *физической* теории растворов, предложенной Якобом Г. Вант-Гоффом (1885) и Сванте Аррениусом (1883), растворитель рассматривался как химически индифферентная среда, в которой равномерно распределены частицы растворенного вещества. При этом предполагалось отсутствие взаимодействия между частицами растворенного вещества, а также между молекулами растворителя и частицами растворенного вещества. Однако более поздние исследования доказали, что растворение вещества сопровождается изменением свойств растворителя и растворяемого вещества. Это обусловлено тем, что в растворе происходит взаимодействие частиц растворяемого вещества с растворителем. Растворение часто сопровождается выделением или поглощением тепла, а также уменьшением или увеличением объема раствора. Все это указывает на то, что процесс растворения является сложным физико-химическим процессом.

Д. И. Менделеев предложил *химическую*, или гидратную, теорию растворов (1887), и первым указал, что в реальном растворе при растворении протекают два одновременных процесса: физический — равномерное распределение частиц растворяемого вещества по всему объему раствора, и химический — взаимодействие растворителя с растворяемым веществом. Между частицами растворенного вещества и молекулами воды образуются химические соединения, называемые гидратами, а сам процесс Менделеев назвал гидратацией. В случае неводного растворителя такие соединения называют сольватами, а процесс — сольватацией.

По определению Д. И. Менделеева, «раствор есть однородная (гомогенная) жидкая система непрочных диссоциирующих соединений растворителя с растворенным веществом».



В создании современной физико-химической теории растворов большую роль сыграли работы других русских ученых — И. А. Каблукова, Д. П. Коновалова.

Рассмотрим гидратацию (сольватацию) на примере растворения кристалла поваренной соли (рис. 19).

Диполи воды ориентируются вокруг ионов хлора и натрия, т. е. происходит гидратация ионов.



Рис. 19. Взаимодействие NaCl с диполями воды при растворении

Между ионами Na^+ и Cl^- и полярными молекулами воды возникает ионно-дипольная связь, которая оказывается прочнее, чем межйонные связи в молекулах поваренной соли. В результате этого процесса связь между ионами, расположенными на поверхности кристалла NaCl, ослабляется, ионы натрия и хлора отрываются от кристалла, а молекулы воды образуют вокруг них так называемые гидратные оболочки. Отделившиеся гидратированные ионы под влиянием теплового движения равномерно распределяются между молекулами растворителя.

Способность растворителя сольватировать (гидратировать) частицы растворяемого вещества зависит от полярности молекул растворителя: чем она выше, тем лучше идет процесс растворения ионогенных веществ.

Кристаллические вещества, содержащие молекулы воды, называются **кристаллогидратами**, а вода, входящая в состав кристаллогидратов, называется кристаллизационной. Кристаллогидратами являются многие природные минералы. Ряд

веществ (в том числе и органических) получается в чистом виде только в форме кристаллогидратов.

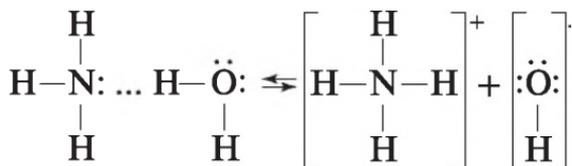
Кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ известен как глауберова соль, применяется в медицине в качестве слабительного средства.

? А какие кристаллогидраты вам известны? Какова область их применения? Приведите примеры.

Многие газы растворяются в жидкостях. Их растворимость зависит не только от природы газа и природы растворителя, но также от давления и температуры. Как правило, растворимость газов выше, если растворение сопровождается химическим взаимодействием его с растворителем. Например, в одном объеме воды растворяется 748,7 объема аммиака, так как между молекулами NH_3 и H_2O образуется водородная связь и протекает реакция ионизации основания:



Кроме того, следует учесть, что аммиак лучше притягивает протон водорода, чем вода, поэтому в растворе имеет место ионизация:



Сравните: в одном объеме воды растворяется всего 0,0139 объема инертного газа гелия.

Растворимость газов в значительной мере зависит от температуры. При повышении температуры растворимость их уменьшается, а при понижении — увеличивается. Так, при 0°C в 100 мл воды растворяется 180 мл CO_2 , а при 20°C — только 89 мл. Растворение газов почти всегда сопровождается выделением теплоты, поэтому, согласно принципу Ле Шателье, повышение температуры понижает их растворимость.

Домашний опыт: налейте воду из холодильника в стакан и оставьте при комнатной температуре. Через некоторое время вы увидите пузырьки газа на стенках стакана. О чем это свидетельствует? Поясните наблюдаемое явление.

Зависимость растворимости газов от давления определяется **законом Генри (1803)**, согласно которому *растворимость данного газа в жидкости при постоянной температуре прямо пропорциональна его давлению над жидкостью*: $c_{\text{ж}} = k \cdot p$, где $c_{\text{ж}}$ — концентрация газа в жидкости; p — давление газа над раствором; k — коэффициент пропорциональности.

При растворении жидкости в жидкости возможны три случая: а) неограниченная растворимость; б) ограниченная растворимость; в) практическая нерастворимость.

Взаимная растворимость жидкостей зависит, прежде всего, от их химического строения: взаимная растворимость тем лучше, чем ближе химическая природа смешиваемых веществ, согласно правилу: «подобное растворяется в подобном». Это означает, что полярные вещества обычно растворимы в полярных, а неполярные — в неполярных растворителях. В воде (полярная жидкость) хорошо растворяются полярные жидкости (этиловый спирт, уксусная кислота), а бензол (неполярная жидкость) — хороший растворитель для неполярных веществ, например, нейтральных жиров.

Ограниченная растворимость наблюдается при смешивании жидкостей с различной полярностью, например анилин — вода, диэтиловый эфир — вода, фенол — вода.

Примером практически нерастворимых жидкостей служит смесь масла с водой или ртути с водой как жидкостей с резко различной природой (полярная вода — неполярное масло).

Растворимость твердых тел также зависит от природы растворителя и растворяемого вещества. Так, ионные и полярные вещества, как правило, хорошо растворяются в полярных растворителях (соли в воде). А неполярные вещества лучше растворяются в неполярных растворителях (каучук в бензоле), и наоборот, полярные вещества плохо растворяются в неполярных растворителях.

Растворимость твердых веществ всегда ограничена. Это значит, что в данном объеме жидкости может раствориться строго определенное количество твердого вещества. По растворимости в воде твердые вещества подразделяются на *растворимые*: сахароза, фруктоза, хлорид натрия и др.; *малорастворимые*: гидроксид кальция, хлорид свинца и др.; *практически нерастворимые*: сульфат бария, карбонат кальция и т. п.

Сульфат бария в силу низкой растворимости в воде не является токсичным для организма веществом, в отличие от всех растворимых солей бария, и поэтому возможно его применение в качестве рентгеноконтрастного вещества.

Абсолютно нерастворимых веществ в природе не существует.

Итак, растворение — не только физический, но и химический процесс. Растворы образуются путем взаимодействия частиц растворенного вещества с частицами растворителя. На растворимость веществ влияет, в первую очередь, их природа, а также внешние факторы.

Растворы играют важную роль в живой и неживой природе, а также в науке и технике. Особое значение имеют водные растворы, так как подавляющее большинство химических реакций и процессов в природе совершается в водной среде. Все природные воды (морская, речная, воды минеральных источников) представляют собой в основном растворы солей; кровь, лимфа, слюна — важнейшие растворы человеческого организма; многие лекарственные препараты — растворы; соки растений содержат многие органические и неорганические вещества в растворенном состоянии. Физиологические и биохимические процессы в организмах человека, животных и в растениях, всевозможные промышленные процессы (например, в производстве щелочей, солей), образование осадочных пород и т. п. в большинстве своем протекают в растворах. Повсеместность растворов объясняется, в частности, и тем, что процесс растворения самопроизволен. Поэтому найти чистые вещества в естественных условиях или приготовить их в лаборатории чрезвычайно трудно.

Морская вода — наиболее распространенный жидкий раствор различных солей и газов в воде. Твердыми являются растворы водорода в палладии, воды и других жидкостей в цеолитах и т. д. Многие металлические сплавы из-за их однородности относятся к твердым растворам.

Следовательно, растворы — очень важные системы как в природе, так и в медицине, фармации и различных производствах.

В медицинской практике широко используются **плазмозамещающие (инфузионные)** растворы, которые по медицинскому назначению делят на следующие типы.

1. Гемодинамические (противошоковые) растворы — предназначены для лечения шока различного происхождения и восстановления гемодинамики, в том числе микроциркуляции, при использовании аппаратов искусственного кровообращения для разведения крови во время операций.

2. Дезинтоксикационные растворы, применяемые при интоксикации различной этиологии.

3. Регуляторы водно-солевого баланса и кислотно-основного состояния: солевые растворы, осмотические диуретики.

4. Растворы для парентерального питания, которые служат для обеспечения энергетических ресурсов организма, доставки питательных веществ к органам и тканям.

5. Переносчики кислорода, восстанавливающие дыхательную функцию крови.

6. Комплексные (полифункциональные) растворы, обладающие широким диапазоном действия, которые могут состоять из нескольких групп плазмозамещающих растворов.

В медицинской и санитарно-гигиенической практике наибольшее значение имеют растворы, в которых растворителем является **вода**. Вода — универсальный растворитель, что обусловлено ее уникальными свойствами:

- высокий дипольный момент молекулы H_2O (1,82D);
- высокая диэлектрическая проницаемость ($\epsilon = 78,5$; $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$), которая обусловлена полярностью молекулы воды;

- способность образовывать водородные связи;
- высокая теплоемкость (75,3 Дж/моль · К);
- высокая теплота испарения (40,8 кДж/моль);
- высокие температуры плавления и кипения;
- высокое поверхностное натяжение ($\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м; $t = 20$ °С);
- более высокая плотность в жидком состоянии, чем в твердом;
- низкая вязкость (0,001 Па; $t = 20$ °С).

Приведем современные формулировки раствора и его компонентов:

Раствор – гомогенная система переменного состава, состоящая из двух и более независимых компонентов и продуктов их взаимодействия.

Истинным раствором называется термодинамически устойчивая гомогенная система переменного количественного состава, состоящая из двух и более компонентов, неограниченно стабильная во времени. В истинных растворах вещества распадаются на частицы, равные размерам молекул или ионов (10^{-7} – 10^{-8} см).

Растворитель – компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора. При одинаковых агрегатных состояниях компонентов растворителем считают то вещество, содержание которого в растворе больше.

Растворенное вещество – компонент, молекулы или ионы которого равномерно распределены в объеме растворителя.

В водных растворах электролитов вне зависимости от соотношения компонентов растворенным веществом считается электролит.

Важной характеристикой любого раствора является **концентрация**, которая показывает, в каком соотношении (массовом или объемном) взяты растворитель и растворенное вещество.

Концентрация вещества (компонента раствора) – физическая величина, размерная или безразмерная, измеряемая количеством (массой) растворенного вещества, содержащегося в определенной массе, объеме раствора или массе растворителя.

Существуют различные способы выражения концентраций растворов (см. § 16).

Вопросы и задания

1. В чем суть гидратной теории Д. И. Менделеева?
2. Что такое кристаллогидраты? Приведите примеры.
3. Каковы виды растворов? От чего зависит растворимость веществ в растворителе?
4. Каковы особенности растворения веществ в зависимости от их агрегатного состояния?
5. В чем суть закона Генри? Почему шампанское, пепси-кола и другие подобные напитки пенятся? Почему их надо пить охлажденными?
6. Дайте современное определение понятиям: раствор, растворитель, растворенное вещество.
7. Приведите примеры растворов, применяемых в качестве лекарственных препаратов.

§ 16. Растворы. Способы выражения концентрации растворов. Массовая и объемная доля, молярная концентрация и молярная концентрация эквивалента

Растворимость вещества в том или ином растворителе характеризуется составом его **насыщенного раствора**.

Насыщенный раствор — это раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой растворенного вещества при данной температуре, т. е. раствор содержит максимально возможное количество растворенного вещества при данных условиях.

Ненасыщенный раствор — это раствор, который при данных условиях содержит растворенного вещества меньше, чем насыщенный.

Существует условное понятие — **концентрированный раствор**, т. е. раствор с высоким содержанием растворенного вещества. Однако такие растворы могут быть как насыщенными, так и ненасыщенными, в зависимости от природы растворенного вещества и растворителя, от растворимости веществ в данном растворителе, от условий процесса растворения, состояния равновесия в растворе. Если вещество хорошо растворимо в данном растворителе, то раствор может быть и концентрированным, насыщенным и ненасыщенным при данных условиях. Если вещество малорастворимо или практически нерастворимо в данном растворителе, то насыщенный раствор будет разбавленным.

Распространенные способы количественной характеристики насыщенных растворов.

1) Молярная растворимость вещества S — количество вещества (моль), способное раствориться в 1 л указанного растворителя при данной температуре с образованием насыщенного раствора. Например, $S_{\text{H}_2\text{O}}^{20}(\text{NaCl}) = 6,154$ моль/л. Растворимость выражают также в граммах растворенного вещества, способных раствориться в 100 г растворителя при данной температуре. Например, в 100 г воды при 20 °С растворяется 36,0 г NaCl с образованием насыщенного раствора, значит $S_{\text{H}_2\text{O}}^{20}(\text{NaCl}) = 36$ г/100 г р-ля.

2) Коэффициент поглощения газа — наибольший объем газа, который может раствориться в единице объема растворителя при данной температуре и парциальном давлении газа 1 атм.

Например, молекулы азота и кислорода неполярны, поэтому в полярном растворителе воде их коэффициент поглощения при 20 °С составляет всего 0,016 и 0,031, соответственно. Для газов, молекулы которых полярны, коэффициент их поглощения водой значительно выше, например для HCl — 500, а для NH₃ — 1300.

Количественный состав ненасыщенных растворов выражается по-разному: в массовых долях растворенного вещества, в единицах молярной концентрации (молярности) и др.

Концентрацию жидкого вещества, например этанола, ацетона, в растворе можно выражать также через объемную долю.

Массовая доля растворенного вещества $\omega(X)$ — величина, равная отношению массы растворенного вещества $m(X)$ к массе раствора $m_{p-ра}$:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{p-ра}} \cdot 100\%; \quad \omega(X) = \frac{m(X)}{V_{p-ра} \cdot \rho_{p-ра}} \cdot 100\%,$$

$$\text{т. к. } m_{p-ра} = V_{p-ра} \cdot \rho_{p-ра}.$$

Массовая доля вещества в растворе — величина безразмерная, но обычно выражается в процентах.

Массовая доля, выраженная в процентах, показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 100 г раствора.

Например, запись: «0,89%-й раствор NaCl» ($\omega(\text{NaCl}) = 0,89\%$) означает, что в 100 г такого раствора содержится 0,89 г вещества NaCl и 99,11 г вещества воды.

В медицинской и технической литературе до настоящего времени было принято выражать массовую долю в грамм-процентах, г% (равнозначно процентам по терминологии, принятой в СИ), в промилле, т. е. тысячной доле единицы, обозначенной ‰; миллиграмм-процентах, мг%, т. е. 10^{-3} г%; в миллионных долях, млн⁻¹, т. е. 10^{-6} г%. Все перечисленные способы выражения массовой доли вещества связаны следующими соотношениями:

$$1\% = 1 \text{ г}\% = 10 \text{ ‰} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ мг}\% = 1 \cdot 10^{-4} \text{ млн}^{-1} = 1 \cdot 10^6 \text{ мкг}\%.$$

Например, массовая доля хлорида натрия в изотоническом растворе, полученном смешиванием 0,9 г NaCl и 99,1 г H₂O, равна:

$$\begin{aligned} \omega(\text{NaCl}) &= \frac{0,9}{99,1 + 0,9} = 0,009 = 0,9\% = 0,9 \text{ г}\% = 9 \text{ ‰} = \\ &= 900 \text{ мг}\% = 9000 \text{ млн}^{-1} = 900000 \text{ мкг}\%. \end{aligned}$$

Единицы г%, мг% и мкг% являются внесистемными и не позволяют сравнивать концентрацию различных растворенных веществ, поэтому целесообразнее результаты клинического анализа по содержанию веществ в биологических

жидкостях выражать в единицах молярной концентрации этих веществ. Для этого при пересчете используют следующие соотношения:

$$\text{если } \omega(X) \text{ в мг\%, то } c(X) = \frac{\omega(X)}{M(X)} \cdot 10^{-2} \text{ моль/л;}$$

$$\text{если } \omega(X) \text{ в мкг\%, то } c(X) = \frac{\omega(X)}{M(X)} \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Массовая доля используется для характеристики лекарственных препаратов (5%-й раствор йода; 0,9%-й раствор хлорида натрия и др.).

Молярная концентрация вещества в растворе $c(X)$ — величина, равная отношению количества растворенного вещества $n(X)$ к объему раствора $V_{\text{р-ра}}$:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V_{\text{р-ра}} (\text{л})} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{р-ра}} (\text{л})} = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot V_{\text{р-ра}} (\text{мл})}.$$

Молярная концентрация вещества в растворе показывает, какое количество растворенного вещества содержится в 1 л раствора. В СИ основной единицей молярной концентрации является моль/м³. Однако на практике используется единица — моль/дм³, что соответствует внесистемной единице — моль/л.

Широко распространена сокращенная форма записи единицы молярной концентрации буквой М.

Запись «0,2М NaOH» означает, что молярная концентрация вещества NaOH в растворе равна 0,2 моль/л, т. е. в 1 литре раствора содержится 0,2 моль вещества NaOH. Поскольку термин «молярная концентрация» относится к растворенному веществу, а не к раствору, то неверно сказать «молярная концентрация раствора гидроксида натрия равна 0,2 моль/л». Следует говорить: «молярная концентрация гидроксида натрия в растворе равна 0,2 моль/л».

В аналитической практике используются следующие записи и обозначения молярной концентрации вещества X в растворе:

1М(X) — молярный (одномолярный) раствор, $c(X) = 1,0$ моль/л;

0,1М(X) — децимолярный раствор, $c(X) = 0,1$ моль/л;

0,01М(X) — сантимольярный раствор, $c(X) = 0,01$ моль/л;

0,001М (X) — миллимолярный раствор, $c(X) = 0,001$ моль/л.

Молярная концентрация (моль/л, ммоль/л) применяется для выражения концентрации различных веществ в биологических жидкостях.

Молярная концентрация и массовая доля связаны между собой соотношением:

$$c(X) = \frac{\omega(X) \cdot \rho \cdot 10}{M(X)}; \omega = \frac{c(X) \cdot M(X)}{\rho \cdot 10}, \text{ что позволяет пере-}$$

ходить от одного способа выражения концентрации к другому.

Объемная доля вещества — это отношение объема вещества в системе к объему всей системы. Выражается в долях или процентах:

$$\omega(X) = \frac{V(X)}{V_{(c-мь)}}; \omega(X) = \frac{V(X)}{V_{(c-мь)}} \cdot 100\%.$$

Молярная концентрация эквивалента вещества X,

$c\left(\frac{1}{z}X\right)$ — величина, равная отношению количества вещества эквивалента $n\left(\frac{1}{z}X\right)$ в растворе к объему этого раствора:

$$c\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z}X\right)}{V_{p-pa}} = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z}X\right) \cdot V_{p-pa}},$$

где $n\left(\frac{1}{z}X\right)$ — количество вещества эквивалента, т. е. это количество вещества X, в котором условными единицами являются эквиваленты, моль;

$M\left(\frac{1}{z}X\right)$ — молярная масса эквивалента вещества X, г/моль.

Для упрощения возможно использовать запись $c_{\text{экв.}}(X)$.

Единица молярной концентрации эквивалента вещества X в СИ — моль/м³ и допускается в СИ — моль/л.

Этот способ выражения концентрации вещества в растворе применяется в титриметрическом анализе.

Устаревшее название данного способа выражения концентрации вещества в растворе — «*нормальная концентрация*», поэтому сокращенно единицы молярной концентрации эквивалента вещества X обозначают «н.». Запись «0,1 н. H₂SO₄» означает, что молярная концентрация эквивалента вещества H₂SO₄ равна 0,1 моль/л, т. е. в 1 л раствора содержится 0,1 моль эквивалента вещества H₂SO₄.

Если в качестве структурной единицы рассматривается эквивалент, то используются понятия — молярная масса эквивалента вещества X $\left(M \left(\frac{1}{z} \right) X \right)$ и фактор эквивалентности вещества X ($f_{\text{экв.}}(X)$), равный $\frac{1}{z}$. Для упрощения допускается запись $M_{\text{экв.}}(X)$.

Эквивалент — реальная или условная частица вещества X, которая в данной кислотно-основной реакции может присоединять, отдавать или быть каким-либо другим образом эквивалентна одному иону водорода или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Фактор эквивалентности $f_{\text{экв.}}(X)$ — число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Численное значение фактора эквивалентности рассчитывают по формуле:

$$f_{\text{экв.}}(X) = \frac{1}{z},$$

где z — основность кислоты или кислотность основания в данной кислотно-основной реакции, а также число электронов, присоединяемых окислителем или теряемых восстановителем в данной окислительно-восстановительной реакции.

Значение фактора эквивалентности определяется природой реагирующих веществ и характером рассматриваемой реакции. Фактор эквивалентности может быть равен единице или меньше единицы.

Фактор эквивалентности одноосновных кислот (HCl, CH₃COOH и др.), однокислотных оснований (NaOH, NH₃·H₂O (NH₄OH) и др.) и солей, ими образованных, всегда равен единице.

Для солей Kt_nAn_m значение фактора эквивалентности определяется по катиону:

$$f(Kt_n An_m) = \frac{1}{n \cdot q},$$

где n — число катионов в формуле соли;

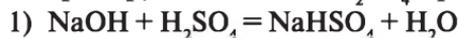
q — заряд катиона.

Например: для соли Na₃PO₄ значение фактора эквивалентности будет равно $\frac{1}{3}$, т. к. число ионов натрия равно 3, а заряд катиона равен 1 (знак заряда не указывается).

Молярная масса эквивалента вещества X — это масса одного моля эквивалента вещества X, численно равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества X.

$$M_{\text{экв.}}(X) \equiv M\left(\frac{1}{z} X\right) = M(X) \cdot \frac{1}{z}.$$

Например, для вещества H₂SO₄ в реакциях:



$f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$, т. к. в реакции участвуют не два, а один ион водорода и значение молярной массы эквивалента вещества H₂SO₄ равно молярной массе вещества 98 г/моль;



$f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$, т. к. в реакции участвуют два иона водорода и значение молярной массы эквивалента вещества H₂SO₄ равно $\frac{1}{2} M(\text{H}_2\text{SO}_4)$, т. е. $M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = 98 \cdot \frac{1}{2} = 49$ г/моль.

Количество вещества эквивалента (X) связано с массой вещества (X) и количеством вещества X следующими соотношениями:

$$n\left(\frac{1}{z}\text{X}\right) = \frac{m}{M\left(\frac{1}{z}\text{X}\right)}; \quad n\left(\frac{1}{z}\text{X}\right) = \frac{n(\text{X})}{f_{\text{экв.}}(\text{X})}.$$

Между молярной концентрацией $c(\text{X})$ и молярной концентрацией эквивалента $c\left(\frac{1}{z}\text{X}\right)$ существует следующее соотношение:

$$c(\text{X}) = \frac{1}{z} \cdot c\left(\frac{1}{z}\text{X}\right).$$

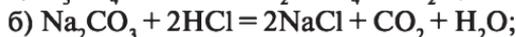
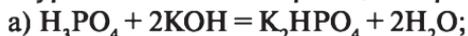
Обратите внимание: если фактор эквивалентности для реагента (X) равен единице, то молярная концентрация вещества (X) и молярная концентрация эквивалента вещества (X) имеют одно и то же значение. В этом случае понятие молярной концентрации эквивалента вещества в растворе не используется.

Между массовой долей и молярной концентрацией эквивалента $c\left(\frac{1}{z}\text{X}\right)$ существует следующее соотношение:

$$\omega(\text{X}) = \frac{c\left(\frac{1}{z}\text{X}\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}\text{X}\right)}{\rho \cdot 10}.$$

Мини-тренажер

✓ 1. Определите фактор эквивалентности вещества, указанного в уравнениях и схеме реакций первым:



Решение.

Значение фактора эквивалентности определяется природой реагирующих веществ и характером данной реакции.

а) $f(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2}$, т. к. происходит замещение двух ионов водорода в ортофосфорной кислоте;

б) $f(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2}$, т. к. замещается два иона натрия, что равноценно замещению двух ионов водорода;

в) $f(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5}$, т. к.: $\text{MnO}_4^- + 5e + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, частица окислителя присоединяет 5 электронов.

$$\text{Ответ. } f(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2}, f(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2}, f(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5}.$$

✓ 2. В 1,5 л раствора содержится 8,55 г алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Рассчитайте:

а) молярную массу эквивалента соли в реакции:
 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 3\text{KOH} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$;

б) молярную концентрацию эквивалента алюмокалиевых квасцов в растворе для указанной выше реакции.

Решение.

1) Определяем $f_{\text{экв}}$ квасцов: одна молекула алюмокалиевых квасцов реагирует с тремя гидроксид-ионами и, следовательно, эквивалентна трем ионам водорода:

$$f(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{3}.$$

2) Молярную массу эквивалента соли рассчитываем по формуле:

$$\begin{aligned} M\left(\frac{1}{3}\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\right) &= \\ &= M \cdot f = \frac{1}{3} \cdot 474,4 = 158,1 \text{ г/моль}. \end{aligned}$$

3) Молярную концентрацию эквивалента соли определяем по формуле:

$$c\left(\frac{1}{3}\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\right) = \frac{m(\text{квасцов})}{M\left(\frac{1}{3}\text{квасцов}\right) \cdot V};$$

$$c\left(\frac{1}{3}\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\right) = \frac{8,55}{158,1 \cdot 1,5} = 0,036 \text{ (моль / л)}.$$

Ответ: $M\left(\frac{1}{3}\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\right) = 158,1 \text{ г/моль};$

$$c\left(\frac{1}{3}\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\right) = 0,036 \text{ моль/л.}$$

- ✓ 3. Рассчитайте массовую долю хлорида натрия в растворе, если 40 г соли растворили в 280 мл воды.

Решение.

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%.$$

Масса раствора складывается из массы соли и массы воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}) = 280\text{мл} \cdot 1 \text{ г/мл} = 280 \text{ г};$$

$$m_{\text{р-ра}} = m(\text{NaCl}) + m(\text{H}_2\text{O}) = 40 + 280 = 320 \text{ г}.$$

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{40}{320} \cdot 100\% = 12,5\%.$$

Ответ: 12,5% или 0,125.

- ✓ 4. В дистиллированной воде растворили 2,52 г кристаллической щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Вычислите молярную концентрацию щавелевой кислоты в полученном растворе, если его объем равен 200 мл.

Решение.

$$c(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{M(\text{X}) \cdot V(\text{л})} = \frac{m(\text{X}) \cdot 1000}{M(\text{X}) \cdot V(\text{мл})};$$

$$\begin{aligned} c(\text{щ.к.}) &= \frac{2,52 \text{ г} \cdot 1000}{126 \text{ г/моль} \cdot 200 \text{ мл}} = \\ &= \frac{2,52 \text{ г}}{126 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л}} = 0,1 \text{ моль / л.} \end{aligned}$$

Ответ: $c(\text{щ.к.}) = 0,1 \text{ моль/л.}$

- ✓ 5. При отравлениях цианидами внутривенно вводят раствор с массовой долей нитрита натрия 2% ($\rho = 1,011$ г/мл). Рассчитайте молярную концентрацию соли в этом растворе.

Решение.

$$c(\text{NaNO}_2) = \frac{\omega(X) \cdot \rho \cdot 10}{M(X)} = \frac{2 \cdot 1,011 \cdot 10}{69} = 0,2930 \text{ моль / л.}$$

Ответ: $c(\text{NaNO}_2) = 0,2930 \text{ М.}$

- ✓ 6. Определите объемную и массовую доли этанола в водном растворе с молярной концентрацией этанола, равной 2,174М, если плотность раствора равна 0,974 г/мл, а плотность спирта равна 0,79 г/мл.

Решение.

Массовую долю этанола находим по формуле:

$$\omega(X) = \frac{c(X) \cdot M(X)}{\rho \cdot 10} = \frac{2,174 \cdot 46}{0,974 \cdot 10} = 10,27\%.$$

При смешении спирта и воды выделяется тепло и происходит контракция (сжатие объемное). Это проявляется в том, что объем водно-спиртовой смеси меньше, чем сумма объемов разводимого этанола и воды. Потому нельзя суммировать объемы, надо суммировать массы растворов. Это учитывается при разведении спирта для приготовления аптечных спиртовых растворов.

Для определения объемной доли спирта необходимо объемы спирта и раствора выразить через массы:

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot m_{\text{р-ра}}}{100\%};$$

$$V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot m_{\text{р-ра}}}{100\%} / \rho;$$

$$V_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-ра}} / \rho_{\text{р-ра}};$$

$$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{V_{\text{р-ра}}} =$$

$$= \frac{\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot m_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} \cdot 100\%}{\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot 100\% \cdot m_{\text{р-ра}}} = \frac{10,27 \cdot 0,974}{0,79} = 12,66\%.$$

Ответ: $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 10,27\%$, $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 12,66\%$.

Вопросы и задания

1. Что такое концентрация вещества в растворе? Растворы насыщенные и ненасыщенные.
2. Дайте определение массовой доле вещества в растворе. Что означает 5%-й раствор глюкозы?
3. При гипохромных анемиях вместе с препаратами железа назначают 8,2–8,4%-й раствор хлороводородной кислоты (соляной). Разовая доза составляет 2 мл (40 капель), суточная — 6 мл (120 капель). Рассчитайте массу HCl, содержащуюся в разовой и суточной дозах (пл. 1,039 г/мл).
Ответ: $m_p = 0,17$ г; $m_c = 0,51$ г.
4. Что означает молярная концентрация вещества в растворе? На этикетке склянки указано 0,1М раствор KCl. Сколько г соли содержится в 1 л такого раствора?
5. Что такое эквивалент, фактор эквивалентности? От каких факторов зависит величина фактора эквивалентности?
6. Как определяется фактор эквивалентности кислоты, основания, соли?
7. Чему равен фактор эквивалентности сероводорода в реакции:
 - а) с недостатком гидроксида калия, продукт кислая соль;
 - б) с избытком гидроксида натрия, продукт средняя соль;
 - в) с раствором сульфата меди;
 - г) с раствором йода, продукт — сера;*Ответ:* а) 1; б) 1/2; в) 1/2; г) 1/2.
8. Определите молярную массу эквивалентов вещества: ортофосфорной кислоты, если $f(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2$; сульфата железа(III) в реакции полного обмена ионов железа; гидрокарбоната кальция в реакции полного обмена ионов кальция.

Ответ: $M\left(\frac{1}{2}\text{H}_3\text{PO}_4\right) = 49$ г/моль;

$$M\left(\frac{1}{6}\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\right) = 66,7$$
 г/моль;

$$M\left(\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2\right) = 81 \text{ г/моль.}$$

9. Рассчитайте массу навески декагидрата тетрабората натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), необходимую для приготовления 100,0 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента соли 0,05 моль/л.

Ответ: 0,955 г.

10. Хлорид цинка используется в качестве вяжущего и асептического средства. Определите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и массовую долю соли в растворе, содержащем 5 г ZnCl_2 в 100 г раствора ($\rho = 1 \text{ г/мл}$).

Ответ: $c(\text{ZnCl}_2) = 0,37\text{M}$;

$$c\left(\frac{1}{2}\text{ZnCl}_2\right) = 0,74;$$

$$\omega(\text{ZnCl}_2) = 5\%.$$

11. К 350 г водного раствора этанола с массовой долей 20% ($\rho = 0,97 \text{ г/мл}$) добавили 120 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($\rho = 0,80 \text{ г/мл}$). Рассчитайте массу спирта в полученном растворе и его объемную долю.

Ответ: $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 166 \text{ г}$; $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 57,51\%$.

Тема 1.6. Теория электролитической диссоциации

После изучения темы 1.6 студенты должны

знать: основные положения теории электролитической диссоциации, сущность кислотных и основных свойств веществ, особенности слабых и сильных электролитов, сущность ионных реакций; ионное произведение воды, гидролиз солей;

уметь: составлять ионные уравнения реакций, рассчитывать концентрацию ионов в растворах электролитов, произво-

дить расчеты с помощью степени и константы диссоциации, рассчитывать рН растворов, по рН и индикаторам определять характер среды раствора, рассчитывать константу и степень гидролиза солей.

§ 17. Электролиты и неэлектролиты. Основные положения теории электролитической диссоциации.

Диссоциация кислот, оснований, солей

Как вы уже знаете, процесс растворения в воде веществ является сложным физико-химическим процессом, в результате которого происходит взаимодействие между растворенным веществом и полярными молекулами воды (гидратация). Растворяемые вещества при этом могут распадаться на молекулы или ионы.

Вещества, содержащие ковалентные неполярные или малополярные связи, не распадаются на ионы. Водные растворы и расплавы таких веществ не содержат заряженные частицы — ионы, поэтому не проводят электрический ток и называются **неэлектролитами**. Это могут быть вещества с ковалентными неполярными или малополярными связями. К неэлектролитам относят ацетон, сахарозу и другие вещества. Хотя вода является очень слабым электролитом, но добавление ацетона еще уменьшает слабо выраженную электрическую проводимость воды.

Процесс распада вещества на ионы называется **электролитической диссоциацией**, а вещества, которые в водных растворах или расплавах диссоциируют на ионы, называются **электролитами**.

Электролиты — это вещества с ионным типом связи, а также ковалентные соединения с полярными связями. Если между веществами с ионным типом связи в водном растворе происходят ион-дипольные взаимодействия, то между веществами с полярной ковалентной связью происходят диполь-дипольные взаимодействия. Например, при растворении газа хлороводорода, молекулы которого полярны (диполи), эти диполи распадаются на гидратированные ионы H^+ и Cl^- (рис. 20).

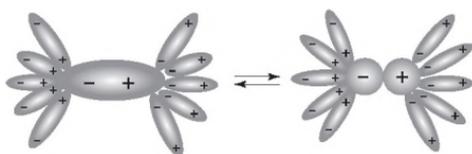


Рис. 20. Диссоциация полярных молекул

Шведский ученый С. Аррениус в 1884–1887 гг. разработал теорию электролитической диссоциации в водных растворах.

Теория С. Аррениуса содержит следующие основные положения.

1. Все электролиты под действием растворителя распадаются на положительно и отрицательно заряженные частицы — ионы.

2. Если через раствор пропускать постоянный электрический ток, то положительно заряженные ионы (катионы) будут двигаться к отрицательному полюсу — катоду, отрицательно заряженные ионы (анионы) будут перемещаться к положительному полюсу — аноду. Общий заряд катионов в растворе равен общему заряду анионов, поэтому раствор всегда бывает электронейтральным.

3. Ионы и атомы одних и тех же элементов отличаются друг от друга по свойствам.

Однако теория С. Аррениуса не учитывала всей сложности явлений в растворах, не предусматривала деление электролитов на сильные и слабые, она рассматривала ионы как свободные, независимые от молекул растворителя частицы.

Теории С. Аррениуса противостояла химическая, или гидратная, теория растворов Д. И. Менделеева, в основе которой лежало представление о взаимодействии растворенного вещества с растворителем. Кажущееся противоречие обеих теорий было устранено предположением о гидратации ионов (И. А. Каблуков).

По теории электролитической диссоциации (ТЭД) свойства веществ, диссоциирующих в водных растворах на ионы, проявляются по-разному. Так, при диссоциации любой

кислоты образуются ионы водорода. Поэтому свойства являются общими для водных растворов кислот, а именно:

- способность взаимодействовать с основаниями с образованием солей;
- способность взаимодействовать с некоторыми металлами с выделением водорода;
- способность изменять цвет индикаторов, например в кислой среде лакмус приобретает красный цвет;
- кислый вкус — объясняются присутствием гидратированных ионов водорода. При нейтрализации происходит связывание ионов водорода гидроксид-ионами, поэтому свободных ионов водорода нет, и теряются кислотные свойства.

В соответствии с ТЭД: **кислотами** называют электролиты, которые при диссоциации образуют *катионы только* H^+ , например:



Следует отметить, что катионы H^+ в водных растворах *не существуют*: они присутствуют в форме *гидратированных ионов гидроксония* H_3O^+ .

Одноосновные кислоты диссоциируют в одну стадию, а многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато.

Двухосновные и трехосновные кислоты наряду с нормальными (средними) солями образуют *кислые соли*, например: $KHSO_4$ — гидросульфат калия, KH_2PO_4 — дигидрофосфат калия, K_2HPO_4 — гидрофосфат калия и другие.

Кислоты окрашивают *лакмус и метилоранж в красный цвет* разных оттенков.

Общим для всех **растворов оснований** является присутствие в водных растворах гидроксид-ионов — носителей основных свойств:

- способность взаимодействовать с кислотами с образованием солей;
- способность изменять цвет индикаторов иначе, чем кислоты;

- растворы щелочей мыльные на ощупь.

С точки зрения ТЭД: **основаниями** называют электролиты, которые при диссоциации образуют *анионы только* OH^- :



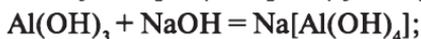
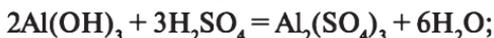
Однокислотные основания диссоциируют в одну стадию, а многокислотные — ступенчато.

Многокислотные основания наряду с нормальными (средними) солями образуют *основные соли*, например: $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ — гидроксохлорид кальция; $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ — дигидроксохлорид алюминия.

Растворимые основания (щелочи) окрашивают *бесцветный фенолфталеин в малиновый цвет, а лакмус и универсальный индикатор — в синий*.

Некоторые основания (гидроксиды) способны вступать во взаимодействие и образовывать соли не только с кислотами, но и с основаниями. Такие гидроксиды называются **амфотерными**.

Амфотерными гидроксидами являются гидроксиды алюминия, цинка, бериллия и др.



Явление амфотерности объясняется тем, что в таких соединениях прочность связи $\text{Me}-\text{O}$ практически такая же, как прочность связи $\text{O}-\text{H}$. Диссоциация происходит по местам обеих связей:



В растворе амфотерного электролита существует сложное равновесие между продуктами диссоциации по типу кислоты и по типу основания.

Явление амфотерности характерно для некоторых органических соединений, например, типичными амфолитами являются аминокислоты.



Чем легче молекула или ион присоединяют протон, тем более сильными основными свойствами они обладают.

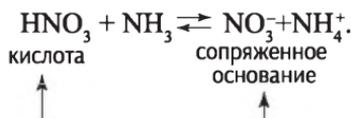
Протолиты (сопряженные кислотно-основные пары) — совокупность кислоты и ее сопряженного основания или основания и его сопряженной кислоты.

Амфолиты — молекулы или ионы, способные как отдавать, так и присоединять протоны.

Примеры: гидроанионы кислот (HCO_3^- , HSO_3^- , HPO_4^{2-} и т. п.), гидроксиды $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, аминокислоты.

Протолиз — процесс переноса протона от кислоты к основанию.

Протолитическая реакция — химическая реакция между протолитами, например:



К протолитическим реакциям относятся реакции диссоциации, нейтрализации, автопротолиз, гидролиз.

В основе электронной теории Льюиса лежат современные представления о природе химической связи. По Льюису:

Объект	Определение	Примеры	Кислотно-основное взаимодействие
Кислота	Акцептор неподеленной электронной пары	BF_3 , AlCl_3 , FeBr_3 , катионы металлов, ион водорода	$\text{H}_3\text{N} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{H}_3\text{N} : \text{H}]^+$ $:\text{F}^- + \text{BF}_3 \rightarrow [\text{BF}_4]^-$
Основание	Донор электронной пары	RNH_2 , NH_3 , ROH , ROR , OH^- , Hal^-	$\text{H}^+ + :\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

С позиции теории Льюиса объясняется строение комплексных соединений. Так, в комплексе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ диаммин серебра(I):

Ag^+ — комплексообразователь, акцептор электронной пары — кислота Льюиса;

$:\text{NH}_3$ — лиганд, донор электронной пары — основание Льюиса.

В заключение данного параграфа сопоставим различные определения кислот и оснований.

Теория	Кислота	Основание
Аррениуса	Содержит H^+	Содержит OH^-
Брэнстеда — Лоури	Донор протонов	Акцептор протонов
Льюиса	Акцептор электронной пары	Донор электронной пары

Наиболее универсальной является теория Льюиса, так как она охватывает кислотно-основные взаимодействия, описываемыми теориями Аррениуса, Брэнстеда — Лоури, а также другие процессы, происходящие без участия протонов.

Вопросы и задания

1. Что называется электролитической диссоциацией?
2. Дайте определение электролитам и неэлектролитам. Приведите примеры.
3. Каковы основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса?
4. Каков механизм электролитической диссоциации для веществ с разным типом химической связи?
5. Что называется степенью диссоциации? От чего она зависит?
6. Как диссоциируют в водных растворах кислоты, основания и соли?
7. Амфотерные гидроксиды. Особенности диссоциации амфотерных гидроксидов в кислой и щелочной средах.
8. Каковы свойства кислот, оснований, солей с точки зрения ТЭД?

9. Какие из следующих электролитов при диссоциации образуют катионы водорода: $\text{Ba}(\text{OH})_2$, KHCO_3 , $\text{Be}(\text{OH})_2$, H_2SO_4 , FeOHCl_2 ?
10. Составьте уравнения электролитической диссоциации следующих гидроксидов: HClO_4 , H_3PO_4 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$.
11. Какие из следующих электролитов образуют в растворе одновременно ионы водорода и гидроксид-ионы: KOH ; $\text{Sr}(\text{OH})_2$; H_2O ; $\text{Pb}(\text{OH})_2$; $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; $\text{Sn}(\text{OH})_2$; $\text{Cr}(\text{OH})_3$; $\text{Al}(\text{OH})_3$? Напишите уравнения электролитической диссоциации этих веществ.
12. При растворении кислот в воде образуется ион гидроксония H_3O^+ . Представьте схему образования этого иона. По какому механизму он образуется?

§ 18. Понятие о степени и константе диссоциации.

Сильные и слабые электролиты.

Вода как слабый электролит.

Понятие о pH растворов. Индикаторы

В современной теории растворов электролитов количественной характеристикой электролитов являются степень и константа электролитической диссоциации (ионизации).

Степень диссоциации электролита α называется отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n), к общему числу его молекул в растворе (N):

$$\alpha = \frac{n}{N}, \quad 0 < \alpha < 1$$

Из этого выражения очевидно, что α может изменяться от 0 (диссоциации нет) до 1 (полная диссоциация). Степень диссоциации часто выражают в процентах. Степень диссоциации электролита может быть определена только экспериментальным путем, например по измерению температуры замерзания раствора, по электропроводности раствора.

Величина α возрастает при:

а) увеличении полярности и поляризуемости связи, т. к. возрастает энергия ион-дипольного взаимодействия между ионами электролита и диполями воды;

б) увеличении диэлектрической проницаемости среды, т. к. возрастает полярность молекул растворителя и, соответственно, энергия ион-дипольного взаимодействия;

в) уменьшении концентрации электролита, т. к. уменьшается энергия межионного взаимодействия за счет увеличения расстояния между ними;

г) повышении температуры, т. к. диссоциация — процесс эндотермический и согласно принципу Ле Шателье равновесие будет смещаться в сторону процесса диссоциации;

д) при отсутствии одноименных ионов, т. к. их наличие согласно принципу Ле Шателье приводит к смещению равновесия в сторону процесса ассоциации;

е) при связывании образующихся при диссоциации ионов в слабые электролиты, т. к. в этом случае согласно принципу Ле Шателье равновесие будет смещаться в сторону процесса диссоциации.

Электролиты подразделяют на сильные и слабые (табл. 22).

Таблица 22

Разделение электролитов на сильные и слабые

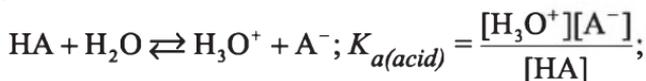
Сильные	Слабые
Степень диссоциации близка к 100% (> 90%) и почти не зависит от концентрации. Процесс диссоциации необратим	Степень диссоциации <<100% Электролитическая диссоциация — процесс обратимый (обратная реакция называется моляризацией)
Соли	
Большинство солей. Практически все соли с однозарядными катионами и др.	Галогениды некоторых металлов (Cd, Hg(II), Bi). Соли многоосновных органических кислот (например, цитрат кальция)
Кислоты	
HCl, HBr, HI, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HClO ₃ , HClO ₄ , HMnO ₄	Остальные неорганические, например H ₂ S, HCN, HClO; органические
Основания	
Гидроксиды элементов группы I-A (Li – Fr) и II-A (Ca – Ra)	Остальные слабые

Окончание табл. 22

Сильные	Слабые
Амфотерные гидроксиды	
Нет	Все амфолиты (аминокислоты, вода и др.)
Комплексные соединения	
Комплексные соединения, имеющие внешнюю сферу из ионов	Комплексные соединения, не имеющие внешней сферы

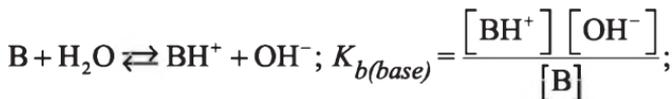
Константа электролитической диссоциации (ионизации) (K_a , K_b) – количественная характеристика электролитического равновесия в растворах слабых электролитов на основании закона действующих масс.

Для слабой кислоты:



$$\text{p}K_a = -\lg K_a.$$

Для слабого основания:



$$\text{p}K_b = -\lg K_b.$$

Величина константы электролитической диссоциации зависит от тех же факторов, что и степень электролитической диссоциации, кроме концентрации вещества в растворе. По величине константы электролитической диссоциации электролиты можно разделить следующим образом:

$K_d > 10^{-2}$ – сильные электролиты;

$K_d = 10^{-2} - 10^{-4}$ – умеренно слабые электролиты;

$K_d = 10^{-5} - 10^{-9}$ – слабые электролиты;

$K_d < 10^{-9}$ – очень слабые электролиты.

У сильных кислот, диссоциирующих полностью, кислотные свойства проявляются в большей степени, у слабых – в меньшей. Чем лучше кислота диссоциирует, тем она сильнее, тем больше величина ее константы диссоциации K_a .

Для характеристики силы кислоты используют также $pK_a = -\lg K_a$.

Чем больше pK_a , тем меньше K_a , тем слабее кислота (рис. 21).

Ряд активности кислот

Формулы	HI	HBr	HClO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	HMnO ₄	HNO ₃	H ₂ CrO ₄
$pK_a = -\lg K_a$	-11	-9	-8	-7	-3	-2,3	-1,6	-1
Сила кислот	СИЛЬНЫЕ							
НАЗВАНИЯ КИСЛОТ	HI	ЙОДОВОДОРОДНАЯ						
	HBr	БРОМОВОДОРОДНАЯ						
	HClO ₄	ХЛОРНАЯ						
	HCl	СОЛЯНАЯ						
	H ₂ SO ₄	СЕРНАЯ						
	HMnO ₄	МАРГАНЦОВАЯ						
	HNO ₃	АЗОТНАЯ						
	H ₂ CrO ₄	ХРОМОВАЯ						

Формулы	H ₂ SO ₃	H ₃ PO ₄	HF	HNO ₂
$pK_a = -\lg K_a$	1,8	2,1	3,2	3,4
Сила кислот	СРЕДНИЕ			
НАЗВАНИЯ КИСЛОТ	H ₂ SO ₃	СЕРНИСТАЯ		
	H ₃ PO ₄	(ОРТО)ФОСФОРНАЯ		
	HF	ФТОРОВОДОРОДНАЯ (ПЛАВИКОВАЯ)		
	HNO ₂	АЗОТИСТАЯ		

Формулы	CH ₃ COOH	H ₂ CO ₃	H ₂ S	HClO	HCN	H ₂ SiO ₃
$pK_a = -\lg K_a$	4,75	6,4	7,2	7,3	9,1	9,7
Сила кислот	СЛАБЫЕ					
НАЗВАНИЯ КИСЛОТ	CH ₃ COOH	УКСУСНАЯ				
	H ₂ CO ₃	УГОЛЬНАЯ				
	H ₂ S	СЕРОВОДОРОДНАЯ				
	HClO	ХЛОРНОВАТИСТАЯ				
	HCN	ЦИАНОВОДОРОДНАЯ				
	H ₂ SiO ₃	(МЕТА)КРЕМНИЕВАЯ				

Рис. 21. Ряд активности кислот

Сила оснований, как и сила кислот, зависит от величины константы диссоциации. Чем больше константа диссоциации данного основания (K_b), тем оно сильнее.

Для слабых электролитов взаимосвязь между константой и степенью электролитической диссоциации устанавливает **закон разведения Оствальда**.

Вывод закона Оствальда:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

По уравнению:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = c(\text{HA}) \cdot \alpha; \quad [\text{HA}] = c - \alpha c = (1 - \alpha) \cdot c,$$

где $c(\text{HA})$ — исходная молярная концентрация слабой кислоты HA в растворе (c); αc — концентрация ионов, образовавшихся при диссоциации.

$$K_a = \frac{(\alpha \cdot c) \cdot (\alpha \cdot c)}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad \text{Для слабых электролитов}$$

$(1 - \alpha) \approx 1$, поэтому

$$K_a = \alpha^2 c; \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

Закон разведения Оствальда: степень диссоциации слабого бинарного электролита при разбавлении раствора увеличивается обратно пропорционально корню квадратному из его молярной концентрации.

Запомните!

Слабые электролиты диссоциируют неполностью, обратимо и ступенчато, сильные — полностью, необратимо и неступенчато.

Межионные взаимодействия в растворах сильных электролитов приводят к тому, что экспериментально измеренные параметры (например, осмотическое давление, электропроводимость и т. п.) соответствуют меньшему числу частиц в растворе, чем можно было ожидать при диссоциации

электролитов. В связи со сложными процессами, происходящими в растворах сильных электролитов, американский ученый Г. Н. Льюис в 1907 г. ввел понятие **активности ионов**.

Активность иона $a(X_i)$ — эффективная условная концентрация его (X_i), соответственно которой он действует при химических реакциях.

Взаимосвязь между активностью ионов $a(X_i)$ и аналитической молярной концентрацией электролита $c(X_i)$ выражается уравнением:

$$a(X_i) = \gamma(X_i) \cdot c(X_i),$$

где $\gamma(X_i)$ — **коэффициент активности** — величина, показывающая, во сколько раз активность ионов отличается от их истинной аналитической концентрации (c_i) в растворе сильного электролита.

Величина $\gamma(X_i)$ зависит от природы, температуры и концентрации электролитов в растворе. Для разбавленных растворов электролитов можно принять, что $\gamma(X_i) = 1$, а $a(X_i) = c(X_i)$, т. к. межионные взаимодействия практически отсутствуют и величина $\gamma(X_i)$ в этом случае зависит от концентрации и заряда ионов, но практически не зависит от их природы. В концентрированных растворах обычно величина $\gamma(X_i) < 1$ за счет межионных взаимодействий.

Вода является очень слабым амфотерным электролитом. При комнатной температуре только одна молекула из $5,6 \cdot 10^8$ молекул воды распадается на ионы. Электролитическая диссоциация воды выражается равновесием:

$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$, или упрощенно: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$, хотя следует помнить, что ионы водорода в водных растворах существуют только в виде ионов гидроксония.

По закону действующих масс константа данного равновесия при 25 °С равна:

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ или } [H^+] \cdot [OH^-] = K_d \cdot [H_2O].$$

Концентрация недиссоциированных молекул воды равна:

$$[H_2O] = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 55,56 \text{ моль, следовательно,}$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ при } 25^\circ \text{C}$$

Ионное произведение воды $K_{\text{H}_2\text{O}}$ (K_w) – величина постоянная при данной температуре для воды и любых водных растворов, равная произведению концентраций ионов водорода $[\text{H}^+]$ и гидроксид-ионов $[\text{OH}^-]$.

Постоянство ионного произведения воды означает, что в любом водном растворе – нейтральном, кислом или щелочном – имеются и водородные ионы, и гидроксид-ионы, но произведение концентраций этих ионов всегда равно K_w при данной температуре. Следовательно, можно рассчитать концентрацию ионов H^+ и OH^- в любых водных растворах, используя уравнения:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \text{ или } [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Значения K_w возрастают при увеличении температуры.

Характер водной среды определяется тем ионом, концентрация которого преобладает. Для характеристики кислотности водных растворов используют величину молярной концентрации ионов водорода (моль/л).

В нейтральной среде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л.

Поскольку $K_w \neq 0$, не может быть водного раствора, в котором $[\text{H}^+]$ или $[\text{OH}^-]$ равнялись бы нулю. Следовательно, в любом водном растворе всегда присутствуют и ионы водорода, и ионы OH^- .

Для удобства оценки характера водной среды используют безразмерную величину – водородный показатель pH, введенный в 1909 г. датским физико-химиком Сёренсеном (1868–1939).

Водородный показатель – количественная характеристика кислотности среды, он равен отрицательному десятичному логарифму концентрации свободных ионов водорода в растворе: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$.

Например, если $[\text{H}^+] = 10^{-5}$ моль/л, то $\text{pH} = 5$.

Иногда, кроме рН, используют гидроксильный показатель рОН, который равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов OH^- : $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$.

Логарифмируя ионное произведение воды, получим:

$$\lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = -14 \text{ или } \text{pH} + \text{pOH} = 14 \text{ (при } 25^\circ\text{C)}.$$

В нейтральной среде концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов, а рН равен 7.

В кислой среде концентрация ионов водорода больше, чем концентрация гидроксид-ионов, а рН меньше 7.

В щелочной среде концентрация ионов водорода меньше, чем концентрация гидроксид-ионов, а рН больше 7.

В табл. 23 приведены значения концентраций ионов водорода, гидроксид-ионов и рН в зависимости от реакции среды.

Таблица 23

Взаимосвязь концентрации ионов H^+ , OH^- и рН среды

Среда	Концентрация ионов водорода, моль/л	Концентрация гидроксид-ионов, моль/л	рН среды
Нейтральная	10^{-7}	10^{-7}	7
Кислая	$>10^{-7}$	$<10^{-7}$	<7
Щелочная	$<10^{-7}$	$>10^{-7}$	>7

Водородный показатель рН широко используется для характеристики кислотно-основных свойств различных биологических сред. Значение рН оказывает влияние на протекание физико-химических процессов в живых организмах, технологических процессов на производстве, сельском хозяйстве.

Для разбавленных растворов сильных электролитов можно принять, что $\gamma(X_i) = 1$, $a(X_i) = c(X_i)$, $\alpha = 1$. Например, определим рН децимолярных растворов HCl и NaOH . С учетом принятых допущений:

а) $a(\text{H}^+) = c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л, тогда $\text{pH} = -\lg 0,1 = 1$;

б) $a(\text{OH}^-) = c(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/л, тогда $\text{pOH} = -\lg 0,1 = 1$,
а $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 13$.

Для слабых электролитов $\alpha < 1$, поэтому рН этих растворов рассчитывают по формулам, выведенным благодаря математической обработке закона разведения Оствальда:

$$pH = \frac{1}{2} pK_a (\text{к-ты}) - \frac{1}{2} \lg c (\text{слабой к-ты}), \text{ где } pK_a = -\lg K_a;$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_b (\text{осн.}) + \frac{1}{2} \lg c (\text{слабого осн.}),$$

$$\text{где } pK_b = -\lg K_b.$$

Постоянство pH биологических жидкостей называется кислотно-основным гомеостазом.

В норме pH некоторых биологических жидкостей меняется в следующих диапазонах (табл. 24).

Таблица 24

pH некоторых биологических жидкостей

Название биологической жидкости	Диапазон изменения pH
Межклеточная жидкость (кровь, плазма, ликвор)	7,36–7,44
Внутриклеточная жидкость	4,5–8,5
Моча	4,8–7,5
Желудочный сок	1,5–2
Слюна	6,35–6,85

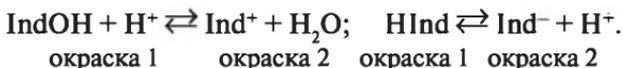
Колориметрический (индикаторный) метод определения pH – это сопоставление цвета индикаторной бумаги, смоченной исследуемым раствором, с колориметрической (цветной) шкалой pH. Метод простой, доступный, быстрый, но неточный.

Универсальный индикатор – смесь кислотно-основных индикаторов, интервалы перехода окраски которых создают сплошную шкалу от 1 до 10. Применяется для приблизительной оценки pH растворов (с точностью до единицы pH).

Определить pH с точностью до 0,01 pH можно ионометрическим (потенциометрическим) методом.

Изменение окраски индикаторов объясняется разными теориями.

В 1894 г. Оствальд предложил **ионную теорию индикаторов**, согласно которой индикаторы – это слабые кислоты или основания, в которых неионизированные молекулы и ионы имеют разную окраску:



В табл. 25 указана окраска недиссоциированных молекул и анионов некоторых индикаторов.

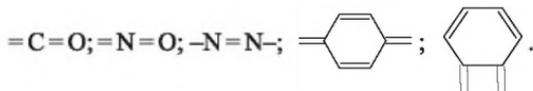
Таблица 25

Окраска индикаторов

Индикатор	Окраска недиссоциированных молекул	Окраска анионов
Метиловый оранжевый	Красная	Желтая
Метиловый красный	Красная	Желтая
Лакмус	Красная	Синяя
Фенолфталеин	Бесцветная	Малиновая
Тимолфталеин	Бесцветная	Синяя

Например, если к раствору, содержащему фенолфталеин, прибавить немного щелочи, то введенные анионы гидроксила будут связывать протоны с образованием малодиссоциирующих молекул воды. При этом равновесие согласно принципу Ле Шателье смещается вправо, раствор окрасится в малиновый цвет за счет накопления в растворе анионной формы Ind^- . Если же к раствору фенолфталеина прилить несколько капель кислоты, то диссоциация молекул индикатора будет подавляться, равновесие согласно принципу Ле Шателье смещается влево, раствор обесцветится. Аналогичным образом объясняется поведение лакмуса, молекулы которого окрашены в красный цвет, а анионы — в синий. Нейтральные растворы лакмуса имеют промежуточную фиолетовую окраску. Это подтверждает тот факт, что цвет водного раствора индикатора зависит от соотношения между его молекулярной и ионной формами.

Хромофорная теория кислотно-основных индикаторов объясняет наличие окраски индикаторов, являющихся органическими соединениями, присутствием в молекулах индикаторов хромофорных групп, например:

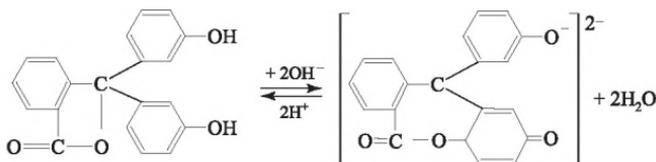


Последняя группировка атомов называется хиноидной.

Изменение окраски — следствие изомерного преобразования, которое изменяет строение индикатора.

В настоящее время общепринятой является ионно-хромофорная теория, согласно которой кислотно-основные индикаторы — это слабые кислоты и основания, причем нейтральная молекула индикатора и ее ионизированная форма содержат разные хромофорные группы.

Одноцветные индикаторы — это индикаторы, изменяющие свою окраску с появлением или исчезновением хромофоров. Например, молекулы фенолфталеина при $\text{pH} < 8$ не содержат хиноидной группировки и поэтому бесцветны. При действии же щелочи на фенолфталеин ($\text{pH} = 8-10$) получается двухзамещенная соль, анион которой включает хиноидную группировку и окрашен в малиновый цвет:



Двухцветные индикаторы — это индикаторы, изменяющие свою окраску в результате превращения одних хромофоров в другие. Например, метиловый оранжевый в водном растворе имеет оранжевый цвет, при $\text{pH} < 3,1$ приобретает красную, а при $\text{pH} > 4,4$ — желтую окраску. Объясняется это тем, что атом азота азогруппы обладает свойством присоединять протон и превращаться в ион красного цвета. При действии же щелочей происходит обратное превращение:



Индикаторы характеризуются следующими параметрами.

Точка перехода окраски индикатора ($\text{p}K_a$ или $\text{p}K_b$) — значение pH , при котором $[\text{HInd}] = [\text{Ind}^-]$ или $[\text{IndOH}] = [\text{Ind}^+]$.

Интервал перехода окраски индикатора ($\Delta\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$) — это интервал между двумя значениями pH , в пределах

которого в сравнимых количествах существуют обе формы индикатора и происходит различимое глазом изменение цвета раствора, например:

Индикатор	Интервал перехода окраски pH
Метиловый оранжевый	3,1–4,4
Метиловый красный	4,4–6,2
Лакмус	5,0–8,0
Фенолфталеин	8,0–10,0

Чем меньше pK_a индикатора, тем легче молекулы его распадаются на ионы, тем меньше значение pH, при котором индикатор изменяет свою окраску. Например, для метилового оранжевого $pK_a = 4$, а для фенолфталеина $pK_a = 9$, поэтому интервал перехода окраски метилового оранжевого лежит в области более низких значений pH.



Таким образом, в растворах кислотно-основных индикаторов одновременно происходят как равновесные процессы, обусловленные диссоциацией молекул, так и равновесные процессы, связанные с внутримолекулярными перегруппировками одних форм индикаторов в другие, отличающиеся по своему строению.

Мини-тренажер

✓ 1. В водном растворе концентрация ионов водорода H^+ равна 10^{-3} моль/л при 25°C . Определите концентрацию ионов OH^- в этом растворе.

Решение.

Исходя из ионного произведения воды $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$, находим

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $[\text{OH}^-] = 10^{-11}$ моль/л.

- ✓ 2. Вычислите pH водного раствора в 0,01M растворе КОН, считая, что щелочь продиссоциировала полностью. Как изменится цвет фенолфталеина в этом растворе?

Решение.

1) Находим концентрацию OH^- -ионов в 0,01M растворе КОН:

$[\text{OH}^-] = [\text{KOH}] = 0,01$ моль/л, так как $\alpha(\text{KOH})$ в водном растворе равна 1 (полная диссоциация).

2) Определяем концентрацию ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

3) Определяем водородный показатель: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$;
 $\text{pH} = -\lg 10^{-12} = 12$.

Среда раствора щелочная, так как $\text{pH} > 7$.

Фенолфталеин в щелочной среде окрашивается в малиновый цвет.

Ответ: $\text{pH} = 12$.

- ✓ 3. Вычислите pH раствора с $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,04$ моль/л.

Решение.

CH_3COOH — слабый электролит, диссоциирует частично, поэтому $c(\text{CH}_3\text{COOH}) \neq c(\text{H}^+)$.

Для расчета pH в растворах слабых электролитов используется формула:

$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K(\text{к-ты}) - \frac{1}{2} \lg c(\text{к-ты})$; $\text{p}K(\text{к-ты})$ — справочная величина, равная 4,76;

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 4,76 - \frac{1}{2} \lg 0,04 = 3,08.$$

Ответ: $\text{pH}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 3,08$.

- ✓ 4. В желудочном соке содержится соляная кислота, которая относится к сильным электролитам и практически полностью диссоциирует в водных растворах. Рассчитайте pH желудочного сока, если массовая доля HCl в нем составляет в норме 0,5%. Плотность желудочного сока принять равной 1 г/мл.

Решение.

Так как HCl диссоциирует полностью: $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$, то концентрация H^+ равна концентрации HCl.

По формуле $c = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M}$ определяем молярную концентрацию HCl, а следовательно, и молярную концентрацию ионов водорода:

$$c(\text{HCl}) = \frac{0,5 \cdot 1 \cdot 10}{36,5} = 0,137 \text{ моль/л}; c(\text{H}^+) = 0,137 \text{ моль/л};$$

$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+)$, где $a(\text{H}^+)$ — активная концентрация ионов водорода;

$a(\text{H}^+) = \gamma \cdot c$, где γ — коэффициент активности, который можно рассчитать или найти по справочнику.

Для простоты расчета примем, что $\gamma = 1$, $a = c$.

$$\text{pH} = -\lg 0,137 = 0,86.$$

Ответ: pH (желуд. сока) = 0,86.

- ✓ 5. Вычислите степень ионизации (α) гликолевой кислоты в растворе, в котором $c(\text{гликол. к-ты}) = 0,05$ моль/л. Константа ионизации гликолевой кислоты равна $1,48 \cdot 10^{-4}$.

Решение.

Гликолевая кислота, или гидроксипуксусная ($\text{CH}_2(\text{OH})-\text{COOH}$), активно используется для пилинга и лечения проблемной кожи.

Гликолевая кислота — слабый электролит. По закону Оствальда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}},$$

где α — степень диссоциации (ионизации) слабого электролита;

K — константа ионизации слабого электролита;

c — молярная концентрация слабого электролита.

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,48 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 5,44 \cdot 10^{-2}.$$

Ответ: степень ионизации гликолевой кислоты $5,44 \cdot 10^{-2}$.

Вопросы и задания

1. Что называется степенью диссоциации? От чего она зависит?
2. Как классифицируют электролиты по величине степени диссоциации?
3. Что характеризует и от каких факторов зависит константа диссоциации?
4. Охарактеризуйте сильные и слабые электролиты, приведите примеры. Закон разведения Оствальда. Активность ионов, коэффициент активности.
5. Вода как очень слабый электролит. Что понимают под ионным произведением воды?
6. Какова зависимость среды от концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов?
7. Что такое pH и pOH? В растворе сильной кислоты $c(\text{H}^+)$ составила 0,001 моль/л. Определите pH раствора, если $\gamma = 1$. Определите pH раствора в 0,0001M растворе гидроксида калия ($\gamma = 1$).
8. Какие вещества называются индикаторами? Каким образом с их помощью можно определить характер среды раствора? Виды индикаторов.
9. К раствору гидроксида аммония добавили небольшое количество: а) хлорида аммония; б) соляной кислоты. Как при этом изменится степень электролитической диссоциации гидроксида аммония?
10. Вычислите степень ионизации α в растворе глюконовой кислоты с концентрацией этой кислоты 0,1 моль/л. $K_a = 1,38 \cdot 10^{-4}$. *Ответ:* $\alpha = 3,71 \cdot 10^{-2}$.
11. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в венозной крови с pH = 7,36, в моче (pH = 6,0), слюне (pH = 6,8).
Ответ: $c(\text{H}^+)_{\text{крови}} = 4,4 \cdot 10^{-8}$ моль/л; $c(\text{H}^+)_{\text{мочи}} = 10^{-6}$ моль/л; $c(\text{H}^+)_{\text{слюны}} = 1,58 \cdot 10^{-7}$ моль/л.
12. В 1 л воды содержится $6,02 \cdot 10^{16}$ ионов водорода. Чему равна степень диссоциации воды? *Ответ:* $1,8 \cdot 10^{-9}$.

§ 19. Химические реакции между электролитами. Молекулярные, полные и краткие ионные уравнения. Признаки реакций, протекающих до конца

Реакции обмена *между растворами или расплавами электролитов* называют **ионообменными** или **ионными реакциями**. В таких реакциях не происходит изменения степени окисления атомов в реагирующих частицах.

Протекание таких реакций обнаруживается легко, если в результате образовался *осадок* (\downarrow), выделился *газ* (\uparrow) или образовался слабый электролит, например вода. В таком случае говорят, что *реакция протекает до конца*.

Для описания процессов, протекающих в водных растворах с участием электролитов, кроме обычных химических уравнений используют ионные или ионно-молекулярные уравнения, отражающие взаимодействия ионов и молекул электролитов в растворе. Таким образом, уравнения ионных реакций записывают подробно в 3 видах — молекулярном, полном ионном и сокращенном ионном.

Для составления ионно-молекулярного уравнения удобно воспользоваться следующим **алгоритмом**.

1. Написать химическое уравнение реакции и расставить в нем коэффициенты.

2. Нерастворимые вещества отметить стрелками, направленными вниз \downarrow , газообразные вещества — стрелками, направленными вверх \uparrow , слабые электролиты подчеркнуть, например (H_2O).

3. Нерастворимые, газообразные вещества, слабые и средней силы электролиты записать в молекулярной форме, а сильные растворимые электролиты — в виде ионов с учетом индексов и коэффициентов.

4. Одинаковые ионы в левой и правой частях уравнения можно сократить и записать сокращенное ионно-молекулярное уравнение.

Например: $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NaCl}$ — молекулярное уравнение;

$\text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^-$ — полное ионное уравнение;

$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4\downarrow$ — сокращенное ионное уравнение.

Возможность протекания ионообменной реакции и полнота превращения исходных веществ в продукты реакции зависит от силы электролитов и их растворимости.

Практически **необратимо** ионообменные реакции идут, если происходит связывание ионов в осадок малорастворимого электролита, в молекулы слабодиссоциирующих или газообразных веществ.

Ионообменные реакции **обратимы**, если и среди исходных веществ, и среди продуктов реакции есть малорастворимые вещества или слабые электролиты.

Например, $\text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$;

$\text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Реакция между электролитами в растворе **не происходит**, если среди продуктов ионного обмена нет малорастворимых веществ или слабых электролитов.

Например: $\text{KNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{NaNO}_3$;

$\text{K}^+ + \text{NO}_3^- + \text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$ (в растворе набор ионов).

Рассмотрим следующие виды реакций.

1. **Уравнения реакций с образованием осадка.** При написании уравнений необходимо использовать «Таблицу растворимости» (Приложение).

1) $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{NaNO}_3$;

$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{Na}^+ + \text{NO}_3^-$;

$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}\downarrow$ (белый, творожистый, синее на свету);

2) $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{KCl}$;

$\text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{K}^+ + 2\text{Cl}^-$;

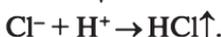
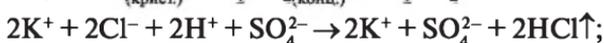
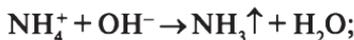
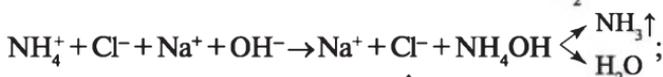
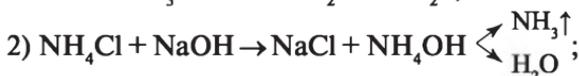
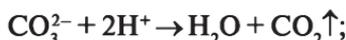
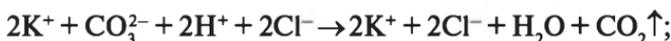
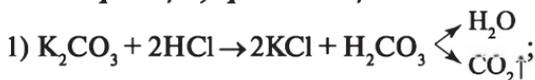
$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow$ (белый, не растворяется в кислотах);

3) $\text{CuSO}_4 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{Cu(OH)}_2\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$;

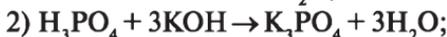
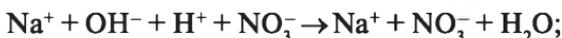
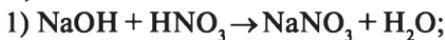
$\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{K}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu(OH)}_2\downarrow + 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$;

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu(OH)}_2\downarrow$ (бирюзовый, постепенно чернеет).

II. Уравнения реакций, протекающих с выделением газа.



III. Уравнения реакций, протекающих с образованием воды (нейтрализация).



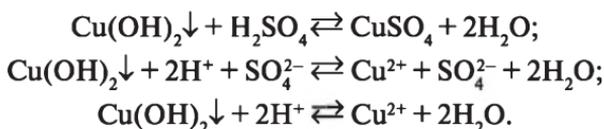
Реакция нейтрализации — это взаимодействие между кислотой и основанием, в результате чего образуется соль и вода.

Как мы уже неоднократно отмечали, вода — очень слабый электролит, поэтому одновременное присутствие в водном растворе ионов водорода и гидроксид-ионов в эквивалентных количествах обязательно приведет к их связыванию с образованием молекул воды.

Реакция нейтрализации — частный случай реакций обмена. Реакция нейтрализации — протолитическая реакция переноса протона от кислоты к основанию.

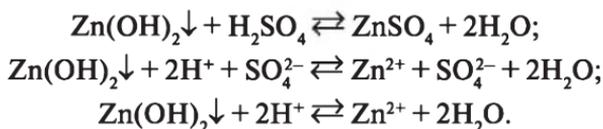
Рассмотрим и другие варианты реакций нейтрализации.

Взаимодействие слабого нерастворимого основания и сильной кислоты:



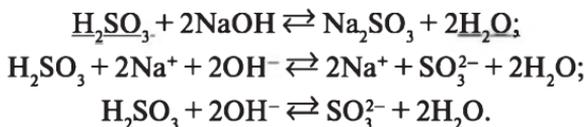
В этой реакции ионы водорода кислоты взаимодействуют с гидроксид-ионами основания, связывают их в более прочное соединение — воду.

Взаимодействие амфотерных гидроксидов (они все малорастворимы) и сильной кислоты:



В этой реакции происходит диссоциация амфотерного гидроксида по типу основания, отщепляющиеся гидроксид-ионы связываются ионами водорода с образованием молекул воды.

Взаимодействие слабых кислот со щелочами:



В данном случае гидроксид-ионы отрывают ионы водорода от молекул кислоты и образуют молекулы воды.

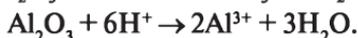
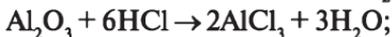
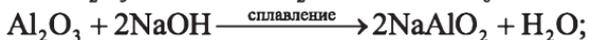
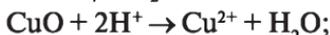
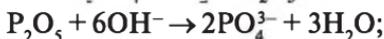
Подобно слабым кислотам ведут себя амфотерные гидроксиды при взаимодействии с растворами щелочей:

$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH}_{(р-р)} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ — тетрагидроксоалюминат натрия;

$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{сплавление}} \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ — образуется метаалюминат натрия.

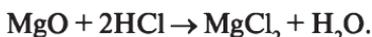
Диссоциация амфотерного гидроксида происходит по типу кислоты, поэтому от гидроксида отщепляются ионы водорода и связываются с гидроксид-ионами с образованием молекул воды.

Реакции нейтрализации между кислотами и основаниями являются *кисотно-основными взаимодействиями*. К этому типу взаимодействий относятся реакции с участием кислотных, основных, амфотерных оксидов и кислотами и основаниями:



Кисотно-основные взаимодействия играют важную роль в природе, биологических процессах, в организме человека, при действии или взаимодействии лекарственных препаратов.

Например, магнезия жженая (магния оксид MgO) является одним из основных представителей антацидных средств, применяемых для снижения повышенной кислотности желудочного сока (при гиперацидных гастритах, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки). При введении в желудок магния оксид не всасывается, при этом нейтрализует соляную кислоту, вырабатываемую в желудке, с образованием магния хлорида:

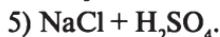
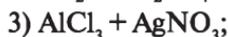


Выделения углекислоты не происходит, поэтому антацидное действие препарата не сопровождается вторичной гиперсекрецией. Переходя в кишечник, магния хлорид оказывает слабительный эффект.

Мини-тренажер

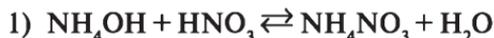
Установите соответствие между схемой реакции и возможностью ее протекания в водном растворе.

Схема реакции:

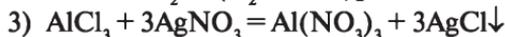
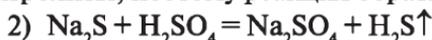


Решение.

Составим из указанных веществ молекулярные и ионные уравнения:



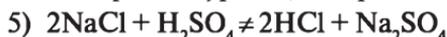
$\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ (NH_4OH и H_2O — слабые электролиты, поэтому реакция обратима, *ответ В*);



$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}\downarrow$ (AgCl — малорастворимое вещество, следовательно, реакция идет до конца, необратима, *ответ А*);



$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ (CH_3COOH и H_2O — слабые электролиты, реакция обратима, *ответ В*);

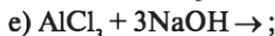
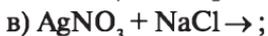
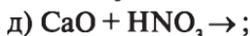
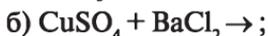
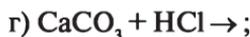
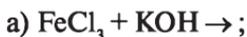


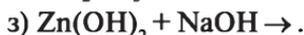
$2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \neq 2\text{H}^+ + 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ (исходные вещества — сильные электролиты, которые при взаимодействии не образуют ни малорастворимых, ни малодиссоциирующих веществ, в растворе образуется смесь ионов, *ответ Б*).

Ответ: 1В; 2А; 3А; 4В; 5Б.

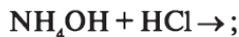
Вопросы и задания

1. Какие реакции называются ионными?
2. Каковы правила написания уравнений ионных реакций?
3. Напишите молекулярные, полные и сокращенные ионные уравнения следующих реакций:





4. Закончите уравнения реакций и укажите, какие из них:
а) практически идут до конца; б) обратимы; в) не идут совсем:



5. Какие ионы (попарно) будут связываться в малодиссоциирующие вещества в растворе, содержащем ионы: H^+ , Ba^{2+} , OH^- , Cu^{2+} , SO_4^{2-} , K^+ , Cl^- , Mg^{2+} ? Запишите уравнения реакций.
6. Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме на основании сокращенных ионных уравнений:
а) $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow$;
б) $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CuS}$;
в) $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$;
г) $2\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow$;
д) $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$;
е) $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$.
7. Могут ли в растворе одновременно находиться следующие пары веществ: NaOH и P_2O_5 ; $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и SO_2 ; KOH и NaOH ; KOH и $\text{Zn}(\text{OH})_2$; NaHSO_4 и BaCl_2 ; HCl и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.
8. К раствору смеси двух солей добавили избыток соляной кислоты. После окончания реакции в растворе кроме ионов H^+ и Cl^- оказались только ионы Na^+ . Какие соли могли находиться в исходном растворе? Напишите уравнения реакций.
9. К раствору, содержащему смесь сульфита калия и хлорида натрия, сначала добавили избыток соляной кислоты, а затем нитрата серебра. Какие ионы остались в растворе? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
10. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения: $\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Назовите вещества.

§ 20. Гидролиз солей. Типы гидролиза. Факторы, влияющие на степень гидролиза

Вода не только хорошо растворяет многие вещества, но и вступает с ними в химические реакции. К числу таких реакций относится **гидролиз** — реакция обменного разложения между водой и веществом, причем механизм гидролиза для разных типов соединений различен. Мы не могли бы существовать без некоторых реакций гидролиза. Пища, которую мы употребляем, состоит из белков, жиров, углеводов. В желудочно-кишечном тракте белки гидролизуются до аминокислот, жиры — до глицерина и жирных кислот, полисахариды — до моносахаров. Всасыванию в кровь через стенки тонкого кишечника подвергаются те «кирпичики», которые образуются при распаде «зданий» — гидролизе белков, жиров и углеводов.

При растворении некоторых солей в воде кроме их диссоциации, а также гидратации ионов самопроизвольно протекает кислотно-основная реакция между ионами соли и молекулами воды — гидролиз соли.

Гидролиз солей – взаимодействие солей с водой, в результате которого образуются кислота или кислая соль и основание или основная соль.

Способность солей подвергаться гидролизу и глубина протекания этого процесса зависят от природы ионов, образующих соль, а также от растворимости соли в воде, температуры.

Любую соль можно представить как продукт взаимодействия кислоты с основанием. В зависимости от силы исходной кислоты и исходного основания соли **можно разделить на 4 типа**:

- образованные сильным основанием и слабой кислотой (например, NaCN);
- образованные сильной кислотой и слабым основанием (например, CuCl_2);
- образованные слабым основанием и слабой кислотой (например, NH_4CN);
- образованные сильной кислотой и сильным основанием (например, NaCl).

Гидролиз солей наблюдается только в тех случаях, когда ионы соли при взаимодействии с молекулами воды могут образовать слабо диссоциирующие кислоты или основания. Поэтому гидролизу подвергаются соли, образованные:

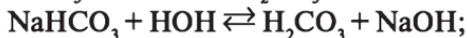
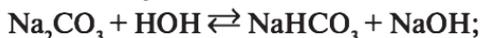
1) анионами слабых кислот и катионами сильных оснований – гидролиз по аниону соли, например:

Na_2CO_3 — соль, растворимая в воде, образована катионом сильного основания и анионом слабой кислоты, подвергается гидролизу.

Гидролиз протекает по аниону слабой кислоты:

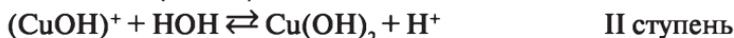
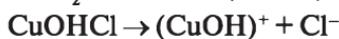
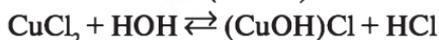


При обычных условиях гидролиз протекает преимущественно по I ступени.



2) катионами слабых оснований и анионами сильных кислот – гидролиз по катиону соли, например:

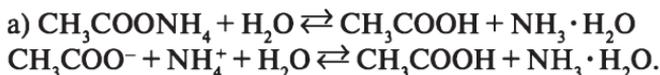
CuCl_2 — соль, растворимая в воде, образована катионом слабого основания $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и анионом сильной кислоты HCl , подвергается гидролизу. Гидролиз протекает по катиону слабого основания:



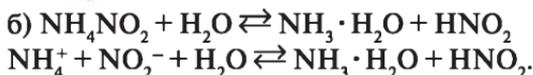
3) катионами слабых оснований и анионами слабых кислот — гидролиз и по катиону, и по аниону соли. Реакция расщепления этих солей может быть нейтральной, слабощелочной или слабощелочной. При гидролизе таких солей характер среды можно определить, сравнивая константы кислот и оснований или их $\text{p}K = -\lg K$.

Напомним: чем меньше $K_{\text{дисс.}}$, тем больше ее pK , тем слабее электролит!

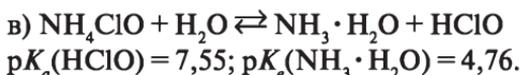
Например:



Реакция среды соли ацетата аммония — нейтральная ($pH = 7$), так как $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, а следовательно, $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = pK_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4,76$.



В данном случае $pK_a(\text{HNO}_2) = 3,29$; $pK_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4,76$ (справочные данные). Так как $pK_a(\text{HNO}_2) < pK_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, то реакция среды раствора слабокислая.



В этом случае гидролиза реакция среды соли — слабощелочная, так как $pK_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) < pK_a(\text{HClO})$.

Гидролиз вышеприведенных солей является процессом **обратимым**, т. к. вода — слабый электролит и в результате гидролиза образуется слабый электролит. Вследствие обратимости гидролиза, этот процесс не приводит к полному разложению соли. Гидролиз **преимущественно** происходит по **первой** ступени.

Обратимый гидролиз характеризуется **константой гидролиза**.

Константа гидролиза (K_{Γ}) характеризует состояние равновесия при гидролизе солей.

Гидролиз по аниону: $A^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$;

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[A^-]} = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[A^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a(\text{HA})};$$

Гидролиз по катиону: $B^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BOH} + \text{H}^+$;

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_b(\text{BOH})},$$

где K_w — ионное произведение воды, K_a — константа диссоциации слабой кислоты, K_b — константа диссоциации слабого основания (справочные данные).

Степень гидролиза h — это отношение числа частиц, подвергшихся гидролизу, к их числу до начала гидролиза:

$$h = \frac{c(\text{H}^+)}{c_0}; h = \frac{c(\text{OH}^-)}{c_0}; h = \sqrt{\frac{K_r}{c_0}},$$

где c_0 — исходная концентрация соли в растворе.

Факторы, влияющие на степень гидролиза

Поскольку гидролиз — обратимая реакция, то на состояние равновесия гидролиза влияют температура, концентрации участников реакции, добавки посторонних веществ. Если в реакции не участвуют газообразные вещества, давление практически не влияет.

Температура. Поскольку реакция гидролиза эндотермическая, то повышение температуры смещает равновесие в системе вправо, степень гидролиза возрастает.

Концентрация продуктов гидролиза. В соответствии с принципом Ле Шателье, повышение концентрации ионов водорода или гидроксид-ионов приведет к смещению равновесия влево. Степень гидролиза будет уменьшаться.

Концентрация соли. Рассмотрение этого фактора приводит к парадоксальному выводу: равновесие в системе смещается вправо, в соответствии с принципом Ле Шателье, но степень гидролиза уменьшается. Понять это помогает константа равновесия, ее значение должно быть неизменным.

Разбавление. Этот фактор означает одновременное уменьшение концентрации всех частиц в растворе (не считая воды). В соответствии с принципом Ле Шателье, такое воздействие приводит к смещению равновесия в сторону реакции, идущей с увеличением числа частиц. Реакция гидролиза протекает (без учета воды!) с увеличением числа частиц. Следовательно, при разбавлении равновесие смещается в сторону протекания этой реакции, вправо, степень гидролиза возрастает.

Добавки посторонних веществ могут влиять на положение равновесия в том случае, когда эти вещества реагируют с одним из участников реакции. Так, при добавлении к раствору сульфата меди раствора гидроксида натрия, содер-

жащиеся в нем гидроксид-ионы будут взаимодействовать с ионами водорода. В результате их концентрация уменьшится, и по принципу Ле Шателье равновесие в системе сместится вправо, степень гидролиза возрастет. А если к тому же раствору добавить раствор сульфида натрия, то равновесие сместится не вправо, как можно было бы ожидать (взаимное усиление гидролиза), а наоборот, влево, из-за связывания ионов меди в практически нерастворимый сульфид меди.

Например, как можно усилить протекание следующей реакции гидролиза в растворе?



Рассмотрим влияние различных факторов на смещение гидролитического равновесия в соответствии с принципом Ле Шателье:

а) гидролиз является эндотермической реакцией, поэтому для усиления гидролиза раствор соли надо нагреть;

б) разбавление растворов солей смещает равновесие вправо, т. е. усиливает гидролиз;

в) добавление небольшого количества сильной кислоты (H^+) вызывает усиление гидролиза данной соли, т. к. введенные ионы водорода связывают гидроксид-ионы, образующиеся в результате гидролиза.

Таким образом, усилить гидролиз данной соли возможно, повышая температуру, разбавляя раствор и добавляя сильную кислоту.

Некоторые соли, гидролизующиеся по катиону и по аниону, например сульфиды, сульфиты и карбонаты Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , гидролизуются *полностью и необратимо*, т. к. при взаимодействии их ионов с водой образуются малорастворимые основания и неустойчивые или летучие кислоты. Такие соли не существуют в водных растворах и не могут быть получены по ионообменным реакциям в водных растворах, т. к. вместо них образуются продукты их полного гидролиза. Приведем пример полного (необратимого) гидролиза.

Cr_2S_3 , Al_2S_3 — соли, образованные слабым, нерастворимым в воде основанием и слабой, летучей кислотой.

В водном растворе такие соли не существуют, так как подвергаются **полному гидролизу**:

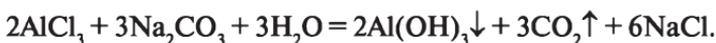


В результате обменных реакций между водными растворами некоторых солей не всегда образуются две новые соли. Встречаются случаи совместного гидролиза.

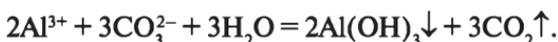
? Что произойдет при сливании растворов хлорида алюминия и карбоната натрия?

Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения данной реакции.

Соль AlCl_3 образована слабым основанием и сильной кислотой, а соль Na_2CO_3 образована сильным основанием и слабой кислотой. Казалось бы, в результате данной реакции должен образоваться карбонат алюминия, но такая соль в водном растворе не существует, поэтому вместо нее образуются продукты полного гидролиза:



Запишем уравнение реакции в сокращенном ионном виде:



Соли, образованные катионами сильных оснований и анионами сильных кислот, **гидролизу не подвергаются**, т. к. ни катион, ни анион не могут с водой образовать слабые электролиты. Например, KCl , NaNO_3 и др.

Практически **не гидролизуются** и малорастворимые соли (например, CaCO_3 , BaSO_4 , AlPO_4) из-за чрезвычайно маленькой концентрации их ионов в воде.



Гидролиз играет важную роль во многих процессах. Например, для уменьшения концентрации железа в воде методом аэрации. При насыщении воды кислородом, содержащийся в ней гидрокарбонат железа(II) окисляется до соли железа(III), значительно сильнее подвергающейся гидролизу. В результате происходит полный гидролиз, и железо выделяется в виде осадка гидроксида железа(III).

На этом же основано применение солей алюминия в качестве коагулянтов в процессах очистки воды. Добавляемые в воду соли алюминия в присутствии гидрокарбонат-ионов полностью гидролизуются, и гидроксид алюминия коагулирует, увлекая с собой в осадок различные примеси.

Гидролиз АТФ – источник энергии для многих биологических процессов: синтеза метаболитов, сокращения мышц, ионного транспорта и др.

Мини-тренажер

- ✓ 1. Какая из солей гидролизуетесь сильнее: KF или KCN?

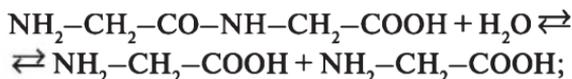
Решение.

Чем слабее кислота (основание), тем сильнее идет гидролиз. Сравним константы диссоциации. $K_a(\text{HF}) = 6,2 \cdot 10^{-4}$, $K_a(\text{HCN}) = 5 \cdot 10^{-10}$. Видно, что $K_a(\text{HCN}) < K_a(\text{HF})$, т. е. HCN слабее HF. Следовательно, цианид калия гидролизуетесь сильнее фторида калия.

- ✓ 2. Какие органические вещества подвергаются гидролизу? Приведите примеры.

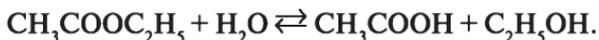
Решение.

Гидролизу подвергаются жиры, белки, пептиды, полисахариды, сложные эфиры, макроэргические соединения типа АТФ и др. Например, глицил-глицин — дипептид, при гидролизе происходит разрыв пептидной связи:



(глицин — аминокислота, которая не только входит в состав белков, но и является лекарственным препаратом).

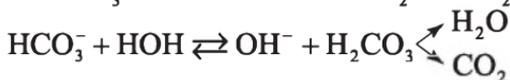
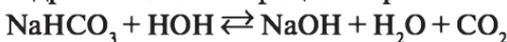
Этилэтаноат — сложный эфир, при гидролизе которого образуется спирт и карбоновая кислота:



- ✓ 3. В результате реакции гидролиза гидрокарбоната натрия в его растворе создается слабощелочная среда. Рассчитайте pH раствора, содержащего 10 г гидрокарбоната натрия в 200 мл раствора, если степень гидролиза равна 0,01%. Такой раствор используют для полоскания горла.

Решение.

Гидролиз солей — процесс обратимый:



В результате гидролиза образуются OH^- -ионы, т. е. среда в растворе — щелочная.

Концентрация OH^- -ионов определяется по формуле:

$$c(\text{OH}^-) = h \cdot c(\text{NaHCO}_3),$$

где h — степень гидролиза соли, а $c(\text{NaHCO}_3)$ — молярная концентрация NaHCO_3 в растворе;

$$\begin{aligned} c(\text{NaHCO}_3) &= \frac{m(\text{NaHCO}_3)}{M(\text{NaHCO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}(\text{л})} = \\ &= \frac{10 \text{ г}}{84 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л}} = 0,59 \text{ моль / л;} \end{aligned}$$

$$c(\text{OH}^-) = 0,0001 \cdot 0,59 = 5,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л;}$$

$$\text{p}(\text{OH}) = -\lg c(\text{OH}^-), \text{ считая, что } c(\text{OH}^-) = a(\text{OH}^-);$$

$$\text{p}(\text{OH}) = -\lg(5,9 \cdot 10^{-5}) = 4,22; \text{pH} + \text{p}(\text{OH}) = 14 \text{ (} t^\circ = 25^\circ \text{C)}$$

$$\text{pH} = 14 - 4,22 = 9,78.$$

Ответ: $\text{pH} = 9,78$.

- ✓ 4. Определите pH раствора, константу и степень гидролиза ацетата калия, если концентрация $c(\text{CH}_3\text{COOK}) = 0,1 \text{ моль/л}$, а $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Решение.



$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot c_c}}, \text{ где } h \text{ — степень гидролиза; } K_w \text{ — константа}$$

автопротолиза воды, равная $1 \cdot 10^{-14}$ при 25°C ; K_a — константа ионизации кислоты; c_c — концентрация соли.

$$h = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-1}}} = 7,5 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{Константа гидролиза } K_r = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10};$$

$$[\text{OH}^-] = h \cdot c_c = 7,5 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-1} = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л};$$

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) = -\lg 7,5 \cdot 10^{-6} = 5,12.$$

Так как $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ (25 °C), то $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$;

$$\text{pH} = 14 - 5,12 = 8,88.$$

Ответ: pH раствора ацетата калия равен 8,88; константа гидролиза равна $5,6 \cdot 10^{-10}$; степень гидролиза соли составила $7,5 \cdot 10^{-5}$.

Вопросы и задания

1. Что такое гидролиз? Какие вещества подвергаются гидролизу?
2. Виды гидролиза. Приведите примеры.
3. Для следующих гидролизующихся солей напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной формах: K_3PO_4 , BaCO_3 , Na_2S , KNO_3 , CuSO_4 , CaCl_2 . Укажите pH растворов.
4. Водные растворы каких из нижеперечисленных веществ будут вызывать изменение окраски индикатора: NaCl , NaCN , KH_2PO_4 , FeCl_3 , KClO_4 , NH_4Cl , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 ? Напишите ионные и молекулярные уравнения процессов, протекающих при взаимодействии указанных солей с водой.
5. Закончите уравнения следующих реакций гидролиза и расставьте коэффициенты:
 - а) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$;
 - б) $\text{AlCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$;
 - в) $\text{FeCl}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$;
 - г) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$;
 - д) $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \dots$
6. Сравните степень гидролиза соли и pH среды в 0,1M и 0,001M растворах цианида калия. Ответ: степень гидролиза, соответственно: 0,0143 и 0,143; pH 11,16 и 10,16.

7. Определите рН, константу и степень гидролиза хлорида аммония, если $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1$ моль/л, $K_s(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$. *Ответ:* рН = 5,12; $K_r = 5,7 \cdot 10^{-10}$; $h = 7,5 \cdot 10^{-5}$.
8. Подготовьте сообщение с презентацией о биологической роли гидролиза, применении реакций гидролиза в фармации.

Тема 1.7. Химические реакции

После изучения темы 1.7 студенты должны

знать: типы химических реакций, их классификацию, основные понятия кинетики, закон действующих масс, основные принципы катализа, сущность химического равновесия, принцип Ле Шателье; сущность окислительно-восстановительных реакций.

уметь: составлять кинетические уравнения реакций, рассчитывать скорость реакции, определять направления смещения химического равновесия, составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций методами электронного и электронно-ионного баланса.

§ 21. Типы химических реакций, их классификация.

Обратимые и необратимые реакции

Химическая реакция — процесс превращения веществ, связанный с превращением энергии и сопровождающийся образованием новых веществ с другими свойствами:



Химические и биохимические реакции — это химическая форма движения материи, которая проявляется в превращении одних веществ в другие.

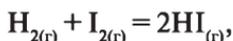
Реакции протекают в природе, в живых организмах, в производственных процессах и т. д.

Множество химических реакций можно классифицировать, разделять на типы.

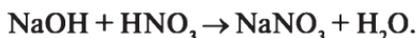
Химические реакции подразделяются на гомогенные и гетерогенные, так как характер протекания процесса зависит от этого признака.

Гомогенные реакции — протекают при отсутствии поверхности раздела между реагентами по всему объему системы.

Примерами гомогенных реакций в газовой фазе могут служить взаимодействие водорода и йода с образованием йодоводорода:



в растворах:

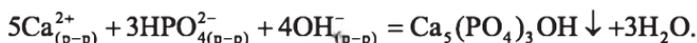


Гетерогенные реакции — протекают на поверхности раздела между реагентами, поэтому скорость гетерогенной реакции зависит от концентрации подвижного компонента (газа, растворенного вещества), от площади поверхности раздела фаз, от скорости диффузии подвижного компонента в зону реакции, а продуктов реакции — из этой зоны.

Типичные гетерогенные реакции:



2) реакция образования главного неорганического компонента костной ткани:



Механизм реакции — это *путь* превращения исходных веществ в продукты. Одной из главных характеристик механизма является последовательность отдельных стадий реакции. По механизму протекания реакции подразделяются на простые и сложные.

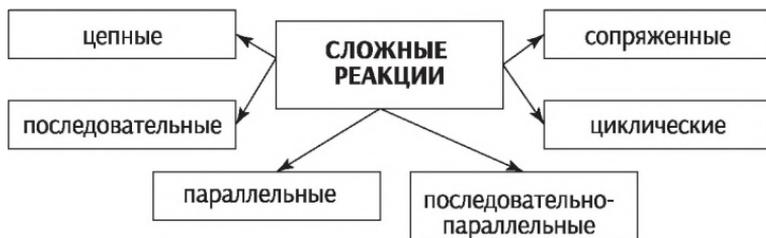
Простые, или элементарные, реакции — это реакции, протекающие в одну стадию.

Для таких реакций химическое уравнение отражает то, какие частицы и в каких количественных соотношениях участвуют в элементарном акте реакции.

Примеры простых реакций:

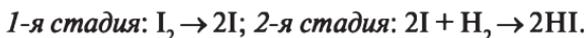


Большинство химических и все биохимические реакции являются сложными.



Сложные реакции – это реакции, протекающие в несколько стадий, каждая из которых является простой реакцией.

Например, реакция: $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$, простая на первый взгляд, на самом деле является сложной, она протекает в две стадии:

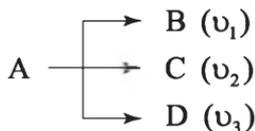


Последовательными называются сложные реакции, в которых продукт первой элементарной стадии вступает в реакцию второй стадии, продукт второй стадии вступает в третью и т. д., пока не образуется конечный продукт.

К последовательным реакциям относится гидролиз белков:
белки \rightarrow полипептиды \rightarrow дипептиды \rightarrow аминокислоты.

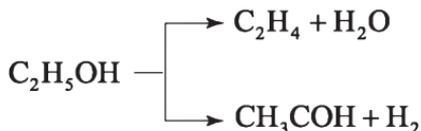
Обычный путь лекарственного вещества в организме можно рассматривать так же, как последовательность процессов: всасывание из желудка в кровь, участие в метаболизме и выведение продуктов метаболизма из крови с мочой.

Параллельные (конкурирующие) реакции – это сложные реакции, в которых одно и то же вещество А одновременно взаимодействует с одним или несколькими реагентами (В, С, D и т. д.), участвуя в одновременно протекающих реакциях:



Таким образом, эти реакции «конкурируют» друг с другом за реагент А.

Пример конкурирующих реакций:



Помимо двух основных типов — последовательных и конкурирующих реакций — встречаются смешанные типы сложных реакций, например последовательно-параллельные, сопряженные, циклические. Большинство биохимических реакций являются последовательно-параллельными или циклическими многостадийными процессами.

Примером циклических реакций является полное окисление ацетильного остатка в организме до CO_2 и H_2O , которое осуществляется в цикле трикарбонных кислот Кребса.

Как правило, химические реакции протекают с выделением или с поглощением энергии.

Каждое вещество обладает внутренней энергией.

Внутренняя энергия U вещества (или системы) — это полная энергия частиц, составляющих данное вещество. Она складывается из кинетической и потенциальной энергий частиц.

Обычно в ходе химических реакций энергия выделяется или поглощается в виде *теплоты*. Например, горение сопровождается выделением значительных количеств теплоты, а разложение карбоната кальция требует притока теплоты извне.

Теплота Q (кДж/моль) — энергетическая мера хаотических форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой.

При некоторых реакциях выделяется или поглощается *лучистая* энергия. Большое значение имеют реакции, которые сопровождаются взаимопревращением внутренней и электрической, механической энергий.

Таким образом, при химических реакциях происходит взаимное превращение внутренней энергии веществ, с одной

стороны, и тепловой, лучистой, электрической, механической энергии, с другой.

Энтальпия реакции $\Delta H_{p-ции}$ (кДж) — количество теплоты, которое выделяется или поглощается при проведении химических реакций в изобарно-изотермических условиях ($p, T = \text{const}$). $\Delta H_{p-ции} < 0$, когда теплота выделяется; $\Delta H_{p-ции} > 0$, когда теплота поглощается.

Экзотермические реакции — это химические реакции, протекающие с выделением энергии.

Эндотермические реакции — это реакции, протекающие с поглощением энергии.

Термохимическое уравнение — уравнение химической реакции с указанием:

1) величины теплового эффекта. Величина теплового эффекта указывается в правой части уравнения со знаком $+Q$, или $\Delta H_{p-ции} < 0$, для экзотермической реакции и со знаком $-Q$, или $\Delta H_{p-ции} > 0$, для эндотермической реакции;

2) агрегатного состояния реагирующих веществ;

3) наиболее устойчивой аллотропной модификации реагирующего вещества при стандартных условиях (с.у.):



Раздел химии, который изучает тепловые эффекты реакций, называется **термохимией**.

Для ускорения протекания реакций используют дополнительные вещества — катализаторы. Реакции с участием катализаторов называются **каталитическими**. При этом катализаторы могут быть с реагентами в одной фазе, и такие реакции называются **гомогенно-каталитическими**. Например, реакция разложения пероксида водорода в присутствии солей железа(II) в водных растворах: $2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Fe}^{2+}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

Если катализатор и реагенты находятся в разных фазах, то такие реакции называются **гетерогенно-каталитическими**. Например, синтез аммиака из водорода и азота в присутствии металлического железа: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \xrightarrow{\text{Fe}} 2\text{NH}_3$.

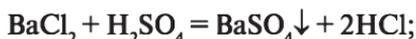
Если реакции протекают в одном направлении до полного израсходования одного из реагирующих веществ, то такие реакции считают необратимыми. В уравнениях необратимых реакций между левой и правой частями записывается знак равенства или стрелка (\rightarrow).

Необратимыми являются реакции:

1) сопровождающиеся выделением большого количества теплоты, например реакции горения;

2) реакции разложения некоторых веществ (в открытой системе), например: $2\text{KClO}_3 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{KCl} + 3\text{O}_2\uparrow$;

3) сопровождающиеся выделением газа или осадка (в открытой системе), например:



4) протекающие в растворах между сильными электролитами, в результате чего образуется слабый электролит, например вода: $\text{KOH} + \text{HNO}_3 = \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (если не устанавливается равновесие).

Многие химические реакции и большинство биохимических процессов представляют собой обратимые химические реакции.

При **обратимых процессах** протекают одновременно две взаимно противоположные реакции — прямая и обратная. В уравнениях обратимых реакций между левой и правой частями записывается знак обратимости (\rightleftharpoons).

Любая обратимая реакция стремится к химическому равновесию. Примером обратимых реакций является гидролиз солей (см. § 20).

Рассмотрим классификацию реакций по числу и составу исходных веществ и продуктов реакции.

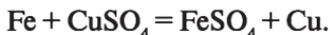
По этому признаку реакции подразделяют на четыре типа: реакции соединения, реакции разложения, реакции замещения и реакции обмена.

Д. И. Менделеев определял **химическую реакцию соединения** как процесс, «при котором из двух веществ происходит одно». Примером химической реакции соединения может

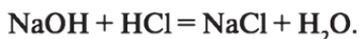
служить нагревание порошков железа и серы, при этом образуется сульфид железа: $\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$. К реакциям соединения относят процессы горения простых веществ (серы, фосфора, углерода и др.) на воздухе.

Химические реакции разложения, по Д. И. Менделееву, «составляют случаи, обратные соединению, то есть такие, при которых одно вещество дает два или, вообще, данное число веществ — большее их число». Примером реакции разложения может служить химическая реакция разложения мела (или известняка) при нагревании: $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{r} \text{CaO} + \text{CO}_2$.

В реакциях двух других типов число реагентов равно числу продуктов. Если взаимодействуют простое вещество и сложное, то эта химическая реакция называется **химической реакцией замещения**. Например, опустив стальной гвоздь в раствор медного купороса, получаем железный купорос (железо вытеснило медь из ее соли):



Реакции между двумя сложными веществами, при которых они обмениваются своими частями, относят к **химическим реакциям обмена**. Большое их число протекает в водных растворах. Примером химической реакции обмена может служить нейтрализация кислоты щелочью:



И, наконец, все реакции можно разделить на два типа:

а) реакции, протекающие *без изменения степеней окисления элементов* в молекулах реагентов;

б) реакции, при протекании которых *степени окисления всех или некоторых элементов изменяются*. Такие реакции называются окислительно-восстановительными.

Существуют и другие признаки классификаций реакций, например по механизму расщепления связи (гомолитические и гетеролитические), по механизму взаимодействия (свободно-радикальные и электрофильно-нуклеофильные) и др.

В табл. 26 обобщены все приведенные выше типы классификаций.

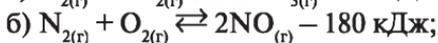
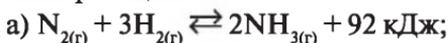
Таблица 26

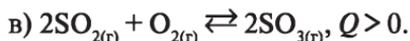
Типы классификаций реакций

По числу и составу исходных веществ и продуктов реакции	По изменению степени окисления атомов элементов	
	Без изменения степени окисления	С изменением степени окисления
Соединения $A + B = AB$	$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$	$H_2 + Cl_2 = 2HCl$
Разложения $AB = A + B$	$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$	$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$
Замещения $A + BC = AC + B$	$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$	$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$
Обмена $AB + CD = AD + CB$	$AgNO_3 + KBr = AgBr \downarrow + KNO_3$	—
По механизму		
Простые (одностадийные)		Сложные (две и более стадий)
По теплоту эффекту		
Экзотермические (с выделением теплоты)		Эндотермические (с поглощением теплоты)
По обратимости		
Обратимые (\rightleftharpoons)		Необратимые (= или \rightarrow)
По присутствию других веществ		
Каталитические		Некаталитические
По наличию или отсутствию поверхности раздела фаз		
Гомогенные		Гетерогенные

Вопросы и задания

1. Что такое химическая реакция?
2. Какие реакции бывают по числу и составу исходных веществ и продуктов реакции? Приведите примеры.
3. Чем простые реакции отличаются от сложных? Приведите примеры биологических сложных реакций.
4. Реакции гомогенные и гетерогенные, каталитические и некаталитические.
5. В каких случаях реакции протекают необратимо, а в каких — обратимо? Приведите примеры.
6. По каждой из возможных классификаций определите типы реакций:





7. Составьте термохимическое уравнение образования жидкой воды из простых веществ, если известно, что при образовании 1 моль воды выделяется 286 кДж теплоты.
8. Осуществите следующие превращения:



Напишите уравнения реакций, укажите типы реакций.

§ 22. Скорость химических реакций.

Зависимость скорости химических реакций от природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, катализатора

Химическая кинетика — раздел физической химии, изучающий закономерности протекания химических реакций во времени, зависимости этих закономерностей от внешних условий, а также механизмы химических превращений.

Скорости химических реакций колеблются в широких пределах: от мгновенных между ионами до тысячелетий для геохимических процессов. В живых системах химические процессы также совершаются с различной скоростью. Например, процесс передачи нервного импульса происходит за сотые доли секунды, усвоение пищи требует нескольких часов, а процессы старения длятся десятилетия.

Изучение различных реакций показывает, что скорость превращения может меняться в ходе реакции, т.е. является функцией времени.

Скорость химической реакции определяется изменением количества реагентов или продуктов реакции за единицу времени в единице объема для гомогенных систем или на единице поверхности для гетерогенных систем.

Для гомогенных систем характерно протекание реакции по всему объему:

$$v = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta \tau},$$

где v — средняя скорость химической реакции; Δn — изменение количества вещества; V — объем системы; Δt — интервал времени, в котором определяют скорость реакции.

Единицы измерения скорости реакции: моль/(л·с); моль/(л·мин); моль/(м³·с).

Так как отношение количества вещества к объему называется молярной концентрацией вещества $c(X)$, то выражение для средней скорости гомогенной реакции можно представить в следующем виде:

$$v = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}.$$

В случае гетерогенных систем, в которых реакция протекает на поверхности раздела фаз, скорость определяется количеством вещества, которое вступает в реакцию или образуется в результате реакции за единицу времени на единице поверхности раздела фаз:

$$v_{\text{гетер.}} = \pm \frac{\Delta n}{s \cdot \Delta t} \left(\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \right).$$

На скорость гетерогенных реакций кроме тех же факторов, которые влияют на скорость гомогенных реакций, влияют величина поверхности раздела фаз (чем она больше, тем скорость больше), а также скорость подвода реагентов и отвода продуктов реакции.

Скорость реакции меняется со временем (реагенты расходуются), поэтому за определенный интервал времени можно вычислить среднюю скорость:

Средняя скорость гомогенной реакции v — это усредненная скорость реакции за данный промежуток времени:

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t},$$

где $\Delta c = c_2 - c_1$, $\Delta t = t_2 - t_1$, c_1 — концентрация какого-либо участника реакции в момент времени t_1 ; c_2 — концентрация этого же вещества в момент времени t_2 .

Знак « \pm » в формуле означает: скорость *не может быть величиной отрицательной*, но измерять концентрацию можно

как исходного вещества, так и продукта реакции. Концентрация исходного вещества в ходе реакции будет уменьшаться и тогда $c_2 < c_1$, $\Delta c < 0$, знак минус перед формулой позволяет получить положительную величину.

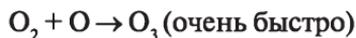
В ходе химических процессов концентрации веществ меняются непрерывно, поэтому важно знать скорость реакции в данный момент времени — мгновенную (истинную) скорость реакции, которая выражается первой производной концентрации по времени:

$$v = \pm \frac{dc}{dt}.$$

Если скорость реакции оценивается увеличением концентрации одного из продуктов реакции, то производная берется со знаком плюс.

Факторы, влияющие на скорость химических реакций

1. Природа реагирующих веществ — это их состав, а также вид частиц, участвующих в реакции: атомы, молекулы, ионы, радикалы. Радикалы — частицы, имеющие неспаренный электрон. Радикалами могут быть атомы ($\text{H}\cdot$; $\text{Cl}\cdot$), группы атомов ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{CH}_3$), ионы ($\cdot\text{O}_2^-$). Реакции между молекулами протекают значительно медленнее, чем реакции с участием атомов, ионов и радикалов. Например:



Большую роль играет характер химических связей и строение молекул реагентов. Реакции протекают в направлении разрушения менее прочных связей и образования веществ с более прочными связями. Так, для разрыва связей в молекулах H_2 и N_2 требуются высокие энергии; такие молекулы мало реакционноспособны. Для разрыва связей в сильнополярных молекулах (HCl , H_2O) требуется меньше энергии, и скорость реакции значительно выше.

Фтор с водородом реагирует со взрывом при комнатной температуре, бром с водородом взаимодействует медленно и при нагревании. Оксид кальция вступает в реакцию с водой энергично, с выделением тепла; а оксид меди — не реагирует с водой.

2. Концентрация реагентов.

С увеличением концентрации (числа частиц в единице объема) чаще происходят столкновения молекул реагирующих веществ, при этом скорость реакции возрастает.

Количественная зависимость скорости реакции от концентрации выражается основным законом химической кинетики — законом действующих масс.

Закон действующих масс для кинетики (К. Гульдберг, П. Вааге, 1867):

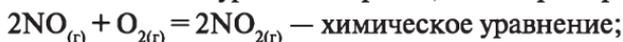
скорость простой гомогенной реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, численно равные их стехиометрическим коэффициентам.

$$\text{Для реакции } aA + bB = dD + fF$$

$$v = k \cdot c^a(A) \cdot c^b(B),$$

где a и b — показатели степени, для простых реакций равны стехиометрическим коэффициентам реагентов; $c(A)$ и $c(B)$ — молярные концентрации реагентов; k — константа скорости реакции.

Это выражение для скорости реакции является кинетическим уравнением только для простой реакции. При формальном подходе для оценки скорости реакции в кинетическом уравнении скорости реакции условно принимают, что степенные показатели равны стехиометрическим коэффициентам в химическом уравнении реакции. Например:



$$v = k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2) \text{ — кинетическое уравнение.}$$

Концентрация газообразных веществ всегда прямо пропорциональна их парциальному давлению.

Истинная константа скорости реакции — это индивидуальная характеристика реакции, зависит от природы реагирующих веществ, температуры и катализатора, но не зависит от значения концентраций реагентов.

Физический смысл константы скорости заключается в том, что она численно равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

Для гетерогенных реакций концентрация твердой фазы в выражение скорости реакции не входит.

Например, для реакции $\text{CuO}_{(тв)} + \text{H}_{2(г)} = \text{Cu}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = k \cdot c(\text{H}_2).$$

3. Температура.

Влияние температуры на скорость реакции приблизительно отражено в правиле Вант-Гоффа:

При повышении температуры на каждые 10 градусов скорость большинства химических реакций возрастает в 2–4 раза:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \text{ или } \frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

где γ — температурный коэффициент скорости химической реакции, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость реакции при увеличении температуры на каждые 10 градусов;

v_1, v_2 — скорости реакции при температурах T_1 и T_2 , а k_1, k_2 — константы скорости при температурах T_1 и T_2 .

Изменение температуры сильнее сказывается на скорости эндотермических реакций, чем экзотермических ($\gamma_{\text{эндо}} > \gamma_{\text{экзо}}$).

Для обычных химических реакций $\gamma = 2-4$, а для ферментативных реакций температурный коэффициент может достигать значений $\gamma = 7-9$. Поэтому колебания температуры тела человека в пределах даже 1 °С сильно сказываются на его самочувствии.

Влияние температуры на скорость реакции связано с изменением константы скорости реакции, поэтому уравнение Вант-Гоффа лучше представить в виде:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma \cdot 10^{\frac{E_2 - E_1}{10}}$$

Влияние температуры на скорость химической реакции объясняет *теория активных бинарных соударений*. Основные положения этой теории:

– не каждое соударение приводит к акту химического взаимодействия;

– к химическому взаимодействию приводят только те столкновения, в которых участвуют частицы, обладающие суммарно энергией, необходимой для данного взаимодействия (энергией активации);

– при соударении частицы должны быть определенным образом расположены относительно друг друга.

Энергия активации E_a (кДж/моль) – это минимальная суммарная (избыточная) энергия взаимодействующих частиц, достаточная для того, чтобы эти частицы вступили в химическую реакцию.

Энергия активации – это, по существу, энергетический барьер, который должны преодолеть исходные вещества на пути их превращения в продукты реакции (рис. 22).

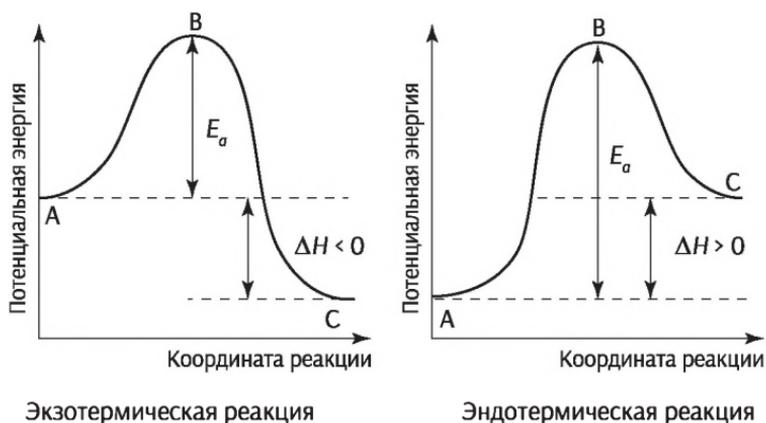


Рис. 22. Энергетическая диаграмма химической реакции (А – реагенты, В – активированный комплекс (переходное состояние), С – продукты)

Величина энергии активации зависит от природы реагирующих веществ и от характера реакции, но не зависит от концентрации компонентов и температуры. Опытным путем установлено, что реакции с $E_a < 50$ кДж/моль при 298 К идут с высокой скоростью. Это характерно для реакций с участием радикалов или ионов. Если $E_a > 100$ кДж/моль, то скорость реакции при 298 К мала.

Чем больше энергия активации E_a , тем сильнее возрастет скорость реакции при увеличении температуры.

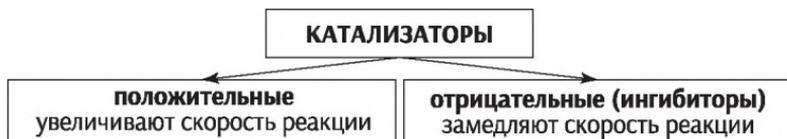
4. Влияние катализатора.

Катализ – явление изменения скорости химической реакции в присутствии веществ, которые после завершения реакции остаются в неизменном виде и количестве.

Различают следующие виды катализа:



Катализаторы – молекулы, ионы, атомы, поверхности, участвующие в реакции, изменяющие скорость возможных реакций с точки зрения энергетики за счет уменьшения или увеличения энергии активации, но остающиеся химически неизменными в результате реакции.



Общие принципы катализа

1. Катализаторы ускоряют химическую реакцию, как правило, за счет снижения энергии активации реакции, образуя промежуточные соединения (рис. 23).

2. Катализаторы ускоряют или замедляют только те реакции, которые возможны с точки зрения энергетики (термодинамики).

3. Катализатор ускоряет как прямую, так и обратную реакции, ускоряя достижение химического равновесия (константа равновесия не изменяется).

4. Катализаторы после завершения реакции остаются в неизменном виде и количестве.

5. Все каталитические реакции сложные, так как состоят как минимум из двух элементарных актов:

- а) реагент + катализатор → промежуточное соединение;
- б) промежуточное соединение → продукты реакции + катализатор.

Биологическими катализаторами являются **ферменты**. Общие принципы кинетики химических реакций применимы и к ферментативным реакциям. Все ферменты по химической природе — белки, для них характерны высокая каталитическая активность, высокая специфичность, чувствительность к внешним факторам (рН, температура и др.).

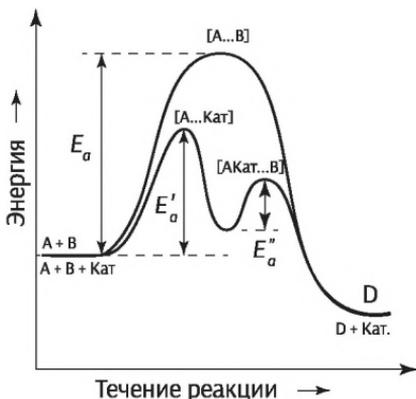


Рис. 23. Энергетический профиль реакции без катализатора и с катализатором

Мини-тренажер

- ✓ 1. Вычислите среднюю скорость реакции, если начальная концентрация исходных веществ 6 моль/л, а через 2 мин. — 2 моль/л.

Решение.

$$v_{\text{ср.}} = \pm \frac{c_{\text{кон}} - c_{\text{нач}}}{\Delta t}, \text{ или } v_{\text{ср.}} = v_{\text{ср.}} = \left| \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \right|;$$

$$v_{\text{ср.}} = \left| \frac{2-6}{2} \right| = 2 \text{ моль / (л} \cdot \text{мин)}.$$

Ответ: средняя скорость реакции 2 моль/(л · мин).

- ✓ 2. Напишите кинетическое уравнение для реакции: $2\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$, допуская, что уравнение реакции отражает ее механизм.

Решение.

Кинетическое уравнение химической реакции показывает зависимость скорости процесса от концентрации компонентов реакционной смеси. Кинетическое уравнение может иметь сложный вид, но если уравнение реакции отражает ее механизм, то скорость является степенной функцией концентрации исходных веществ:

$$v = k \cdot c(\text{N}_2) \cdot c(\text{O}_2).$$

- ✓ 3. Во сколько возрастет скорость реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$, если концентрацию оксида углерода(II) увеличить в 5 раз?

Решение.

По закону действия масс скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных коэффициентам в элементарных реакциях:

$$v = k \cdot c^2(\text{CO}) \cdot c(\text{O}_2).$$

Если $c(\text{CO}) = a$ моль/л, а $c(\text{O}_2) = b$ моль/л, то $v_1 = k \cdot a^2 \cdot b$.

При увеличении концентрации CO в 5 раз скорость реакции станет равной $v_2 = k \cdot (5a)^2 \cdot b$. Значение константы скорости (k) в обоих случаях одно и то же. Сравнивая v_1 и v_2 , видим,

что скорость возросла в 25 раз: $\frac{v_2}{v_1} = \frac{k \cdot (5a)^2 \cdot b}{k \cdot a^2 \cdot b} = 5^2 = 25$.

Ответ: скорость реакции возрастет в 25 раз.

- ✓ 4. Константа скорости распада пенициллина при температуре 36 °С равна $6 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$, а при 41 °С – $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$. Вычислите температурный коэффициент реакции.

Решение.

Температурный коэффициент реакции вычисляем по правилу Вант-Гоффа:

$$k_2 = k_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}.$$

Подставляем данные задачи и вычисляем температурный коэффициент:

$$\gamma^{\frac{42-36}{10}} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{1,2 \cdot 10^{-5}}{0,6 \cdot 10^{-5}} = 2; \text{ следовательно, } \gamma = 4.$$

Ответ: температурный коэффициент реакции равен 4.

Вопросы и задания

1. Что понимают под скоростью химических реакций? Математическое выражение скорости для гомогенных и гетерогенных реакций, единицы измерения.
2. От каких факторов зависит скорость химических реакций?
3. Объясните зависимость скорости химической реакции от природы реагирующих веществ.
4. Как зависит скорость химической реакции от концентрации реагирующих веществ? Напишите математическое выражение закона действия масс.
5. Как зависит скорость реакции от температуры? Напишите математическое выражение правила Вант-Гоффа. Что понимают под энергией активации?
6. Какие вещества называют катализаторами, как они влияют на скорость реакции?
7. Виды катализа, примеры. Понятие о ферментативном катализе.
8. Напишите выражение закона действующих масс (кинетические уравнения) для следующих реакций,

предварительно расставив коэффициенты, предполагая, что они являются простыми:

- | | |
|---|--|
| а) $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$; | д) $\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl}_2$; |
| б) $\text{Fe} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3$; | е) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$; |
| в) $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CO}$; | ж) $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$; |
| г) $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. | |

9. Как изменится скорость прямой одностадийной реакции $2\text{HI}_{(r)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)}$, если концентрацию йодоводорода увеличить в 3 раза? *Ответ:* увеличится в 9 раз.
10. На сколько градусов надо повысить температуру газообразных реагирующих веществ, чтобы скорость реакции увеличилась в 125 раз, если температурный коэффициент равен 5? *Ответ:* на 30° .

§ 23. Химическое равновесие. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Важным свойством химических реакций является обратимость. Большинство биохимических реакций носят обратимый характер.

Обратимые реакции могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Обратимые реакции протекают не до конца: ни один из реагентов не расходуется полностью. Все обратимые реакции стремятся к химическому равновесию (рис. 24).

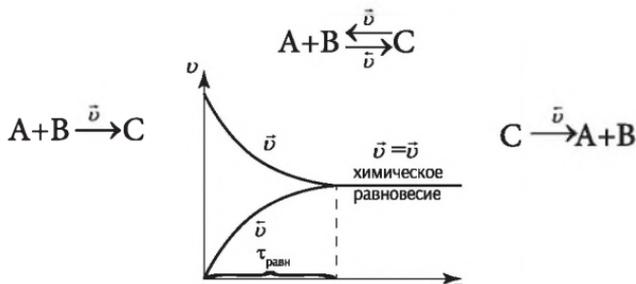


Рис. 24. Изменение скорости обратимых реакций

Химическое равновесие – такое динамическое состояние обратимого процесса, при котором скорости прямой и обратной реакции равны и которое характеризуется постоянством параметров при постоянных внешних условиях.

Кинетическое условие химического равновесия:

$$\vec{v} = \vec{v}.$$

Состояние химического равновесия имеет следующие особенности:

а) динамический характер (прямая и обратная реакции не прекращаются, а протекают с равными скоростями);

б) подвижность равновесия (при изменении внешних условий происходит смещение химического равновесия, устанавливаются новые равновесные концентрации всех участников процесса);

в) постоянство состояния химического равновесия во времени при неизменных внешних условиях;

г) возможность подхода к состоянию равновесия как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции.

Равновесные концентрации [X] — концентрации всех веществ системы, которые устанавливаются в ней при наступлении состояния химического равновесия.

Состояние химического равновесия количественно характеризуется **константой равновесия** — выражение закона действующих масс для обратимых реакций.

Константа химического равновесия — отношение констант скоростей прямой (k_1) и обратной (k_2) реакций:

$$K = \frac{k_1}{k_2}.$$

Константа равновесия химической реакции $K_{\text{равн}}$ равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

Для реакции:



$$K_{\text{равн.}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

$K_{\text{равн.}}$ зависит от природы реагирующих веществ и от температуры.

Каждая обратимая реакция характеризуется определенным значением константы равновесия при данной температуре, которое определяет глубину превращения исходных веществ в продукты реакции. При $K \gg 1$ произведение концентраций полученных веществ много больше произведения концентраций исходных веществ, поэтому обратимая реакция дает в этом случае большой выход продуктов реакции. При $K = 10^6$ и больше, реакции практически **необратимы**. При $K \ll 1$, наоборот, выход продуктов реакции очень мал. Если $K = 10^{-6}$ и меньше, то реакция практически не идет. В первом случае равновесие системы сильно смещено в сторону образования продуктов реакции, а во втором — в сторону исходных веществ. Если K находится в интервале $10^{-6} - 10^6$, то такие реакции **обратимы**.

Для гетерогенных реакций в выражение для скорости реакций и константы равновесия не входят концентрации веществ, находящихся в твердой фазе. Как постоянные величины они учитываются в значениях соответствующих констант.

Смещение химического равновесия

Каждое химическое равновесие устанавливается при определенном значении трех параметров, которые его характеризуют:

- 1) концентрация реагирующих веществ;
- 2) температура;
- 3) давление для газов.

Изменение одного из этих параметров определяет характер внешнего воздействия на систему и приводит к нарушению равновесия. Установившееся новое равновесие оказывается смещенным по отношению к исходному вправо или

влево в зависимости от того, равновесные концентрации каких веществ стали больше — продуктов реакции или исходных веществ.

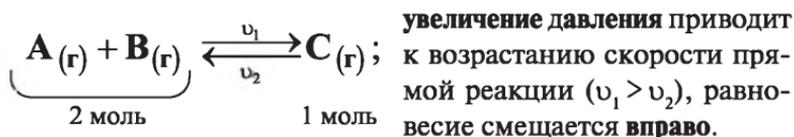
Направление смещения равновесия определяется принципом Ле Шателье (1884), согласно которому, если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывать воздействие путем изменения концентрации реагентов, давления, температуры, то равновесие смещается в направлении той реакции, протекание которой ослабляет это воздействие.

Это означает, что до установления нового равновесия получает большую скорость та реакция, которая уменьшает внешнее воздействие, и таким образом равновесие смещается в сторону образования продуктов этой реакции.

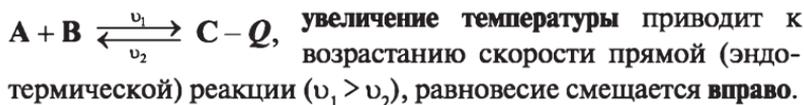
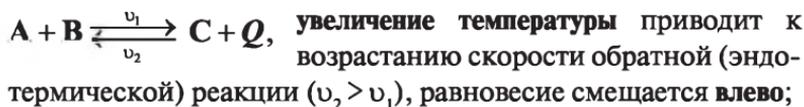
Аналогично принципу Ле Шателье в природе существует принцип адаптивных перестроек: любая живая система при воздействии на нее перестраивается так, чтобы уменьшить это воздействие.

Способы смещения равновесия

1. Увеличение давления (для газов) смещает равновесие в сторону реакции, ведущей к уменьшению объема (т. е. к образованию меньшего числа молекул):



2. Увеличение температуры смещает положение равновесия в сторону эндотермической реакции (т. е. в сторону реакции, протекающей с поглощением теплоты):

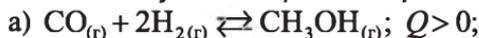


3. Увеличение концентрации исходных веществ А и В и удаление продуктов из сферы реакции смещает равновесие вправо, так как увеличивается скорость прямой реакции. Уменьшение концентраций исходных веществ А или В приводит к возрастанию скорости обратной реакции ($v_2 > v_1$), равновесие смещается влево.

4. Катализаторы не влияют на положение равновесия, так как катализатор одинаково ускоряет как прямую, так и обратную реакции. Введение катализатора ускоряет достижение состояния равновесия, но не смещает его положение.

Мини-тренажер

✓ 1. Как повлияет повышение давления и температуры на равновесие следующих обратимых реакций:



3 моль

1 моль



2 моль

2 моль

Решение.

а) Протекание реакции в прямом направлении приводит к уменьшению общего числа молей газов, т. е. к уменьшению давления в системе. Поэтому, согласно принципу Ле Шателье, повышение давления вызывает смещение равновесия в сторону прямой реакции.

Как видно из уравнения реакции, прямая реакция является экзотермической, то есть идет с выделением теплоты. Следовательно, повышение температуры вызывает смещение равновесия в сторону обратной реакции.

б) Число моль газов в правой и левой частях уравнения одинаково, поэтому при изменении давления равновесие не смещается.

Прямая реакция является эндотермической, следовательно повышение температуры приводит к смещению равновесия в сторону прямой реакции.

- ✓ 2. Как повлияет на равновесную концентрацию водорода в системе: $\text{CH}_{4(r)} + 2\text{H}_2\text{S}_{(r)} \rightleftharpoons \text{CS}_{2(r)} + 4\text{H}_{2(r)}$ увеличение концентрации CH_4 ? Напишите математическое выражение константы равновесия.

Решение.

В соответствии с принципом Ле Шателье, при увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции, т. е. вправо. Следовательно, увеличение концентрации исходного вещества метана приведет к увеличению скорости прямой реакции и, соответственно, к увеличению выхода водорода.

Для данного обратимого процесса:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{CS}_2] \cdot [\text{H}_2]^4}{[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{S}]^2}.$$

- ✓ 3. В системе $2\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(r)}$ равновесные концентрации веществ равны: $[\text{NO}] = 0,2$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,3$ моль/л, $[\text{NO}_2] = 0,4$ моль/л. Рассчитайте $K_{\text{равн.}}$ и оцените положение равновесия.

Решение.

В соответствии с законом действующих масс для обратимых реакций:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]};$$

Подставляем значения равновесных концентраций:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{(0,4)^2}{(0,2)^2 \cdot 0,3} = 13,3.$$

Ответ: $K_{\text{равн.}} = 13,3$; $K_{\text{равн.}} > 1$, следовательно, равновесие незначительно смещено вправо.

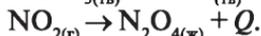
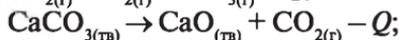
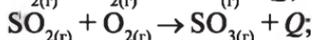
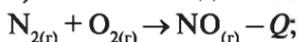
Вопросы и задания

1. Какие реакции называют обратимыми и необратимыми? Приведите примеры.
2. Что называют химическим равновесием? Почему химическое равновесие называется динамическим?

3. Роль константы равновесия, факторы, влияющие на ее величину.
4. В каких случаях происходит смещение химического равновесия? Почему катализатор не влияет на смещение химического равновесия?
5. Приведенные ниже схемы реакций преобразуйте в уравнения обратимых реакций и определите, в какую сторону сместится равновесие при:

а) повышении температуры;

б) повышении давления?



6. Как скажется на состоянии химического равновесия в системе:



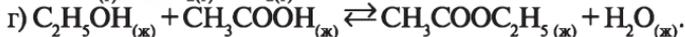
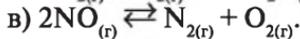
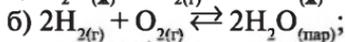
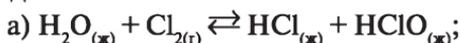
а) добавление дигидрофосфата натрия;

б) увеличение концентрации ортофосфорной кислоты;

в) увеличение температуры?

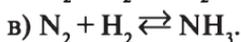
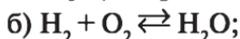
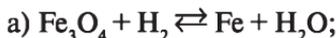
Дайте обоснование влиянию каждого из факторов.

7. Из приведенных уравнений обратимых реакций укажите те, равновесие которых не нарушается при изменении давления:



Ответ: в, г.

8. Напишите выражение константы равновесия для следующих реакций, предварительно расставив коэффициенты:



9. Как повлияет повышение давления в 2 раза на равновесие системы $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$? Во сколько раз из-

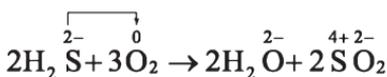
меняются при этом скорости прямой и обратной реакций? Изменяются ли константы скорости этих реакций?
Ответ: скорость прямой реакции увеличится в 8 раз, обратной — в 4 раза.

10. Константа равновесия реакции $\text{FeO}_{(тв)} + \text{CO}_{(г)} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(тв)} + \text{CO}_{2(г)}$ при некоторой температуре равна 0,5. Найдите равновесные концентрации CO и CO₂, если начальные концентрации этих веществ были равны соответственно 0,05 и 0,01 моль/л. *Ответ:* [CO] = 0,04 моль/л; [CO₂] = 0,02 моль/л.

§ 24. Окислительно-восстановительные реакции (редокс-реакции, или ОВР). Окислители. Восстановители. Вещества с двойственной природой. Классификация редокс-реакций

Кроме кислотно-основных взаимодействий, происходящих в растворах, в природе, в живых организмах, химической промышленности имеют огромное значение окислительно-восстановительные, или редокс-реакции (от *reduction* — восстановление и *oxidation* — окисление).

В неорганической химии ОВР формально могут рассматриваться как перемещение электронов от атома одного реагента (восстановителя) к атому другого (окислителя), например:



В отличие от реакций ионного обмена ОВР в водных растворах протекают, как правило, *не мгновенно*.

Окислительно-восстановительные реакции в организме — биохимические процессы, при которых главным образом происходит перенос электрона или атома водорода (иногда с сопровождающими его атомами или группами) от одной молекулы (окисляемой) к другой (восстанавливаемой).

У **аэробов** — большинства животных, растений и многих микроорганизмов — конечным акцептором водорода и электронов служит **кислород**. Поставщиками водорода и электронов могут быть как органические, так и неорганические вещества. Завершающий этап биологического окисления — поглощение кислорода в качестве акцептора электронов — называется **тканевым дыханием**. Более 90% поглощаемого кислорода восстанавливается до воды: $O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$.

Главным источником радикалов в организме является молекулярный кислород, а в случае радиационного воздействия — вода. Молекула кислорода парамагнитна, так как она содержит два неспаренных электрона и представляет собой бирадикал $\cdot O_2$. При полном восстановлении молекула кислорода, принимая четыре электрона и четыре протона, превращается в две молекулы воды. При неполном восстановлении кислорода образуются различные его активные (токсичные) формы.

К активным формам кислорода относятся:

- супероксидный анион-радикал $\cdot O_2^-$ ($O_2 + e^- \rightarrow \cdot O_2^-$)
- гидропероксидный радикал HO_2^{\cdot} ($O_2 + e^- + H^+ \rightarrow HO_2^{\cdot}$)
- пероксид водорода H_2O_2 ($O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$)
- гидроксидный радикал HO^{\cdot} ($O_2 + 3e^- + 3H^+ \rightarrow HO^{\cdot} + H_2O$).

От накопления радикалов организм избавляется с помощью **антиоксидантной системы**.

Биологическое окисление — совокупность последовательно связанных окислительно-восстановительных превращений различных веществ, протекающих в живых организмах под действием ферментов и обеспечивающих возможность продукции и аккумуляции энергии.

В живом организме все редокс-процессы совершаются при участии ферментов оксидоредуктаз. Кофакторами этих ферментов являются катионы *d*-элементов (железо, медь, молибден, марганец и др.).

Важнейшим признаком ОВР является изменение степени окисления атомов элементов.

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это химические реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ и реализующихся путем перераспределения электронов между атомом-окислителем и атомом-восстановителем.

Степень окисления (СО) – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный исходя из предположения, что все связи между атомами ионные.

СО – это формальное понятие. Степень окисления по абсолютной величине может совпадать, а может и не совпадать со значением валентности. Например, в аммиаке NH_3 степень окисления азота -3 и валентность азота равна III, в азотной кислоте HNO_3 степень окисления азота $+5$, а валентность азота равна IV.

Правила вычисления степени окисления атомов элементов

1. Степень окисления атомов в простых веществах всегда равна нулю (H_2^0 , Cl_2^0 , Fe^0).

2. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, всегда равна нулю, а в сложном ионе эта сумма равна заряду иона.

3. Постоянную степень окисления в соединениях имеют: щелочные металлы (+1), металлы II группы ПСЭ (+2), кроме ртути (+1 и +2), алюминий (+3), фтор (–1).

4. Степень окисления водорода в большинстве соединений равна +1, но в гидридах металлов (NaH , CaH_2) степень окисления водорода -1 .

5. Для кислорода характерна степень окисления -2 , однако в соединении со фтором степень окисления кислорода +2, а в пероксидах, содержащих группу $-\text{O}-\text{O}-$, степень окисления кислорода -1 .

6. Для атомов любых элементов положительная степень окисления не может превышать величину, равную номеру группы периодической системы Д. И. Менделеева, в которой находится данный элемент.

Например, в соединении $K_2Cr_2O_7$ степень окисления хрома (x) равна:

$$2 \cdot (+1) + 2 \cdot (x) + 7 \cdot (-2) = 0, \quad x = +6.$$

В органических соединениях, также как и в неорганических, степени окисления атомов углерода вычисляют на основании предположения, что общая пара электронов, образующая ковалентную связь между двумя атомами, полностью смещена к атому более электроотрицательного элемента. Если ковалентная связь образована между атомами углерода, то общая пара электронов между этими атомами принадлежит им в одинаковой мере и поэтому не учитывается при определении степени окисления каждого из них. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы органического соединения, равна нулю, а в случае иона — заряду иона.

Примеры органических соединений с углеродом в разной степени окисления представлены в табл. 27.

Таблица 27

Степень окисления углерода в органических соединениях

Степени окисления атома углерода								
-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4
CH_4	C_2H_6	C_2H_4 CH_3Cl CH_3OH CH_3NH_2	C_2H_2 C_6H_6	CH_2Cl_2 , $H_2C=O$, $RC \equiv CR$	$RCOH$ R_2COH	$CHCl_3$ $HCOOH$ $R_2C=O$	$RCCl_3$ $RCOOH$	CCl_4 CO_2 H_2CO_3
Примеры соединений								



В органической химии окисление рассматривают обычно как процесс, при котором в результате перехода электронов от органического соединения к окислителю возрастает число (или кратность) кислородсодержащих связей (C—O, N—O, S—O и т. п.) либо уменьшается число водородсодержащих связей (C—H, N—H, S—H и т. п.), например: $RCHO \rightarrow RCOOH$; $R_2CHCHR_2 \rightarrow R_2C=CR_2$.

При восстановлении органических соединений в результате приобретения электронов происходят обратные процессы, например: $R_2CO \rightarrow R_2CH_2$; $RSO_2Cl \rightarrow RSO_2H$.

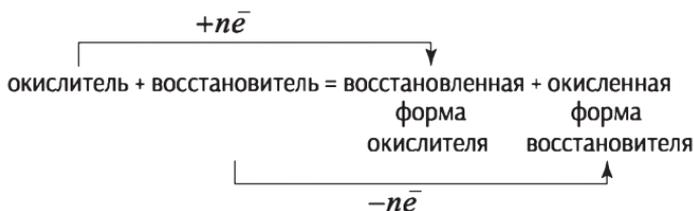
Степени окисления атомов являются условными величинами, однако изменение их значений в ходе реакции однозначно указывает на ее окислительно-восстановительный характер.

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

Процесс отдачи электронов называется **окислением**, при этом степень окисления элемента повышается.

Процесс присоединения электронов называется **восстановлением**, при этом степень окисления элемента понижается.

В ОВР одновременно протекают два процесса: окисление и восстановление, при этом окислитель восстанавливается, а восстановитель — окисляется.



Окислитель — вещество, в состав которого входят атомы, присоединяющие во время химической реакции электроны (окислитель — акцептор электронов):



где n — число электронов.

Восстановитель — вещество, в состав которого входят атомы, отдающие электроны (восстановитель — донор электронов):



Вещества, содержащие атомы элементов с **максимальной** степенью окисления, могут быть только окислителями за счет этих атомов. Например, KMnO_4 за счет атомов Mn (Mn^{+7}) может быть только окислителем. Соединения, содержащие атомы элементов с **минимальной** степенью окисления, наоборот, могут быть только восстановителями за счет этих атомов. Например, NH_3 за счет азота (N^{-3}), H_2S за счет серы (S^{-2}). Соединения, содержащие атомы элементов с **промежуточной** степенью окисления, могут быть как окислителями,

так и восстановителями в зависимости от реагента, с которым взаимодействуют, а также от условий проведения реакций. Например, SO_2 (S^{+4}), NO_2 (N^{+4}).

Наиболее типичными окислителями являются:

- свободные хлор, фтор, кислород и озон;
- некоторые соединения, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления (H_2SO_4 , HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 , PbO_2 и др.);

- катион водорода H^+ в растворах большинства кислот.

Наиболее типичными восстановителями являются:

- металлы в свободном состоянии;
- молекулярный (H_2) и атомарный (H) водород, углерод (C), оксид углерода(II);
- некоторые соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления (Na_2S , KI, KBr и др.).

Различают три типа окислительно-восстановительных реакций:

1) *межмолекулярные*, характеризуются тем, что окислителем и восстановителем являются различные вещества, например: $\text{Mg} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2$, магний — восстановитель, а хлороводород за счет ионов водорода — окислитель;

2) *внутримолекулярные*, характеризуются тем, что окислитель и восстановитель входят в состав одного и того же вещества, но представляют собой атомы разных элементов, например: $2\text{HgO} = 2\text{Hg} + \text{O}_2$, где в молекуле оксида ртути(II) происходит переход электронов от атома кислорода к атому ртути;

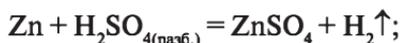
3) *диспропорционирования* (самоокисления-самовосстановления), характеризуются тем, что окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента, входящие в одну молекулу, например:



Факторы, влияющие на протекание ОВР.

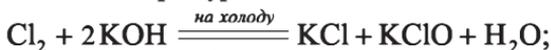
1. *Влияние концентрации реагента.*

Разбавленная серная кислота — окислитель за счет ионов водорода, концентрированная — за счет атомов серы в степени окисления +6:

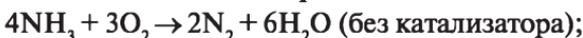




2. *Влияние температуры.*



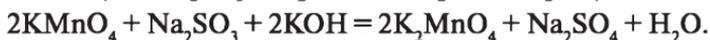
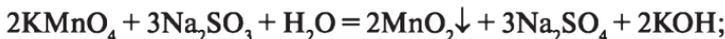
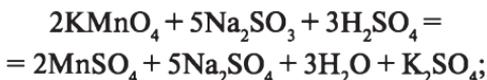
3. *Влияние катализатора.*



$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{\text{кат.}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ (с катализатором более глубокое окисление азота в аммиаке).

4. *Влияние характера среды.*

Калия перманганат (KMnO_4) в ОВР в зависимости от характера среды (рН) восстанавливается в разные продукты:



Из приведенных уравнений реакций видно, что один и тот же окислитель KMnO_4 наиболее глубоко восстанавливается в кислой среде, следовательно именно в кислой среде он проявляет наиболее сильные окислительные свойства в сравнении с нейтральной и щелочной средой.

В основе определения направления самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций лежит следующее правило:

Окислительно-восстановительные реакции самопроизвольно протекают всегда в сторону превращения сильного окислителя в слабый сопряженный восстановитель или сильного восстановителя в слабый сопряженный окислитель.

Количественной мерой окислительно-восстановительной способности данной сопряженной окислительно-

восстановительной пары является величина ее восстановительного потенциала φ , которая зависит от:

- природы окисленной и восстановленной формы данной сопряженной пары;
- соотношения концентраций окисленной и восстановленной формы данной сопряженной пары;
- температуры.

Способа определения абсолютного значения потенциалов для сопряженных окислительно-восстановительных пар не существует. В связи с этим пользуются относительными величинами, характеризующими потенциалы сопряженных пар относительно эталонной пары $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$, потенциал которой при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$, концентрации окисленной и восстановленной форм равны 1 моль/л) принят условно равным нулю: $\varphi^\circ(2\text{H}^+, \text{H}_2) = 0$.

Положительное значение φ° имеют окислительно-восстановительные пары, в которых окисленная форма присоединяет электроны легче, чем катион водорода в эталонной паре. Отрицательное значение φ° имеют окислительно-восстановительные пары, в которых окисленная форма присоединяет электроны труднее, чем катион водорода в эталонной паре. Следовательно, чем положительнее значение φ° данной сопряженной окислительно-восстановительной пары, тем сильнее выражены ее окислительные свойства, а соответственно, восстановительные — слабее.

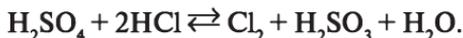
Сопоставляя потенциалы сопряженных пар, участвующих в окислительно-восстановительной реакции, можно заранее определить направление, в котором будет самопроизвольно протекать та или иная реакция.

При взаимодействии двух сопряженных окислительно-восстановительных пар окислителем всегда будет окисленная форма той пары, потенциал которой имеет более положительное значение. Значения потенциалов — справочные величины.

Итак, в окислительно-восстановительных парах с разными значениями φ° более высокому потенциалу соответствует более сильный окислитель, а более низкому потенциалу — более сильный восстановитель.

Пример.

Определите, в каком направлении протекает самопроизвольно при стандартных условиях окислительно-восстановительная реакция:

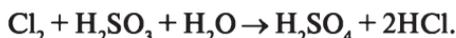


Решение.

Определяем окислитель и восстановитель, используя значения стандартных восстановительных потенциалов (справочные данные):

$$\varphi_r^0(\text{Cl}_2, 2\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ В}; \varphi_r^0(\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}) = +0,22 \text{ В}.$$

Так как $\varphi_r^0(\text{Cl}_2, 2\text{Cl}^-) > \varphi_r^0(\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-})$, то Cl_2 — окислитель, а SO_3^{2-} — восстановитель. При стандартных условиях самопроизвольно протекает реакция:



ЭДС реакции: $E^0 = \varphi_r^0(\text{ок.}) - \varphi_r^0(\text{восст.}) = +1,36 - 0,22 = +1,14 \text{ В}.$

$E^0 > 0$, следовательно заданная ОВР самопроизвольно протекает справа налево.

Вопросы и задания

1. Разделите вещества H_2SO_4 , NH_3 , HCl , KMnO_4 , FeSO_4 , Na , H_2 , HNO_2 , HClO_4 , H_2O_2 , F_2 на 3 группы: а) вещества, проявляющие только окислительные свойства; б) вещества, проявляющие только восстановительные свойства; в) вещества, проявляющие как окислительные, так и восстановительные свойства.
2. Определите степень окисления атомов углерода в следующих соединениях: CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , H_2CO_3 , CCl_4 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, HCON , CH_3COOH , CO_2 .
3. Расположите вещества в порядке возрастания их окислительных свойств: K_2MnO_4 , MnO_2 , KMnO_4 , Mn_2O_3 , MnCl_2 , Mn .
4. Какую роль в окислительно-восстановительных реакциях могут выполнять:
а) H_2SO_4 и H_2S (за счет атомов серы);

б) NH_3 , HNO_2 , HNO_3 (за счет атомов азота)?

Ответ поясните.

- Какую роль в окислительно-восстановительных реакциях могут выполнять следующие ионы: Cl^- , Fe^{2+} , S^{2-} , NO_2^- , SO_3^{2-} , Cu^{2+} ?
- Расположите ионы в порядке уменьшения их восстановительных свойств: F^- , At^- , Cl^- , I^- , Br^- .
- Закончите уравнения реакций и укажите, какие из них являются ОВР:
 - $\text{CuO} + \text{H}_2 \xrightarrow{f^\circ} \dots$;
 - $\text{Cu} + \text{HNO}_{3(\text{конц.})} \rightarrow \dots$;
 - $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \dots$;
 - $\text{CuO} + 2\text{HCl} \rightarrow \dots$.
- Определите типы ОВР, расставьте степени окисления атомов элементов, укажите окислитель, восстановитель:
 - $\text{NH}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{f^\circ} \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{NO}_2 + \text{KOH} = \text{KNO}_3 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{C} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} = \text{SO}_2 \uparrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$.
- Какие факторы влияют на протекание ОВР? Приведите примеры.
- Каково биологическое значение ОВР?

§ 25. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.

Расстановка коэффициентов методом электронного баланса и электронно-ионным методом (методом полуреакций).

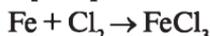
Расчет молярной массы эквивалента окислителей и восстановителей

Для составления уравнений ОВР используют два метода.

а) Метод электронного баланса

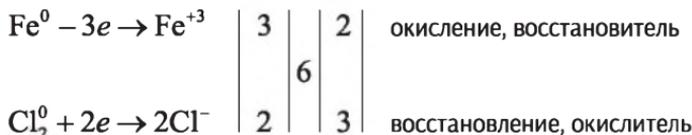
В этом методе сравнивают степени окисления атомов в исходных веществах и в продуктах реакции. Коэффициенты подбираются на основе правила электронного баланса: общее число электронов, отданное восстановителем, равно общему числу электронов, присоединяемых окислителем.

Пример 1.



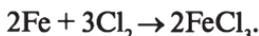
1. Определим степени окисления железа и хлора в исходных веществах и в продуктах реакции: $\text{Fe}^0 + \text{Cl}_2^0 \rightarrow \text{Fe}^{+3}\text{Cl}_3^{-1}$.

2. Изменение степеней окисления выразим схемами:



Атом железа отдает 3 электрона (восстановитель), молекула хлора присоединяет 2 электрона (окислитель). Всего участвуют 6 электронов, поэтому для железа необходим коэффициент 2, а для хлора — 3.

3. Подобранные коэффициенты выставляем в уравнение:



Пример 2.

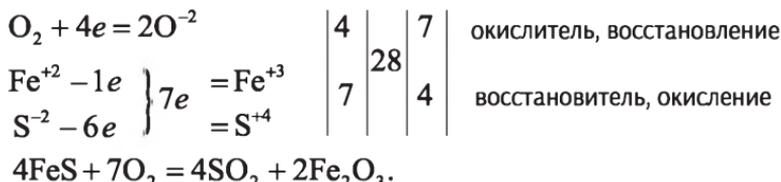
Используя метод электронного баланса, составьте уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:



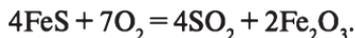
1. В уравнении а) O_2 — окислитель, восстанавливается до O^{-2} , а Fe^{+2} и S^{-2} — восстановители, окисляются до Fe^{+3} и S^{+4} . Следовательно, можно записать формулы продуктов реакции:



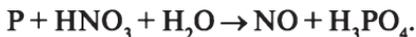
2. Записываем электронный баланс:



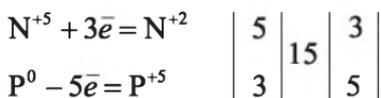
3. Переносим полученные коэффициенты в уравнение реакции:



4. В уравнении б) N^{+5} — окислитель, восстанавливается до N^{+2} , P — восстановитель, окисляется до P^{+5} . Следовательно, уравнение имеет вид:



5. Записываем уравнения электронного баланса:

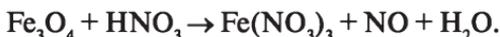


6. Переносим полученные коэффициенты в уравнение реакции:



Пример 3.

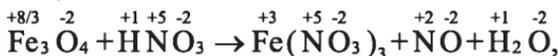
Чему равен коэффициент перед формулой продукта окисления в реакции, схема которой:



Решение.

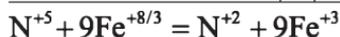
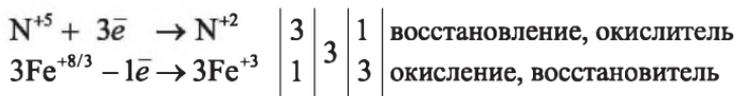
1. Fe_3O_4 — смешанный оксид $Fe^{+2}O \cdot Fe^{+3}_2O_3$, поэтому степень окисления железа равна $+8/3$.

2. Определяем степени окисления атомов всех элементов в схеме реакции:



из которой теперь видно, что продуктом окисления является $Fe(NO_3)_3$.

3. Составляем схемы процессов окисления и восстановления:



4. Подставив найденные коэффициенты в схему реакции, получаем уравнение:

$3Fe_3O_4 + 28HNO_3 = 9Fe(NO_3)_3 + NO + 14H_2O$, из которого видно, что коэффициент перед продуктом окисления — 9.

Ответ: 9.

б) Метод полуреакций

В основе метода лежат следующие правила.

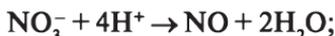
1. ОВР — совокупность двух полуреакций — окисления и восстановления.

2. Окислитель, восстановитель и продукты их превращения записываются в виде частиц (ионов или молекул), реально существующих в водном растворе с учетом характера среды.

3. В процессах окисления и восстановления могут принимать участие молекулы H_2O , ионы H^+ или OH^- , в зависимости от характера среды. При этом надо учитывать:

а) если исходная молекула или ион содержит **больше** атомов кислорода, чем продукт его превращения, то каждый атом кислорода связывается:

в кислой среде с $2H^+$, образуя молекулу H_2O , например:



в нейтральной и щелочной средах с молекулой H_2O , образуя $2OH^-$, например:

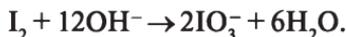


б) если исходная молекула или ион содержит **меньше** атомов кислорода, чем продукт его превращения, то недостаток каждого атома кислорода восполняется:

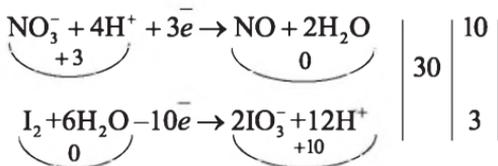
в кислой среде и нейтральной за счет молекулы H_2O с выделением $2H^+$, например:



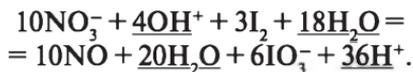
в щелочной среде за счет $2OH^-$ с образованием молекулы H_2O , например:



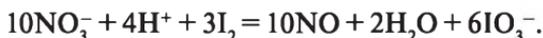
4. Суммарный заряд левой и правой части уравнения полуреакции должен быть одинаков, что достигается путем прибавления или отнимания электронов (e^-), например:



5. Составляется общее ионно-молекулярное уравнение ОВР путем суммирования полученных уравнений полуреакций с учетом найденных для них коэффициентов:



После приведения подобных получаем:



6. Коэффициенты из ионно-молекулярного уравнения переносятся в полное уравнение реакции.

Необходимо убедиться, что число атомов каждого элемента одинаково в левой и правой части уравнения реакции.

Пример.

Используя метод электронно-ионного баланса, составьте полные уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

- 1) $\text{KClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$;
- 2) $\text{Si} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$;
- 3) $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$.

Решение.

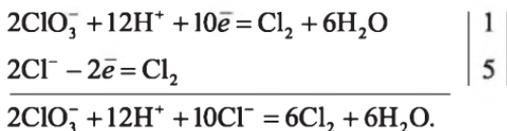
1. В уравнении (1) KClO_3 — окислитель, восстанавливается до Cl_2 ;

Cl^- — восстановитель, окисляется до Cl_2 .

2. Записываем схему реакции:



3. Составляем уравнения процессов окисления и восстановления с учетом характера среды:



Внимание! В левой части уравнения процесса окисления взято два хлорид-иона, так как продуктом окисления является двухатомная молекула Cl_2 .

Все коэффициенты в полученном молекулярно-ионном уравнении кратны 2, поэтому запишем уравнение в следующем виде:

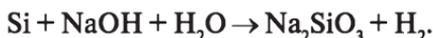


4. Переносим коэффициенты в молекулярное уравнение реакции:

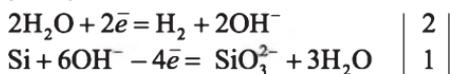


5. В уравнении (2) H_2O — окислитель, восстанавливается до H_2 ;

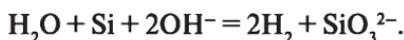
Si — восстановитель, окисляется в щелочной среде до SiO_3^{2-} :



6. Составляем уравнения процессов окисления и восстановления:



$4\text{H}_2\text{O} + \text{Si} + 6\text{OH}^- = 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- + \text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$, приводим подобные члены:



7. Переносим коэффициенты в молекулярное уравнение реакции:

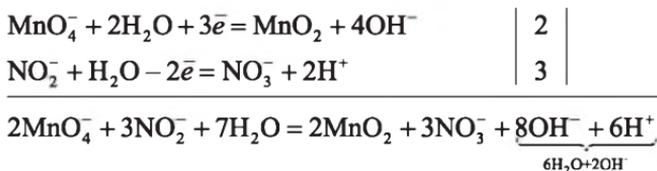


8. В уравнении (3) MnO_4^- — окислитель, восстанавливается в нейтральной среде до MnO_2 ; NO_2^- — восстановитель, окисляется до NO_3^- .

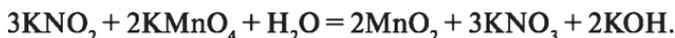
9. Записываем схему реакции:



10. Составляем уравнения процессов окисления и восстановления, приводим подобные:



11. Переносим коэффициенты в молекулярное уравнение реакции:



В § 16 вы познакомились с понятием эквивалент. Применим эти знания для окислительно-восстановительных реакций.

Эквивалент окислителя — реальная или условная частица его, которая в процессе восстановления принимает $1\bar{e}$.

Эквивалент восстановителя — реальная или условная частица его, которая в процессе окисления отдает $1\bar{e}$.

Фактор эквивалентности $f_{\text{э.к.}}(\text{X})$ — число, показывающее, какую долю реальной частицы (молекулы, атома, иона) окислителя или восстановителя составляет эквивалент:

$$f_{\text{э.к.}}(\text{X}) = \frac{1}{z},$$

где z — число электронов, присоединяемых 1 моль окислителя или отдаваемых 1 моль восстановителя в данной окислительно-восстановительной реакции.

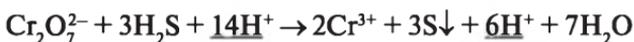
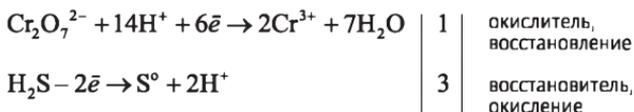
Молярная масса эквивалентов окислителя и восстановителя численно равна произведению молярной массы окислителя или восстановителя на фактор эквивалентности этого окислителя или восстановителя в данной реакции.

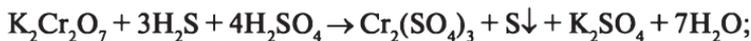
$$M_{\text{э.к.}}(\text{X}) \equiv M\left(\frac{1}{z}\text{X}\right) = M(\text{X}) \cdot \frac{1}{z}.$$

Пример 1. Рассчитайте молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя в реакции:



Решение.



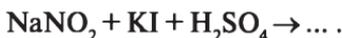


$$f_{\text{экв.}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1}{6}; M\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 292 \cdot \frac{1}{6} = 49 \text{ г/моль};$$

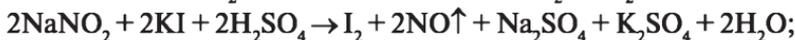
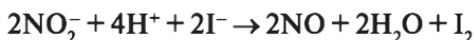
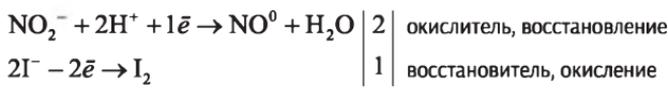
$$f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{1}{2}; M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{S}\right) = 34 \cdot \frac{1}{2} = 17 \text{ г/моль}.$$

Ответ: $M_{\text{экв.}}$ (ок-ля) = 49 г/моль; $M_{\text{экв.}}$ (в-ля) = 17 г/моль.

Пример 2. Закончите уравнение ОВР, подберите коэффициенты электронно-ионным методом, рассчитайте молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя в реакции:



Решение.



$$f_{\text{экв.}}(\text{NaNO}_2) = 1; M_{\text{экв.}}(\text{NaNO}_2) = 69 \cdot 1 = 69 \text{ г/моль};$$

$$f_{\text{экв.}}(\text{KI}) = 1; M_{\text{экв.}}(\text{KI}) = 166 \cdot 1 = 166 \text{ г/моль}.$$

Ответ: $M_{\text{экв.}}$ (ок-ля) = 69 г/моль; $M_{\text{экв.}}$ (в-ля) = 166 г/моль.

Вопросы и задания

1. Подберите коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса. Определите тип окислительно-восстановительных реакций:



2. Расставьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций ионно-электронным

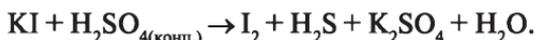
методом, укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления:



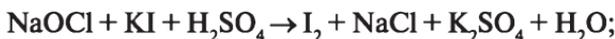
3. Напишите уравнения реакций металлов с кислотами. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций методом электронного баланса:



4. Определите молярную массу эквивалента восстановителя (г/моль) в реакции:



5. Ионно-электронным методом подберите коэффициенты в схемах реакций, укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления:

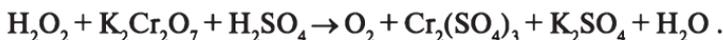


Укажите типы этих реакций. Рассчитайте молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя для каждой реакции.

§ 26. Окислительно-восстановительные реакции с участием бихромата калия и перманганата калия, концентрированной серной кислоты, разбавленной и концентрированной азотной кислоты

Бихромат калия и перманганат калия применяются в качестве окислителей в фармацевтическом анализе.

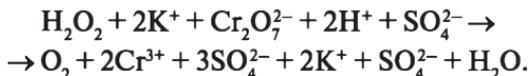
Пример. Расставьте коэффициенты методом полуреакций в схеме реакции:



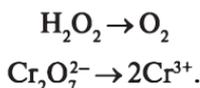
Чему равен фактор эквивалентности бихромата калия?

Решение.

1. Составляем схему реакции в ионном виде с учетом того, что слабые электролиты, осадки и газы пишут в виде молекул:

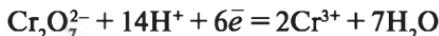


2. Определяем, какие ионы или молекулы участвуют в процессах окисления и восстановления:

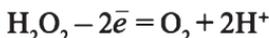


3. Составляем ионные уравнения для полуреакций окисления и восстановления с учетом характера среды, при этом суммарный заряд в левой части уравнения должен быть равен суммарному заряду в правой части уравнения:

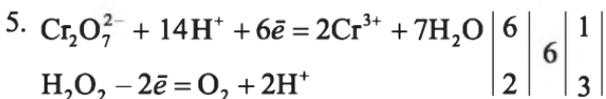
а) полуреакция восстановления:



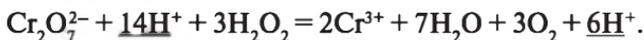
б) полуреакция окисления:



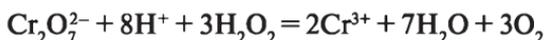
4. Так как число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем, находим коэффициенты для окислителя и восстановителя:

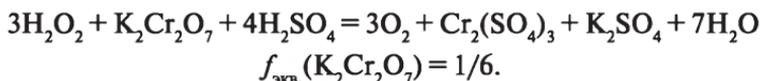


6. Составляем суммарное ионно-молекулярное уравнение:

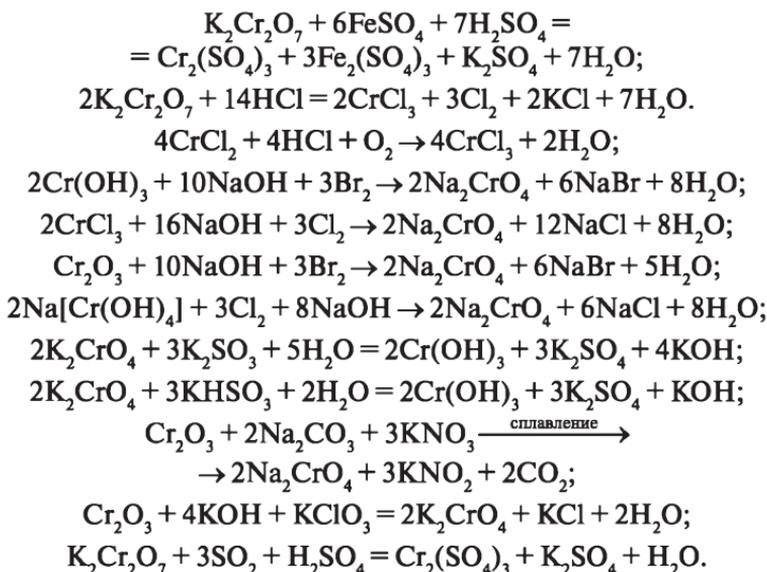


Сокращаем подобные члены и получаем ионно-молекулярное уравнение, по которому составляем молекулярное уравнение реакции:

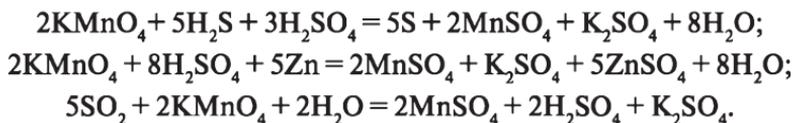




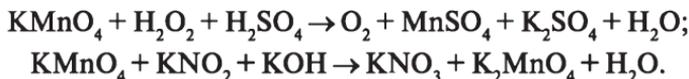
Окислительные свойства $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (взаимодействие с восстановителями в разной среде) представлены следующими уравнениями реакций:



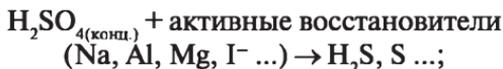
Окислительные свойства **перманганата калия** доказываются следующими уравнениями реакций:

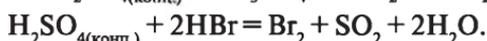
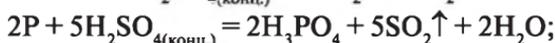
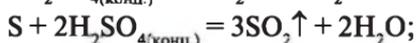
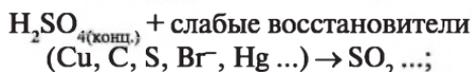
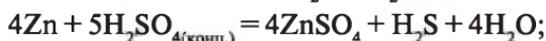
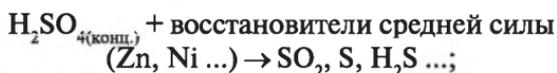
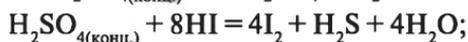


Расставьте коэффициенты, рассчитайте молярные массы перманганата калия и восстановителей:



Окислительные свойства **концентрированной серной кислоты** проявляются по-разному, в зависимости от силы восстановителя:





HNO_3 — *сильный окислитель.*

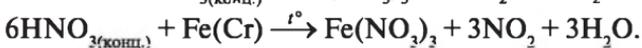
Концентрированная HNO_3 при взаимодействии с неактивными металлами (Cu, Ag, Hg), а также с металлами средней активности (Ni, Zn, Pb и др.), восстанавливается до NO_2 :



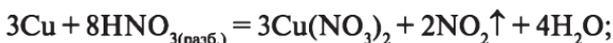
с активными металлами (стоящими в ряду напряжений до Al) — до N_2O :



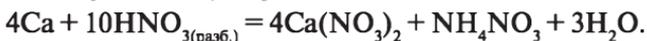
$\text{HNO}_{3(\text{конц.})}$ + Al, Cr, Fe \rightarrow пассивация на холоду, однако при нагревании реакции протекают:



Разбавленная HNO_3 при взаимодействии с неактивными металлами (Cu, Ag, Hg), а также с металлами средней активности (Ni, Zn, Pb и др.) восстанавливается до NO:



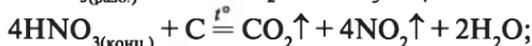
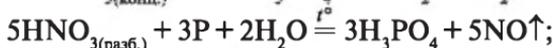
с активными металлами (стоящими в ряду напряжений до Al) — до NH_3 или NH_4NO_3 :



Очень разбавленная HNO_3 при взаимодействии с металлами средней активности (Zn, Mg и др.) восстанавливается до NH_4NO_3 :



Азотная кислота окисляет неметаллы до соответствующих кислот, сама при этом восстанавливается до NO_2 (HNO_3 (конц.)) или до NO (HNO_3 (разб.)):



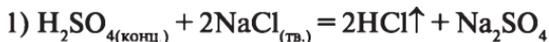
Мини-тренажер

Установите соответствие между реагирующими веществами и продуктами их взаимодействия.

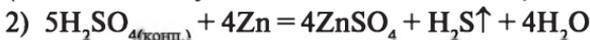
Реагирующие вещества	Продукты взаимодействия
1) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} + \text{NaCl}_{(\text{тв.})} \rightarrow$	А) $\text{HCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
2) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} + \text{Zn} \rightarrow$	Б) $\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
3) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})} + \text{Zn} \rightarrow$	В) $\text{ZnO} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} + \text{ZnO} \rightarrow$	Г) $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
	Д) $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
	Е) $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$.

Решение.

Составим уравнения реакций приведенных схем, помня о специфических свойствах концентрированной серной кислоты:



(вытесняет летучие кислоты из их солей, *ответ А*);



(сильный окислитель за счет SO_4^{2-} , *ответ Г*);



(окислитель за счет H^+ , *ответ Е*);

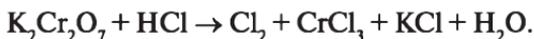


(при взаимодействии с амфотерными оксидами проявляет общие свойства кислот, *ответ Д*).

Ответ: А; Г; Е; Д.

Вопросы и задания

1. Определите степень окисления атома хрома в следующих молекулах и ионах: Cr_2O_3 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$; CrO_4^{2-} ; $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$; CrO_3 .
2. Какую роль в окислительно-восстановительных реакциях могут выполнять:
а) H_2SO_4 и H_2S (за счет атомов серы);
б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cr и CrCl_3 (за счет атомов хрома)?
Ответ поясните.
3. Составьте уравнение ОВР ионно-электронным методом и укажите сумму коэффициентов у окислителя и восстановителя:



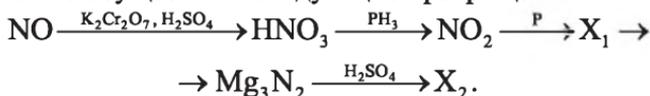
4. Установите соответствие между формулой вещества и степенью окисления атома хрома.

Формула вещества	Степень окисления
1) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	А) +6
2) $(\text{CrOH})_2\text{SO}_4$	Б) +3
3) $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$	В) +2
4) $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$	Г) +7

Ответ: А; В; Б; Б.

5. Объясните, как зависят окислительно-восстановительные свойства соединений марганца от степени его окисления. Расположите соединения K_2MnO_4 , MnO_2 , MnCl_2 , Mn_2O_3 , Mn , KMnO_4 в порядке увеличения окислительных свойств. Напишите уравнения реакций, описывающие взаимодействие между перманганатом калия и сероводородом в кислой, щелочной и нейтральной средах.

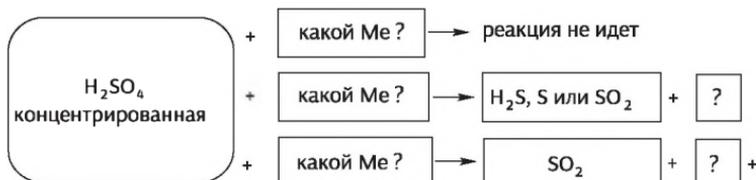
6. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



7. Осуществите превращения согласно схеме последовательного изменения степени окисления серы:

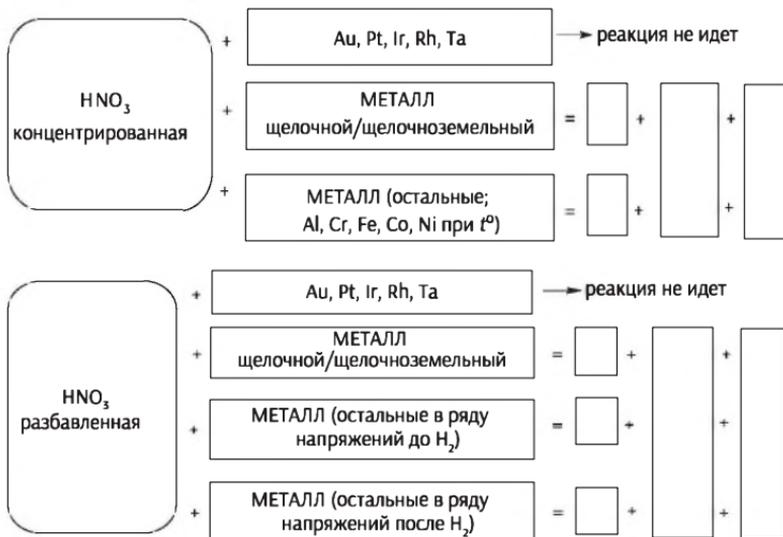


8. Заполните схему: в пустых клетках укажите металлы и недостающие продукты реакции.



К схеме составьте уравнения реакций, характеризующие свойства концентрированной серной кислоты. Сделайте вывод о свойствах концентрированной серной кислоты.

9. Заполните схему: в пустых клетках укажите недостающие продукты реакции.



РАЗДЕЛ 2. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Тема 2.1. *p*-Элементы

Тема 2.1.1. Главная подгруппа VII-A группы ПСЭ

После изучения темы 2.1.1 студенты должны

знать: особенности строения атомов элементов VII-A группы и связанные с этим характерные химические свойства, способы получения галогенов, свойства кислородных соединений хлора, биологическую роль и токсическое действие галогенов и их соединений, применение их соединений в медицине;

уметь: составлять уравнения реакций, описывающие способы получения и химические свойства галогенов и их соединений.

§ 27. Общая характеристика элементов VII группы главной подгруппы ПСЭ

Д. И. Менделеева

Общая характеристика галогенов

Седьмая группа периодической системы элементов Д. И. Менделеева включает элементы, объединяемые под общим названием «галогены» (солероды) и элементы подгруппы марганца. Галогены составляют главную VII-A подгруппу, к ним относятся фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I, астат At. Они являются *p*-элементами, так как последним в их атомах заполняется *p*-подуровень. Внешняя электронная конфигурация атомов галогенов описывается формулой ns^2np^5 .

Так как до завершения внешнего энергетического уровня не хватает одного электрона, наиболее характерная степень окисления галогенов -1 . Для фтора эта валентность

единственная, так как у него нет вакантных *d*-орбиталей. Атомы остальных галогенов могут проявлять в соединениях степени окисления от -1 до $+7$. Химическая активность галогенов как неметаллов от фтора к йоду сверху вниз в группе ослабевает, что связано с увеличением радиусов атомов, уменьшением энергий ионизации и электроотрицательности атомов (табл. 28).

Таблица 28

Физико-химические характеристики галогенов

Характеристики	F	Cl	Br	I
Строение внешнего энергетического уровня	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$
Энергия ионизации, эВ	7,42	3,01	1,84	0,44
Сродство атомов к электрону, эВ	3,45	3,61	3,37	3,08
Относительная электроотрицательность	4,0	3,0	2,8	2,5
Радиус атома, нм	0,064	0,099	0,114	0,133
Радиус иона Э^- , нм	0,133	0,181	0,196	0,220
Степень окисления	-1	$-1, +1, +3, +4, +5, +6, +7$	$-1, +1, +3, +5, +7$	$-1, +1, +3, +5, +7$
Содержание в организме человека, % от массы	10^{-5}	0,1	10^{-4}	10^{-4}
Содержание в земной коре, %	0,066	0,05	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$

Элементы VII-A группы — сильные окислители, поэтому в природе встречаются только в виде галогенидов, из которых могут быть получены в свободном состоянии.

Галогены — простые вещества

Все галогены в свободном состоянии существуют в виде двухатомных молекул, образованных ковалентной неполярной связью. Длина связи $\text{Hal}-\text{Hal}$ в молекулах увеличивается с ростом атомного радиуса галогена; прочность связи и энергия связи в ряду $\text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$ уменьшается.

Все галогены обладают резким запахом, токсичны, очень летучи. При нагревании йода происходит его возгонка. Поскольку молекулы галогенов неполярны, они сравнительно малорастворимы в воде и хорошо растворяются в неполярных органических растворителях (бензоле, хлороформе, этиловом спирте и др.). Фтор — газ желто-зеленого цвета с резким запахом. Хлор — газ желто-зеленого цвета с удушающим запахом. Бром — жидкость красно-бурого цвета. Йод — твердое кристаллическое вещество темно-фиолетового цвета с металлическим блеском и острым запахом.

В свободном виде галогены в природе не встречаются из-за высокой химической активности. За исключением астата все галогены широко распространены в природе в виде солей (галогенидов металлов).

Способы получения галогенов представлены в табл. 29.

Таблица 29

Способы получения галогенов

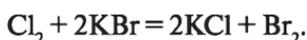
Способ получения	Уравнения реакций	Примечание
Электролиз расплава галогенида	$2\text{KHF}_2 \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{KF} + \text{H}_2\uparrow + \text{F}_2\uparrow$	Единственный способ получения F_2 катодное и анодное пространство разделены, чтобы избежать взаимодействия Cl_2 и NaOH
Электролиз раствора галогенида	$2\text{NaCl} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2$ $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\uparrow + 2\text{NaOH}$	
Окисление галогеноводородов (окислители MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , KClO_3)	$2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ $14\text{HBr} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{KBr} + 2\text{CrBr}_3 + 3\text{Br}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ $4\text{HI} + \text{MnO}_2 = \text{MnI}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Лабораторные способы получения хлора
Окисление хлором йодидов и бромидов	$2\text{KBr} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{Br}_2$ $2\text{KI} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{I}_2$	Промышленный способ: избыток Cl_2 может привести к образованию других продуктов

Галогены, имеющие один неспаренный электрон на внешнем электронном уровне, высокую электроотрицательность

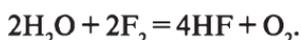
(от 2,5 до 4) и относительно небольшую энергию связи в молекулах простых веществ, характеризуются высокой реакционной способностью.

Простые вещества галогены обладают сильными окислительными свойствами. Окислительная способность в ряду $F_2 - Cl_2 - Br_2 - I_2$ уменьшается от фтора к йоду.

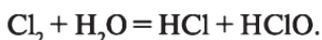
Снижение окислительной активности галогенов по группе подтверждается их способностью вытеснять друг друга из растворов их солей. Так, хлор вытесняет бром и йод из растворов их солей:



Эта реакция не характерна для фтора, так как он взаимодействует с водой, вытесняя из нее кислород:



Остальные галогены диспропорционируют в воде подобно хлору по уравнению:



Галогены легко окисляют многие металлы. Фтор окисляет все металлы, кроме золота и платины, а также все неметаллы, кроме азота и большинства инертных газов. Остальные галогены реагируют с металлами в основном при нагревании, при этом образуются соли, в которых металл проявляет наибольшее значение степени окисления.

Галогеноводороды — общая характеристика

В результате взаимодействия галогенов с водородом образуются галогеноводороды HF, HCl, HBr, HI. Общая формула галогеноводородов HHal. В водородных соединениях галогены проявляют степень окисления -1. Связь H—Hal ковалентная полярная. Галогеноводороды — это газы с резким запахом, хорошо растворимы в воде. Водные растворы их являются кислотами. Концентрированный раствор HF называют плавиковой кислотой, раствор HCl — соляной кислотой, раствор HBr и HI, соответственно, бром- и йодоводородной кислотами. Особое место в ряду галогеноводородных кислот занимает плавиковая кислота, которая имеет аномально

высокие температуры плавления и кипения, так как молекулы объединяются в прочные ассоциаты $(\text{HF})_n$ за счет водородных связей.

Длина связи в ряду $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$ возрастает, а энергия и полярность связи уменьшается. Сила кислот возрастает. Восстановительная активность в ряду $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$ увеличивается.

Способы получения галогеноводородов представлены в табл. 30.

Таблица 30

Способы получения галогеноводородов (HHal)

Способ получения	Уравнения реакций	Примечания
Прямой синтез	$\begin{aligned} \text{H}_2 + \text{F}_2 &= 2\text{HF} \\ \text{H}_2 + \text{Cl}_2 &= 2\text{HCl} \\ \text{H}_2 + \text{I}_2 &\rightleftharpoons 2\text{HI} \end{aligned}$	Промышленным методом является только синтез HCl. HF образуется со взрывом
Вытеснение HHal из солей	$\begin{aligned} \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} &= \\ &= \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}\uparrow \\ \text{NaCl}_{(\text{тв.})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} &= \\ &= \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}\uparrow \\ \text{KBr}_{(\text{тв.})} + \text{H}_3\text{PO}_{4(\text{конц.})} &= \\ &= \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{HBr}\uparrow \end{aligned}$	Лабораторный способ получения HHal. Для выделения в виде газов необходимо отсутствие воды. Для HBr и HI не используют $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ из-за протекания ОВР
Гидролиз галогенангидридов	$\begin{aligned} \text{SiCl}_4 + (4 + x)\text{H}_2\text{O} &= \\ &= 4\text{HCl} + \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \\ \text{PBr}_5 + 4\text{H}_2\text{O} &= 5\text{HBr} + \text{H}_3\text{PO}_4 \\ \text{PI}_3 + 3\text{H}_2\text{O} &= 3\text{HI} + \text{H}_3\text{PO}_4 \end{aligned}$	Лабораторный способ получения HBr и HI

Химические свойства галогеноводородов разнообразны (табл. 31).

Таблица 31

Химические свойства галогеноводородов

Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
<i>Взаимодействия без изменения степени окисления</i>		
Основания	$\text{HBr} + \text{NaOH} = \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$	
Основные оксиды	$\text{CaO} + 2\text{HF} = \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}$	
Соли	$\begin{aligned} \text{HCl} + \text{AgNO}_3 &= \text{AgCl}\downarrow + \text{HNO}_3 \\ 2\text{HBr} + \text{K}_2\text{CO}_3 &= \\ &= 2\text{KBr} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$	Реакция с Ag^+ — качественная на ионы Hal^-

Окончание табл. 31

Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
<i>Восстановительные свойства</i>		
Окислители	$4\text{HCl} + \text{MnO}_2 = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{HI} + \text{Cl}_2 = \text{I}_2 + 2\text{HCl}$ $2\text{HI} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{I}_2 + 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ $4\text{HI} + \text{O}_2 = 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Восстановительные свойства в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ усиливаются. Раствор HI желтеет на воздухе
<i>Окислительные свойства</i>		
Металлы	$2\text{HCl} + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ $2\text{HBr} + \text{Zn} = \text{ZnBr}_2 + \text{H}_2 \uparrow$	С металлами, стоящими в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода
<i>Специфические свойства HF</i>		
Кремний, оксид кремния (SiO_2)	$\text{Si} + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2 \uparrow$ $\text{SiO}_2 + 4\text{HF}_{(\text{т})} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SiO}_2 + 6\text{HF}_{(\text{р-р})} = \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	Применяют для изготовления надписей на стекле. Плавиковая кислота ядовита, вызывает сильнейшие ожоги и язвы!
Стекло $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 + 36\text{HF}_{(\text{р-р})} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{CaSiF}_6 + 4\text{H}_2\text{SiF}_6 + 14\text{H}_2\text{O}$	HF нельзя хранить в стеклянной посуде (хранят в полиэтиленовой таре)

Вопросы и задания

1. Дайте общую характеристику элементов галогенов. Как изменяются их окислительные свойства по мере увеличения зарядов их атомных ядер, с чем это связано?
2. Сравните химическую активность галогенов.
3. Как меняется термическая устойчивость галогеноводородов в зависимости от положения галогена в периодической системе? Как изменяются температуры плавления и кипения в ряду галогеноводородов с ростом порядкового номера? Почему HF кипит при значительно более высокой температуре, чем остальные галогеноводороды?

4. Сравните строение молекул и свойства водородных соединений галогенов. В чем заключается их сходство и различие? Как изменяется сила галогеноводородных кислот в ряду $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$? Почему?
5. Каковы особенности плавиковой кислоты?
6. Приведите примеры реакций, подтверждающие общие и различные свойства соляной и плавиковой кислот.
7. Бром, предназначенный для продажи, содержит в виде примеси хлор. Предложите наиболее простой способ очистки брома от примеси хлора.

§ 28. Хлор. Физические и химические свойства. Важнейшие соединения хлора

Второй типический элемент VII-A группы — хлор — характеризуется меньшей окислительной активностью, чем фтор. Это обусловлено уменьшением потенциала ионизации и относительной электроотрицательности, а также возрастанием атомного радиуса хлора. Наличие *3d*-орбиталей атома хлора резко увеличивает валентные возможности положительных степеней окисления. При взаимодействии с атомами металлов и неметаллов хлор проявляет степени окисления $-1, +1, +3, +4, +5, +6, +7$.

Распространенность в природе

Содержание хлора в земной коре превышает содержание фтора почти в два раза. В свободном виде в силу своей активности он не встречается. Основные минералы: галит NaCl , сильвин KCl , сильвинит (хлорид калия-натрия $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$), бишофит $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4$ и др.

Соединения хлора содержатся в соленых морях (около 2,5 масс. долей % NaCl) и озерах (Эльтон и Баскунчак).

Соединения хлора обязательно присутствуют в живых организмах, прежде всего в их жидких средах: крови, лимфе, желудочном соке и др.

Физические свойства хлора

Хлор — газ желто-зеленого цвета с резким удушающим запахом, очень ядовит, в 2,5 раза тяжелее воздуха. В воде растворяется умеренно: в одном объеме воды растворяется три объема хлора. При этом происходит частичное химическое взаимодействие его с водой, но большая часть растворенного хлора присутствует в виде молекул. Такой раствор называют хлорной водой.

Химические свойства хлора

Хлор проявляет свойства сильного окислителя как при взаимодействии с металлами и неметаллами, так и при взаимодействии со сложными веществами. Хлор непосредственно взаимодействует с большинством неметаллов (кроме углерода, азота и кислорода), а также с подавляющим большинством металлов. В жестких условиях хлор окисляет благородный газ ксенон, образуя XeCl_2 и XeCl_4 . При комнатной температуре сухой хлор не взаимодействует с железом, поэтому хлор хранят и перевозят в стальных баллонах. При взаимодействии с водой и щелочами хлор диспропорционирует (табл. 32).

Таблица 32

Химические свойства хлора

Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
<i>Окислительные свойства</i>		
Металлы	$3\text{Cl}_2 + 2\text{Fe} = 2\text{FeCl}_3$ $\text{Cl}_2 + \text{Cu} = \text{CuCl}_2$ $3\text{Cl}_2 + 2\text{Cr} = 2\text{CrCl}_3$	Для реакций требуется нагревание или присутствие воды
Неметаллы	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HCl}$ $5\text{Cl}_2 + 2\text{P} = 2\text{PCl}_5$ $\text{Cl}_2 + \text{S} = \text{SCl}_2$ (или S_2Cl_2)	Непосредственно не взаимодействует с кислородом и азотом
Галогениды металлов	$\text{Cl}_2 + 2\text{KBr} = 2\text{KCl} + \text{Br}_2$ $\text{Cl}_2 + 2\text{KI} = 2\text{KCl} + \text{I}_2$	Реакция проходит в растворах солей
Восстановители	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HCl} + \text{S}$ $\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$	Cl^0 приобретает степень окисления -1
<i>Восстановительные свойства</i>		
Фтор	$\text{Cl}_2 + 3\text{F}_2 = 2\text{ClF}_3$	Восстановительные свойства хлор проявляет только в реакции со F_2

Окончание табл. 32

Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
<i>ОВР — диспропорционирование</i>		
Вода	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HClO}$	Получение хлорной воды
Щелочи	1) $\text{Cl}_2 + 2\text{KOH} = \text{KCl} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$ 2) $3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} = 5\text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	1 — при охлаждении ($t^\circ = 0^\circ\text{C}$) 2 — при нагревании ($t^\circ = 0^\circ\text{C}$)

Хлор взаимодействует с *органическими веществами*: алканами, алкенами, аренами, карбоновыми кислотами.

Хлороводород, соляная кислота, хлориды

Хлороводород — это бесцветный газ с характерным резким запахом, очень хорошо растворимый в воде (в 1 объеме воды при 25°C растворяется до 500 объемов HCl). На воздухе хлороводород дымит, так как образует с парами воды мельчайшие капельки **соляной кислоты**. Соляной или хлороводородной кислотой называют водный раствор хлороводорода.

Соляная кислота проявляет типичные свойства сильных кислот, взаимодействуя с активными металлами, основаниями, основными и амфотерными оксидами, солями, если при этом выпадает осадок или образуется газообразное вещество (табл. 33).

Таблица 33

Химические свойства соляной кислоты

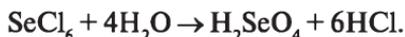
Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
<i>Окислительные свойства</i>		
Металлы	$2\text{HCl} + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ $2\text{HCl} + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$	С металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода; HCl — окислитель за счет H^+
<i>Восстановительные свойства</i>		
Окислители	$\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{KClO}_3 + 6\text{HCl} = \text{KCl} + 3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	Конц. HCl — восстановитель за счет Cl^-
<i>Кислотные свойства</i>		
Основания	$\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{HCl} + \text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	HCl взаимодействует с растворимыми и нерастворимыми основаниями

Окончание табл. 32

Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
Оксиды (основные и амфотерные)	$2\text{HCl} + \text{FeO} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $6\text{HCl} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	HCl взаимодействует с основными и амфотерными оксидами
Соли	$\text{HCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl}\downarrow + \text{HNO}_3$ $2\text{HCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 =$ $= 2\text{NaCl} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	Реакции идут при условии образования осадков, газов, слабых электролитов

Хлориды — соли соляной кислоты. Большинство хлоридов металлов (за исключением AgCl , CuCl , AuCl , TlCl , PbCl_2) хорошо растворимы в воде.

Ионные хлориды (например, NaCl) — твердые кристаллические вещества с высокими температурами плавления, проявляющие основные свойства; ковалентные (например PCl_3) — газы, жидкости или легкоплавкие твердые вещества, имеющие характерные кислотные свойства. Хлориды с промежуточной ионно-ковалентной природой связи проявляют, соответственно, амфотерные свойства. Основные хлориды практически не подвержены гидролизу, а кислотные гидролизуются полностью и необратимо, образуя кислоты:



Кислородные соединения хлора

Все галогены, кроме фтора, могут давать соединения, в которых их атомы могут проявлять положительную степень окисления, которая возникает при переходе электронов с *p*-орбиталей на вакантные (не занятые электронами) *d*-орбитали. В соединениях с кислородом хлор может проявлять степени окисления +1, +3, +4, +5, +6, +7.

Известны следующие кислородные соединения хлора:

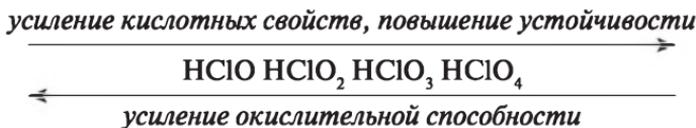
а) оксиды: Cl_2O , ClO_2 , ClO_3 , Cl_2O_7 ;

б) кислоты:

Формула кислоты	Название кислоты	Название соли
HClO	хлорноватистая	гипохлорит
HClO_2	хлористая	хлорит
HClO_3	хлорноватая	хлорат
HClO_4	хлорная	перхлорат

Кислородсодержащие кислоты хлора могут быть получены как продукты диспропорционирования хлора с водой и щелочами.

Изменение свойств в ряду кислородных кислот хлора можно выразить следующей схемой:



HClO — кислота очень слабая (слабее угольной), неустойчивая, существует только в водном растворе, может быть получена взаимодействием хлора с водой, на свету разлагается с выделением кислорода:

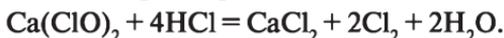
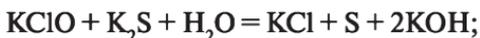


Атомарный кислород очень активен, поэтому раствор хлорноватистой кислоты обладает сильным окислительным действием.

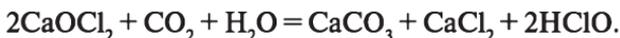
При нагревании раствора HClO происходит более глубокое диспропорционирование хлора с переходом в степени окисления –1 и +5:



Соли хлорноватистой кислоты — гипохлориты — образуются, например, при пропускании хлора через щелочной раствор на холоду; являются сильными окислителями:



Наибольшее значение из солей имеет хлорная (белильная) известь CaOCl₂, представляющая собой смешанную соль соляной и хлорноватистой кислот. Во влажном воздухе хлорная известь реагирует с углекислым газом:



Хлорная известь применяется для дезинфекции и отбеливания.

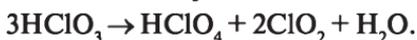
Как активные окислители гипохлориты нашли применение в медицине. Они проявляют дезинфицирующее

и антисептическое, противомикробное действие. Раствор NaClO с массовой долей 0,06% применяют для промывания ран при операциях на грудной клетке и брюшной полости.

HClO_2 — кислота слабая, неустойчивая; и кислота, и ее соли являются сильными окислителями.

Хлорноватая кислота HClO_3 — кислота устойчивая и сильная, существует только в растворах, при повышении концентрации выше 40% наступает ее быстрое разложение. По свойствам хлорноватая кислота напоминает азотную: в смеси с соляной кислотой растворяет золото.

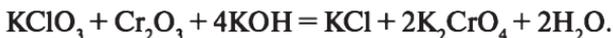
В водном растворе HClO_3 может диспропорционировать:



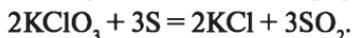
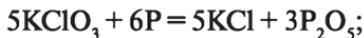
Образующийся при этом оксид содержит хлор в нехарактерной для него степени окисления +4. Это неустойчивое взрывчатое соединение. В водном растворе ClO_2 диспропорционирует на две кислоты — хлорноватистую и хлористую:



Соли хлорноватой кислоты — хлораты — получают, например, пропуская хлор через горячий раствор щелочи. Хлораты в водных растворах проявляют окислительные свойства только в кислой среде; твердые соли при нагревании — сильные окислители:



Наибольшее применение из хлоратов находит KClO_3 (бертолетова соль). С различными горючими веществами (серой, углем, фосфором) KClO_3 образует смеси, взрывающиеся при ударе:



Хлорат калия используется в пиротехнике, в производстве спичек. Бертолетова соль при нагревании легко разлагается:

а) в присутствии катализатора диоксида марганца MnO_2 :



б) без катализатора:



HClO_4 — бесцветная, дымящая на воздухе жидкость; безводная кислота малоустойчива и иногда взрывается при хранении. Растворы хлорной кислоты устойчивы и не обнаруживают окислительных свойств за счет хлора в степени окисления +7, для них характерны типичные свойства кислот. Хлорная кислота — самая сильная из всех неорганических кислот.

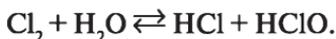
Из перхлоратов практическое значение имеет NH_4ClO_4 — взрывчатое вещество, окислитель ракетного топлива.

Мини-тренажер

✓ 1. Хлорная вода имеет запах хлора. При подщелачивании хлорной воды запах исчезает, а при последующем подкислении появляется вновь. Объясните наблюдаемое явление.

Решение.

При пропускании хлора через воду образуются хлорноватистая и соляная кислоты за счет реакции диспропорционирования хлора:



Равновесие при этом смещено влево. Образующаяся хлорная вода содержит 70% Cl_2 , поэтому имеет запах хлора. Если к хлорной воде прибавить щелочь, то вследствие нейтрализации хлорноватистой и соляной кислот равновесие в системе смещается вправо, поэтому запах хлора исчезает.

✓ 2. Оксид марганца массой 2,61 г обработали при нагревании раствором соляной кислоты объемом 25 мл с массовой долей HCl , равной 34% ($\rho = 1,16$ г/мл). Определите объем выделившегося хлора.

Решение.

1) Составим уравнение реакции:



2) Найдем количества реагирующих веществ:

$$m(\text{HCl}) = m_{\text{р-ра}} \cdot \omega = V \cdot \rho \cdot \omega = 25 \cdot 1,16 \cdot 0,34 = 9,86 \text{ г};$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} = \frac{9,86}{36,5} = 0,27 \text{ моль};$$

$$n(\text{MnO}_2) = \frac{m(\text{MnO}_2)}{M(\text{MnO}_2)} = \frac{2,61}{87} = 0,03 \text{ моль.}$$

3) По уравнению количества реагирующих веществ $n(\text{MnO}_2) : n(\text{HCl}) : n(\text{Cl}_2) = 1 : 4 : 1$, следовательно в избытке по условию задачи HCl, так как для реакции его необходимо $n(\text{HCl}) = 4n(\text{MnO}_2) = 4 \cdot 0,03 = 0,12$ моль, а дано 0,27 моль.

Таким образом, количество вещества выделившегося Cl_2 рассчитаем по соотношению $n(\text{MnO}_2) : n(\text{Cl}_2) = 1 : 1 = 0,03$ моль, тогда объем хлора равен:

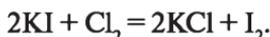
$$V(\text{Cl}_2) = n(\text{Cl}_2) \cdot V_M = 0,03 \cdot 22,4 = 0,672 \text{ л.}$$

Ответ: $V(\text{Cl}_2) = 0,672$ л.

✓ 3. Смесь газов объемом 1 л, состоящую из хлора, водорода и хлороводорода, пропустили через раствор йодида калия. При этом выделилось 2,54 г йода, а оставшийся объем газа составил 500 мл (н. у.). Определите объемные доли (%) веществ в исходной смеси.

Решение.

1) Составим уравнение происходящей реакции:



Водород и хлороводород с йодидом калия взаимодействовать не будут, но так как хлороводород хорошо растворим в воде, он поглотится раствором йодида калия, и оставшийся объем газа 500 мл — это объем водорода, который в воде не растворим.

2) Найдем количество вещества йода:

$$n(\text{I}_2) = \frac{m(\text{I}_2)}{M(\text{I}_2)};$$
$$n(\text{I}_2) = \frac{2,54 \text{ г}}{254 \text{ г/моль}} = 0,01 \text{ моль.}$$

3) Найдем по уравнению реакции количество вещества хлора:

$$n(\text{Cl}_2) = n(\text{I}_2) = 0,01 \text{ моль.}$$

4) Рассчитаем объем хлора:

$$V(\text{Cl}_2) = n(\text{Cl}_2) \cdot V_M(\text{Cl}_2);$$

$$V(\text{Cl}_2) = 0,01 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 0,224 \text{ л.}$$

5) Рассчитаем объемную долю каждого газа в смеси:

$$\varphi(\text{газа}) = \frac{V(\text{газа})}{V(\text{смеси})} \cdot 100\%;$$

$$\varphi(\text{Cl}_2) = \frac{V(\text{Cl}_2)}{V(\text{смеси})} \cdot 100\%;$$

$$\varphi(\text{Cl}_2) = \frac{0,224 \text{ л}}{1 \text{ л}} \cdot 100\% = 22,4\%;$$

$$\varphi(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V(\text{смеси})} \cdot 100\%;$$

$$\varphi(\text{H}_2) = \frac{0,5 \text{ л}}{1 \text{ л}} \cdot 100\% = 50\%;$$

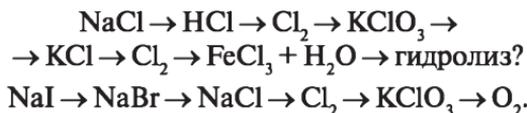
$$\varphi(\text{HCl}) = 100\% - 22,4\% - 50\% = 27,6\%.$$

Ответ: $\varphi(\text{Cl}_2) = 22,4\%$; $\varphi(\text{H}_2) = 50\%$; $\varphi(\text{HCl}) = 27,6\%$.

Вопросы и задания

1. Напишите электронную формулу атома хлора и схему распределения электронов по орбиталям. Объясните валентные возможности атома хлора, сравните с валентными возможностями фтора.
2. Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты методом электронного баланса:
а) $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \dots$; б) $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \dots$;
в) $\text{Cl}_2 + \text{KOH}_{(\text{горяч.})} \rightarrow \dots$; г) $\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO}_3 + \dots$
3. Как изменяются кислотные и окислительно-восстановительные свойства кислородсодержащих кислот хлора в ряду HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 ?
4. Почему йод плохо растворяется в воде, но хорошо растворяется в органических растворителях? Для объяснения используйте сведения о строении молекул воды и йода и данные о межмолекулярных силах взаимодействия в водных растворах.

5. В соответствии со схемой напишите уравнения реакций, укажите типы этих реакций и названия участвующих в них веществ:



6. Какая масса бромида серебра выпадет в осадок, если к раствору нитрата серебра объемом 200 мл ($c(\text{AgNO}_3) = 0,1$ моль/л) прибавить 2 г бромида калия? *Ответ:* 2,91 г.
7. Какой объем 2М раствора соляной кислоты окислили оксидом марганца(IV), если известно, что выделившийся при этом хлор вытеснил из раствора йодида калия 25,4 г йода? *Ответ:* 200 мл.
8. После обработки хлором 52,9 г смеси хлорида и бромида натрия масса смеси уменьшилась до 35,1 г. Установите массу NaCl в исходной смеси. *Ответ:* 11,7 г.

§ 29. Качественные реакции на галогенид-ионы.

Биологическая роль галогенов, применение их соединений в медицине

Галогенид-ионы галогеноводородных кислот и солей можно распознавать (идентифицировать) с помощью качественных реакций. Под качественными понимают такие реакции, которые характеризуются каким-либо внешним признаком, так называемым аналитическим сигналом (выпадением осадка, изменением окраски, выделением газа), который позволяет сделать заключение о наличии или отсутствии определяемого иона.

Все галогениды металлов являются солями – тугоплавкими веществами с ионным типом связи. Галогениды металлов хорошо растворимы в воде, за исключением галогенидов серебра и свинца. Также исключением являются: AgF – растворим в воде, фториды Ca , Mg , Sr – нерастворимы. На различной растворимости и различной окраске галогенидов серебра основана идентификация различных галогенид-ионов в водных растворах.

AgNO_3 — групповой реактив для обнаружения ионов Hal^- в растворе:

Ионы	AgNO_3	Наблюдение
F^-	AgF , осадок не образуется	растворим в воде
Cl^-	$\text{AgCl}\downarrow$, белый творожистый осадок	нерастворим в воде и кислотах, но растворим в аммиаке
Br^-	$\text{AgBr}\downarrow$, желтовато-белый осадок	нерастворим в воде и кислотах, но растворим в избытке аммиака, быстро темнеет на свету
I^-	$\text{AgI}\downarrow$, желтый осадок	нерастворим в воде, кислотах и аммиаке

Биологическая роль галогенов

С давних времен известно действие галогенов и их соединений на организм человека и животных. В больших дозах они являются ядами, в малых — лекарствами.

Фтор жизненно необходим для нормального роста и развития; он участвует в процессах образования зубной эмали, дентина, в процессах костеобразования. Кроме того, он участвует в очень важных ферментативных биохимических реакциях.

Данные о массе фтора в организме человека разноречивы: по данным В. В. Егорова¹, масса фтора составляет 7 мг, а в учебнике «Общая и неорганическая химия» под ред. В. В. Негребецкого² указано, что в организме человека массой 70 кг содержится в среднем 2,6 г фтора. Фтор — микроэлемент. При недостатке фтора в организме (недостаточное содержание фтора в питьевой воде менее 0,7 мг/л) развивается поражение костей, кариес зубов. В этом случае следует проводить фторирование — обогащение пищи и воды соединениями фтора. Повышенное содержание фтора в воде, пище (свыше 5 мг/кг пищи) приводит к патологическим изменениям в костях и зубах: появление на зубах пятен, приобретающих затем коричневый цвет, разрушение зубной эмали, хрупкость зубов, остеосклероз, нарушение свертываемости крови. В этом случае надо ограничить

¹ Егоров В. В. Бионеорганическая химия: учебное пособие. — 2-е изд., перераб. и доп. — СПб.: Лань, 2017. — 412 с.

² Общая и неорганическая химия для медиков и фармацевтов: учебник и практикум для вузов / В. В. Негребецкий [и др.]; под общ. ред. В. В. Мужской, И. Ю. Белавина, В. П. Сергеевой. — М.: Юрайт, 2017. — 357 с.

поступление фтора в организм и проводить симптоматическое лечение. При остром отравлении возникает раздражение слизистых оболочек гортани, бронхов, глаз, в тяжелых случаях — отек легких, поражение центральной нервной системы и др.

Хлор является биогенным макроэлементом, в организме его содержится примерно 0,15%.

Ионы хлора Cl^- (нетоксичны):

- участвуют в поддержании осмотического равновесия, так как Cl^- является основным внеклеточным анионом организма;
- создают благоприятную среду для действия протеолитических ферментов желудочного сока;
- оказывают тормозящий эффект на нейроны путем снижения потенциала действия;
- активизируют ряд ферментов.

Ионы хлора входят в состав соляной кислоты, играющей важную роль в пищеварении. В желудочном соке здорового человека содержится примерно 0,5% соляной кислоты. При заболеваниях содержание соляной кислоты может меняться, поэтому определение ее содержания в желудочном соке имеет важное диагностическое значение. Атомы хлора взаимодействуют с аминоклассами аминокислот микробных клеток и разрушают их структуру, вызывая вследствие этого гибель последних. В сутки человек потребляет 5–10 г хлорида натрия (поваренной соли) в сутки. В клетках аккумулируется 10–15% всего хлора, из этого количества до половины — в эритроцитах и около 85% хлора находится во внеклеточном пространстве. При пониженном содержании хлора в организме наблюдается возникновение алкалоза, нарушение объема внеклеточной жидкости, расстройство кислотно-щелочного баланса. При избыточном поступлении — угнетение роста.

Присутствие в воздухе около 0,0001% хлора уже раздражающе действует на слизистые оболочки. Длительное пребывание в такой атмосфере может привести к заболеванию бронхов, резко ухудшается аппетит, кожа приобретает зеленоватый оттенок. Если содержание хлора в атмосфере составляет 0,1%, то может наступить острое отравление, первым признаком которого является сильнейший кашель. При отравлении хлором необходим

абсолютный покой; полезно вдыхать кислород или аммиак. По существующим санитарным нормам содержание хлора в воздухе производственных помещений не должно превышать $0,03 \text{ мг/м}^3$.

 *В небольших дозах ядовитый хлор иногда может служить и противоядием. Так, пострадавшим от сероводорода дают по- нюхать хлорную известь. Взаимодействуя, два яда взаимно нейтрализуются.*

Биологическая роль **брома** еще мало изучена, в организме его содержание 200–300 мг. Он относится к условно эссенциальным элементам. Бромид натрия NaBr участвует в активации пепсина, активизирует некоторые ферменты поджелудочной железы, которые участвуют в переваривании жиров и углеводов. Ионы Br^- угнетают деятельность щитовидной железы, являясь антагонистами йодидов, и при хроническом воздействии замедляют их усвоение. Бромиды участвуют в регуляции центральной нервной системы, усиливая процессы торможения, а также регулируют функцию половых желез. Они равномерно накапливаются в различных отделах мозга и успокаивающе действуют при повышенной возбудимости. Бромид-ионы легко всасываются в желудочно-кишечном тракте. Токсичность бромид-ионов невысока, однако вследствие медленного выведения из организма (30–60 суток) они могут накапливаться, кумулировать, что приводит к развитию хронического отравления, которое называется бромизмом.

В организм человека бром попадает с растительной пищей, в основном с зерновыми, рыбой и орехами. Суточное поступление этого биоэлемента в организм человека составляет в норме 2–8 мг. Наиболее высока концентрация брома в почках, гипофизе, щитовидной железе.

Среднесуточная ПДК паров брома $0,04 \text{ мг/м}^3$. При концентрации брома в воздухе около $0,001\%$ наблюдается раздражение слизистых оболочек, головокружение, а при более высоких концентрациях — спазмы дыхательных путей, удушье. При отравлении парами брома необходимо вывести пострадавшего на свежий воздух, для восстановления дыхания можно на небольшое время воспользоваться тампоном, смочен-

ным нашатырным спиртом, на короткое время поднося его периодически к носу пострадавшего. Дальнейшее лечение должно проводиться под наблюдением врача.

Йод является жизненно важным микроэлементом. В норме в организме человека содержится около 15–20 мг иода, причем более половины этого количества содержится в щитовидной железе в составе различных производных тирозина — гормона щитовидной железы. Йод выполняет важные функции в организме — участвует в таких процессах:

- регуляция скорости биохимических процессов, обмена энергии, температуры тела;
- регуляция белкового, жирового и водно-электролитного обмена;
- регуляция процессов дифференцировки тканей, процессов роста и развития организма.

Снижение содержания йода в организме приводит к развитию заболеваний: эндемический зоб, гипотериоз, кретинизм, разнообразные функциональные нарушения.

Соединения галогенов, применяемые в медицине

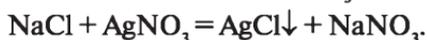
В медицине фторсодержащие препараты используются для лечения гипопаратироза, болезней щитовидной железы, хронических форм диабета, бронхиальных и ревматических заболеваний, глаукомы и рака.

Фторпан, трифтортирозин, фторпиримидин, фторметасарколизин — вещества, обладающие противоопухолевой активностью.

Фторотан, флюорол — эффективные средства для ингаляционного наркоза. Фторпроизводные углеводов — «голубая кровь» — применяется как переносчик кислорода в организме.

Соляная кислота HCl применяется в виде разбавленных растворов при пониженной кислотности желудочного сока

Хлорид натрия NaCl (поваренная соль) — противоядие при отравлении нитратом серебра AgNO_3 :



NaCl — противоядие при отравлении солями лития. Широко применяются также такие хлориды, как KCl, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , MgCl_2 и др.

В медицине широко применяются лекарственные средства, содержащие соединения **брома**. К их числу относятся комплексные препараты, оказывающие выраженное седативное, снотворное, противосудорожное действие.

Йодобромные ванны используются в физиотерапии.

Основной областью применения бромидов является лечение неврастении и истерии. Как хорошие успокаивающие средства применяют брометон, бромалин, бромурал.

Четырехзамещенные бромиды аммония и ксероформ (трибромфенолят висмута) — прекрасные антисептики.

Йод в медицине применяется в виде лекарственных препаратов, применяемых при заболеваниях щитовидной железы («Йодтирокс»), входит в состав настойки йода на спирте, раствора Люголя, в качестве антисептического средства, для обработки ран, операционного поля.

Йодиды натрия и калия применяют при эндемическом зобе, заболеваниях глаз, горла, бронхиальной астме, отравлениях солями ртути.

Вопросы и задания

1. Даны три склянки. В одной находится раствор хлорида натрия, во второй — раствор йодида кальция, в третьей — бромная вода. Как распознать эти вещества, используя пробы только этих растворов?
2. Можно ли при помощи индикаторов отличить друг от друга растворы солей хлорида натрия и хлорида алюминия? Дайте обоснованный ответ и напишите уравнения соответствующих реакций.
3. В трех пробирках находятся водные растворы хлорида, фторида и йодида калия. Предложите способы распознавания солей. Напишите соответствующие уравнения реакций.
4. Верны ли следующие суждения?
А. Если прилить хлорную воду к раствору йодида калия, то выделится йод. Б. Если к хлорной воде добавить раствор крахмала, то появится синяя окраска.
1) Верно только А; 2) верно только Б; 3) верны оба суждения; 4) оба суждения неверны.

5. Фтор поступает в организм человека с продуктами питания и водой. В некоторых районах содержание фтора в питьевой воде в пересчете на фторид натрия составляет 2 мг/л. Рассчитайте массу фтора, попадающего ежедневно в организм человека, если он потребляет в сутки примерно 2 л воды. Напишите уравнение диссоциации фторида натрия и укажите, в каком виде фтор поступает в организм. К чему может привести избыток фтора в организме человека? *Ответ:* 1,81 мг.
6. Смесь бромидов натрия и калия применяется в медицине при расстройствах нервной системы. Вычислить количество ионов брома, поступающих в организм при приеме десертной ложки (10 мл) раствора, содержащего в 1 л по 30 г указанных солей. *Ответ:* $5,43 \cdot 10^{-3}$ моль.
7. В начале XX в. появился раствор Люголя, содержащий в 17 мл воды 1 г йода и 2 г йодида калия. Этим раствором смазывают слизистую оболочку горла и полости рта при воспалениях (ангине, стоматите и др.). Рассчитайте массовые доли йода и йодида калия в растворе Люголя. *Ответ:* 0,05; 0,1.

Тема 2.1.2. Общая характеристика
элементов VI группы ПСЭ.
Общая характеристика халькогенов

После изучения темы 2.1.2 студенты должны

знать: строение атомов халькогенов, способы получения и химические свойства простых веществ и соединений элементов VI-A группы, виды аллотропных модификаций кислорода и серы, их свойства, биологическую роль, применение соединений элементов VI-A группы в медицине;

уметь: составлять уравнения химических реакций, характеризующих получение и свойства простых веществ и соединений кислорода и серы, описывать кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства веществ, исходя из состава и строения их молекул, решать задачи, основанные на знании свойств веществ.

§ 30. Общая характеристика халькогенов.

Кислород. Аллотропия кислорода.

Физические и химические свойства кислорода

В главную подгруппу VI-A группы входят элементы — кислород O, сера S, селен Se, теллур Te, полоний Po. Общее название этих элементов — халькогены («рождающие руды»).

Сходство химических свойств халькогенов объясняется одинаковым строением внешнего энергетического уровня атомов $...ns^2np^4$. Все халькогены относятся к семейству *p*-элементов, все, кроме полония, — неметаллы. Наличие двух неспаренных электронов обуславливает типичную для всех халькогенов валентность, равную II. Валентность кислорода не может быть больше II, так как у него нет свободных орбиталей, близких по энергии к $2p$ -орбитали. Сера и все остальные элементы этой группы имеют свободные *d*-орбитали на внешнем уровне и в возбужденных состояниях проявляют валентности, равные IV и VI.

В табл. 34 приведены физико-химические свойства халькогенов.

Таблица 34

Физико-химические характеристики элементов VI-A группы

Характеристики	O	S	Se	Te	Po
Строение внешнего энергетического уровня	$2s^22p^4$	$3s^23p^4$	$4s^24p^4$	$5s^25p^4$	$6s^26p^4$
Энергия ионизации, кДж/моль	1313,9	999,6	940,9	869,2	812
Сродство атомов к электрону, кДж/моль	141	200,4	195,0	190,2	183
Относительная электроотрицательность (по Полингу)	3,44	2,58	2,55	2,1	2,0
Радиус атома, нм	0,074	0,103	0,116	0,143	0,167
Радиус иона, нм	0,126	0,170	0,184	0,207	—
Степени окисления	-1, -2, +2	-2, +4, +6	-2, +4, +6	-2, +4, +6	—
Содержание в земной коре, ω%	49,2	0,047	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	следы
Содержание в организме человека, ω%	62	0,16	10^{-6}	—	—

Из таблицы видно, что с увеличением атомного номера элемента в группе закономерно возрастает атомный радиус, уменьшается энергия ионизации и электроотрицательность, усиливаются металлические свойства элементов.

Высшие степени окисления сера, селен и теллур проявляют с кислородом, хлором и фтором.

Это интересно: с увеличением атомного радиуса резко падает распространенность элементов в природе. И хотя кислород является самым распространенным элементом в природе (47% по массе), как индивидуальное вещество он был открыт лишь во второй половине XVIII в. Зато сера была известна за 5 тысячелетий до н. э.

Элементы VI-A группы образуют простые вещества (табл. 35).

Таблица 35

Халькогены — простые вещества

Элемент	O	S	Se	Te
Аллотропные формы	Кислород, озон	Ромбическая сера (α -S ₈), моноклинная сера (β -S ₈)	Гексагональный селен (β -Se)	Гексагональный теллур (γ -Te)
Состав молекул	O ₂ , O ₃	S ₈	Se _∞	Te _∞
Агрегатное состояние (обычные условия)	газы	Кристаллическое, хрупкое вещество	Кристаллическое вещество с металлическим блеском	Металлоподобное кристаллическое вещество
Цвет	O ₂ — б/ц, O ₃ — светло-голубой	желтый	серый	Серебристо-белый
Запах	O ₂ — нет, O ₃ — резкий, своеобразный	нет	нет	нет
Кристаллическая решетка	нет	Молекулярная ромбическая	Цепная молекулярная гексагональная	Цепная молекулярная гексагональная

Окончание табл. 35

Элемент	O	S	Se	Te
Электрическая проводимость	диэлектрик	диэлектрик	Полупроводник	Полупроводник
Плотность, г/см ³	1,1 (ж)	2,07	4,8	6,34
Температура плавления, °С	-218,2 (O ₂)	113	217	449,7
Температура кипения, °С	-182,8 (O ₂)	444,8	685,1	990,0

В соединениях с водородом халькогены проявляют валентность, равную II, степень окисления -2 и образуют халькогеноводороды (H₂Э):

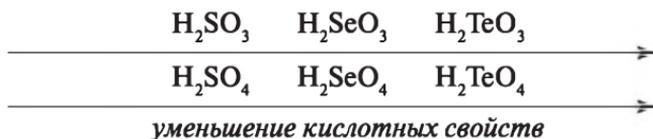


При обычных условиях H₂O — жидкость, остальные халькогеноводороды — бесцветные газы с неприятным запахом, ядовиты, являются сильными восстановителями; при растворении их в воде образуются кислоты, сила которых увеличивается в ряду H₂S — H₂Se — H₂Te из-за уменьшения энергии связи H—Э (H₂O — амфолит).

Сера, селен и теллур образуют кислотные оксиды общей формулы ЭO₂ и ЭO₃, которым соответствуют кислоты H₂ЭO₃ и H₂ЭO₄:

Элемент	S	Se	Te
Степень окисления	+ 4	+ 4	+ 4
Оксид	SO ₂ Кислотный (газ)	SeO ₂ Кислотный (тв.)	TeO ₂ Кислотный (тв.)
Гидроксид	H ₂ SO ₃ Слабая кислота сернистая	H ₂ SeO ₃ Слабая кислота селенистая	H ₂ TeO ₃ Слабая кислота теллуристая
Степень окисления	+ 6	+ 6	+ 6
Оксид	SO ₃ (ж.) кислотный	SeO ₃ кислотный	TeO ₃ кислотный
Гидроксид	H ₂ SO ₄ Сильная кислота серная	H ₂ SeO ₄ Сильная кислота селеновая	H ₂ TeO ₄ Слабая кислота теллуrowая

Изменение свойств в ряду кислородсодержащих кислот можно выразить следующей схемой:



В ОВР $\text{H}_2\text{ЭO}_4$ являются окислителями, $\text{H}_2\text{ЭO}_3$ проявляют окислительно-восстановительную двойственность.

Важная закономерность: с ростом степени окисления возрастают и кислотные, и окислительные свойства оксидов, а также соответствующих им кислот.

Проведем сравнение элементов VI и VII групп главных подгрупп.

1. Халькогены (кроме кислорода) обладают менее выраженными неметаллическими свойствами в сравнении с галогенами.

2. Оксиды и кислоты халькогенов более устойчивы.

3. Молекулы халькогеноводородов, за исключением воды, менее полярны и прочны, чем галогеноводороды.

4. Различия в свойствах элементов VI-A группы выражены сильнее, чем в подгруппе галогенов.

Вопросы и задания

1. Объясните с точки зрения строения атомов, почему у кислорода степени окисления и валентные возможности отличаются от таковых у других халькогенов.
2. Д. И. Менделеев, работая над периодической таблицей, расположил элементы по возрастанию атомных масс. Однако атомная масса йода меньше атомной массы теллура, и теллур должен был бы попасть в VII-A группу. Как с современной точки зрения объяснить, почему эти элементы были определены в соответствующие группы правильно?
3. Сравните свойства селена и брома, найдите сходства и различия, объясните их.

4. Определите степени окисления элементов в молекулах следующих веществ: H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_2SeO_3 , OF_2 , H_2Te , H_2O_2 . В каких из этих соединений халькогены имеют низшую, высшую, промежуточную степени окисления?
5. В основном или возбужденном состоянии находятся атомы халькогенов в молекулах следующих веществ: SO_2 , SO_3 , H_2SeO_4 , TeO_2 ? Напишите электронные формулы этих веществ.
6. Приведите уравнения ступенчатой диссоциации сероводорода и серной кислоты.
7. Подготовьте реферат о биологической роли кислорода, серы или селена.

§ 31. Кислород. Аллотропия кислорода. Получение кислорода. Свойства кислорода

Состояние атома с двумя неспаренными электронами считается двухвалентным. И действительно, почти во всех своих соединениях кислород двухвалентен, за исключением озона и супероксидов. Кислород имеет высокую электроотрицательность, которая уступает только электроотрицательности (ЭО) фтора.

Элемент кислород образует два простых вещества — кислород (дикислород) O_2 и озон (трикислород) O_3 . В природе озон существует в верхних слоях атмосферы, образуя тонкий озоновый слой, который защищает Землю и всех нас от губительного ультрафиолетового излучения Солнца.

В виде простого вещества кислород входит в состав атмосферного воздуха, где его объемное содержание составляет $\approx 21\%$. В связанном виде кислород находится в составе воды, минералов, многих органических веществ. Кислород — это необходимый органогенный элемент, он составляет 50–85% массы тканей растений и животных.



Большинство компонентов организма — кислородсодержащие вещества. Естественное пополнение его происходит за счет фотосинтеза растениями, фитопланктоном океана и

за счет разложения воды в верхних слоях атмосферы. Процессы дыхания и горения идут с его участием. Без поступления кислорода процессы жизнедеятельности прекращаются за считанные минуты. Организм взрослого человека в состоянии покоя потребляет 264 мл кислорода в минуту, около 300 л в сутки, при физической работе – в 10–15 раз больше.

Электронная формула атома кислорода: $1s^2 2s^2 2p^4$.

Возможные степени окисления:

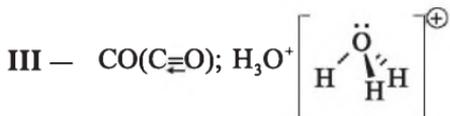
–2 (H_2O , HNO_3 , H_2SO_4 , KOH , большинство соединений);

–1 (H_2O_2 , Na_2O_2 , BaO_2 , перекисные соединения);

+2 (OF_2 фторид кислорода); +4 ($O^{+4}O_2$ (O_3) озон).

Валентность:

II – в подавляющем большинстве соединений;



Молекула O_2 парамагнитна благодаря наличию двух неспаренных электронов ($\uparrow O-O\uparrow$), имеет структуру би-радикала; устойчива, ее энергия диссоциации составляет 494 кДж/моль. Кислород образует соединения со всеми элементами, за исключением He, Ne, Ar.

Таблица 36

Получение кислорода

Промышленные способы	Лабораторные способы
1) Фракционной дистилляцией жидкого воздуха, при этом жидкий азот, имеющий более низкую температуру кипения ($t_{\text{кип}} = -196^\circ C$), испаряется, а в жидкой фракции остается чистый кислород ($t_{\text{кип.}} = -183^\circ C$); 2) электролизом воды (или растворов щелочей): $2H_2O = 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$ (кислород образуется на аноде)	В лаборатории кислород получают при термическом разложении некоторых веществ (солей, оксидов, пероксидов): $2KMnO_4 \xrightarrow{t} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$ $2KClO_3 \xrightarrow{t} 2KCl + 3O_2\uparrow$ (кат.) $2KNO_3 \xrightarrow{t} 2KNO_2 + O_2\uparrow$ $2Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{t} 2CuO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$ $4K_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t} 4K_2CrO_4 + 2Cr_2O_3 + 3O_2\uparrow$ $2HgO \xrightarrow{t} 2Hg + O_2\uparrow$ $2H_2O_2 \xrightarrow{t} 2H_2O + O_2\uparrow$ $2Na_2O_2 + 2CO_2 \xrightarrow{t} 2Na_2CO_3 + O_2\uparrow$

Физические и химические свойства кислорода

Кислород — газ без цвета, вкуса и запаха, тяжелее воздуха, малорастворим в воде (в 100 л воды при 20 °С растворяется 3 л O₂), жидкий кислород ($t_{\text{кип.}} = -183$ °С) голубого цвета.

Кислород O₂ — одно из самых химически активных веществ (табл. 37). Он действует как окислитель со всеми элементами кроме фтора. Однако при обычных условиях химическая активность кислорода невелика. Это связано с высокой энергией связи в молекуле кислорода. Это очень важно для существования жизни, так как все органические вещества, в том числе и те, которые входят в состав живых организмов, способны окисляться до углекислого газа и воды. Если бы эти реакции протекали самопроизвольно при обычных условиях, то жизнь в атмосфере кислорода была бы невозможна. Реакции в живых организмах с участием кислорода протекают обычно в присутствии ферментов.

Таблица 37

Химические свойства кислорода

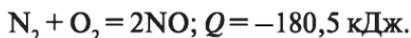
Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
Металлы	$2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$ $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ — железная окалина $2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$ $\text{K} + \text{O}_2 = \text{KO}_2$	Кислород окисляет все металлы, кроме Au и Pt. Щелочные металлы окисляются до пероксидов (кроме Li) и супероксидов
Неметаллы	$\text{S} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{SO}_2$ $4\text{P} + 5\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{P}_2\text{O}_5$ $\text{C} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{CO}_2$ $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{N}_2 + \text{O}_2 \xrightleftharpoons{\text{электр. дуга}} 2\text{NO} - \text{Q}$	Непосредственно не реагирует с галогенами и благородными газами
Сложные неорганические вещества	$2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{N}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 4\text{NO} \uparrow + 6\text{H}_2\text{O} (\text{кат.})$ $2\text{PH}_3 + 4\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2 \uparrow$	Обычно образуются оксиды соответствующих элементов

Окончание табл. 37

Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
Оксиды и гидроксиды	$2\text{CO} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{CO}_2$ $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ, \text{V}_2\text{O}_5} 2\text{SO}_3$ $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ $4\text{FeO} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ $4\text{Cr}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Cr}(\text{OH})_3$	Окисление оксидов и гидроксидов до более высокой степени окисления
Органические вещества	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_4 \xrightarrow{[\text{O}]} \text{CH}_3\text{OH}$	Кроме реакций полного окисления (горения) возможно неполное окисление. Окисление углеводов, жиров, белков служит источником энергии для живых организмов

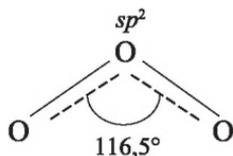
В большинстве случаев реакции с участием кислорода протекают с выделением теплоты и света. Такие реакции называются горением. Температура, необходимая для процесса горения, поддерживается выделяющейся при реакции теплотой. При взаимодействии кислорода с простыми веществами образуются оксиды. При сгорании щелочных металлов (кроме лития) образуются пероксиды (Na_2O_2) и супероксиды (KO_2) щелочных металлов.

Очень редко реакции окисления могут сопровождаться поглощением теплоты. К таким эндотермическим реакциям относится окисление азота. Реакция протекает при температуре, близкой к 3000°C :



Озон

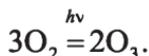
O_3 (O^{+4}O_2) — газ синего цвета с резким раздражающим запахом, токсичен. Жидкий озон — вещество темно-синего, почти черного цвета. Растворимость озона в воде значительно больше, чем кислорода: 100 объемов воды при 0°C растворяют 49 объемов озона.



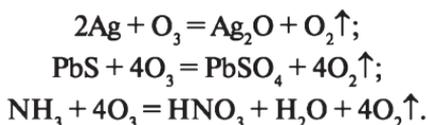
Озон сильно эндотермичен ($\Delta H = +142,3 \text{ кДж/моль}$), поэтому очень реакционноспособен. По окислительным свойствам уступает только фтору. Непосредственно не

реагирует только с благородными газами, платиной и золотом.

В лаборатории и промышленности озон получают в приборах — озонаторах, пропуская электрический разряд через чистый сухой кислород:

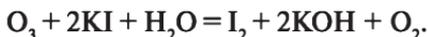


Озон проявляет более сильные окислительные свойства, чем кислород. Он непосредственно взаимодействует с галогенами, окисляя их до высших оксидов (например, хлор до Cl_2O_7). Озон окисляет все металлы (кроме золота, платины и иридия), соединения неметаллов окисляет до высших степеней окисления:



Озон, в отличие от кислорода, на холоду окисляет многие органические вещества: резина становится хрупкой, эфир, спирт, смоченная скипидаром вата при действии озонированного воздуха воспламеняются.

Для качественного и количественного определения озона можно использовать реакцию его взаимодействия с раствором йодида калия:



Если бумажку, смоченную раствором крахмала и KI , поместить в воздух, содержащий примесь озона, бумажка сразу же посинеет.

В естественных условиях озон образуется из атмосферного кислорода при грозовых разрядах, а на высоте 10–30 км — под действием ультрафиолетовых солнечных лучей.



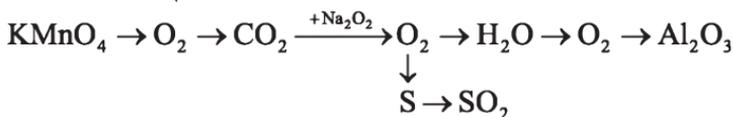
Ничтожные количества озона, содержащиеся в атмосферном воздухе, достаточны для инициирования пероксидного окисления непредельных жирных кислот, входящих в биомембраны. Экспериментально установлено, что предельно допустимый уровень содержания озона 120 мкг/м^3 представляет для

окружающей среды большую угрозу, чем предельно допустимая радиация. ПДК в атм. воздухе 1 мг/м^3 (БЭС. Химия. 1998. С. 397). Установлено, что поражение легких, органов зрения, ускоренное старение организма и ряд других патологий, вызываемых озоном, связаны с инициированием цепных свободно-радикальных реакций. Витамины E, P, C и другие природные антиоксиданты защищают организм от действия озона, перехватывая свободные радикалы, обрывая кинетические цепи.

В воздухе, содержащем примесь озона, гибнут патогенные микроорганизмы, поэтому озонированный при помощи тихих электрических разрядов воздух используется для дезинфекции и дезодорирования медицинских (хирургических) помещений и обеззараживания питьевой воды (что более экологично, чем хлорирование).

Вопросы и задания

1. Какие из предложенных веществ можно использовать для получения кислорода: HgO , Fe_2O_3 , KMnO_4 , NaNO_3 , BaCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, KClO_3 , H_2O , NaOH , Na_2SO_4 ? Составьте уравнения соответствующих реакций.
2. Осуществите превращения, определите типы реакций, назовите вещества:



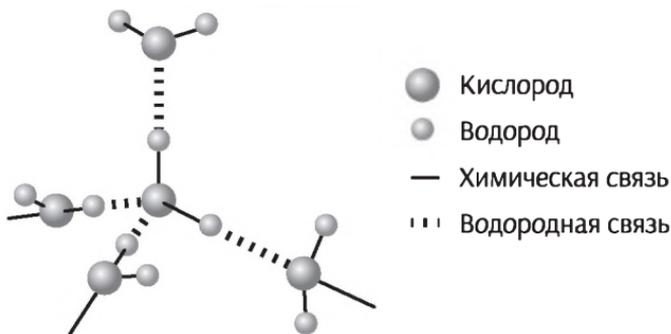
3. Какой объем смеси озона с кислородом, плотность которой по водороду равна 20, потребуется для сжигания 5 л водорода? Объемы всех газов измеряются при одинаковых условиях. *Ответ:* 2 л.
4. Три сосуда заполнены соответственно кислородом, водородом и азотом. Предложите способ распознавания этих газов.
5. Определите количество йода, которое образуется при пропускании 240 г озона через водный раствор йодида калия. Какой объем кислорода при этом выделится? *Ответ:* 1270 г, 112 л.

§ 32. Соединения кислорода с водородом. Вода, пероксид водорода

Вода, пероксид водорода

Важнейшим водородным соединением кислорода является вода. Академик А. П. Карпинский назвал воду «самым драгоценным ископаемым». При обычных условиях вода — прозрачная жидкость без вкуса и запаха. Плотность воды максимальна при 4 °С. При 100 °С вода переходит в газообразное состояние, при 0 °С — в твердое состояние (лед) при невысоких давлениях.

 Воду нельзя отнести ни к одному из классов соединений. С одной стороны, воду можно рассматривать как гидрид кислорода, но она имеет очень мало общего с водородными соединениями неметаллов. С другой стороны, воду можно рассматривать как оксид водорода, но ее свойства сильно отличаются от этого класса соединений.



Молекула воды имеет угловую форму, кислород находится в состоянии sp^3 -гибридизации. В молекуле воды две sp^3 -гибридные орбитали атома кислорода участвуют в образовании двух связей О—Н. На двух других sp^3 -гибридных орбиталях расположены две несвязывающие электронные пары. Валентный угол воды составляет 104,5°.

Наличие неподеленных пар электронов у атома кислорода и смещение общих пар электронов от атомов водорода к атому кислорода обуславливают образование водородных

связей между кислородом одной молекулы воды и водородом другой молекулы воды. Каждая молекула воды способна образовывать четыре водородные связи с соседними молекулами воды.

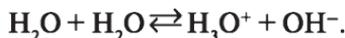
? Почему все свойства воды аномальны?

Вода имеет комплекс аномальных свойств, которые отличают ее от всех других веществ: при охлаждении она расширяется, поэтому лед плавает по поверхности воды, надежно защищая водоемы от полного промерзания; у воды наиболее высокая температура кипения среди веществ с низкими молекулярными массами; вода отличается высокой удельной теплоемкостью; благодаря высокой диэлектрической проницаемости и способности образовывать водородные связи вода является универсальным растворителем (см. § 15).

Можно выделить следующие функции воды, основанные на ее свойствах:

- термостатирование организма;
- растворение солей, кислот, оснований, диссоциация их на ионы, что обуславливает высокие скорости протекания биохимических реакций, быструю миграцию ионов и передачу нервных импульсов;
- формирование определенных структур водных ассоциатов в самой воде и у молекул биополимеров в водных растворах;
- транспортные функции и возникновение жидкокристаллического состояния у биосубстратов.

Молекулы воды реагируют между собой с переносом протона. Это явление называется автопротолизом воды:



Этим объясняется наличие у воды небольшой электрической проводимости.

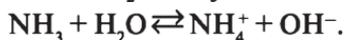
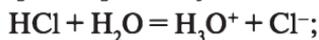
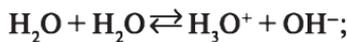
Вода обладает высокой реакционной способностью. Она реагирует со многими простыми и сложными веществами.

Химические свойства воды

Реагент	Уравнения реакций	Примечания
<i>Окислительные свойства</i>		
Металлы	$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$	При обычных условиях
	$2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\uparrow$	При высокой температуре
Неметаллы	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HClO}$	При обычных условиях
	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$	При высокой температуре
Гидриды металлов	$\text{NaN} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$ $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\uparrow$	Восстановителем является водород
<i>Восстановительные свойства</i>		
Галогены	$2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{OF}_2 + 2\text{HF}$ $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCl} + \text{O}_2$	Реакция со F_2 идет при обычных условиях, с Cl_2 — при $\uparrow t^\circ$
<i>Реакции гидратации</i>		
Оксиды	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$	Приводит к образованию растворимых гидроксидов
Органические вещества	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Hg}^{2+}} \text{CH}_3\text{COH}$	Гидратации обычно подвергаются вещества с кратными связями
<i>Гидролиз</i>		
Солей	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$ $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$	Гидролизу не подвергаются соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием
Силицидов, фосфидов	$\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{SiH}_4\uparrow$ $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{PH}_3\uparrow$	Гидролизу подвергаются и другие бинарные соединения: карбиды, нитриды и др.
Органических веществ	$\text{CH}_3\text{—CO—O—CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH}$ Белки \rightarrow полипептиды \rightarrow \rightarrow пептиды \rightarrow аминокислоты	Гидролиз белков, жиров, углеводов — обязательный этап переваривания пищи в желудочно-кишечном тракте

Таким образом, вода, как химический реагент, обладает следующими свойствами.

1. Кислотно-основные свойства, вода — амфолит:



Вода участвует в реакциях гидратации, гидролиза.

2. Окислительно-восстановительные свойства, причем ОВР возможны при взаимодействии воды только с очень активными восстановителями и очень активными окислителями, так как водород и кислород в молекуле воды находятся в устойчивых степенях окисления +1 и –2 соответственно.

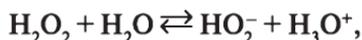
Также вода обладает *комплексобразующими свойствами*, H_2O : — активный монодентатный лиганд, образует комплексы с ионом водорода — H_3O^+ ; с катионами металлов в водных растворах — $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Катионы щелочных металлов находятся в водных растворах не в виде аквакомплексов, а в виде гидратированных ионов.

Пероксид водорода

Кислород с водородом образуют еще одно соединение — **пероксид водорода** H_2O_2 . Это бесцветная, сиропообразная жидкость, более плотная, чем вода ($\rho = 1,465 \text{ г/см}^3$), $t_{\text{кип.}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$. Неограниченно смешивается с водой.

 Молекула имеет форму полураскрытой книги, где атомы кислорода находятся на корешке, а атомы водорода — на страницах. В молекуле пероксида водорода связи между атомами Н и О полярные, между атомами О ковалентная неполярная связь. В силу несимметричного распределения связей Н–О в пространстве молекула H_2O_2 полярна.

Пероксид водорода проявляет слабо выраженные кислотные свойства. Уравнение реакции диссоциации можно выразить уравнением:

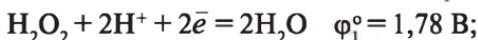


константа ионизации $K_a = 1,5 \cdot 10^{-12}$.

Безводный пероксид водорода может разлагаться со взрывом на кислород и воду в присутствии катализаторов и на солнечном свете:



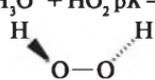
В этом случае происходит распад молекулы по типу диспропорционирования. Окислительные свойства пероксида выражены сильнее, чем восстановительные ($\varphi_1^\circ > \varphi_2^\circ$):



В табл. 39 и 40 представлены физические и химические свойства пероксида водорода.

Таблица 39

Особенности строения пероксида водорода и его свойства

Особенности строения	Обусловленные этими особенностями свойства
Развитая система водородных связей	Высокие вязкость и температура кипения. Хорошая растворимость в воде. Из растворов выделяются в виде неустойчивых кристаллогидратов $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Промежуточная степень окисления атома «О», равная -1	Окислительно-восстановительная двойственность: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O} \quad E^0 = +1,77 \text{ В}$ $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{O}_2 \quad E^0 = +0,68 \text{ В}$ Окислительные свойства сильнее восстановительных
Большие полярность и электрический момент диполя вследствие нелинейности молекулы: две связи О-Н расположены не симметрично, а в двух плоскостях под углом 120°	Хороший ионизирующий растворитель, но применение его в этом качестве ограничено из-за неустойчивости. В водных растворах пероксид проявляет слабые кислотные свойства: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^- \quad pK = 11,65.$  Ионизация по второй ступени практически не протекает
Наличие неподеленных электронных пар на атоме кислорода	H_2O_2 за счет донорно-акцепторного взаимодействия может выступать в качестве нейтрального лиганда в составе комплексов, например $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{O}_2)]^{3+}$

Кислород в молекуле H_2O_2 находится в промежуточной степени окисления -1 и способен отдавать электроны легче, чем кислород со степенью окисления -2 . Поэтому пероксид водорода проявляет окислительно-восстановительную двойственность: действует как сильный окислитель в кислой и щелочной средах, но окисляется под действием сильных окислителей.

Таблица 40

Химические свойства пероксида водорода

Реагенты	Уравнения реакций	Примечание
Восстано- вители	$2\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$ $= \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $4\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI} = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $4\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbS} = \text{PbSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$ $= \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ $4\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} = 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	H_2O_2 проявляет сильные окислительные свойства, особенно в кислой среде: $\varphi^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ В}$. Концентрированные водные растворы H_2O_2 окисляют органические вещества до CO_2 и H_2O
Окисли- тели	$5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 =$ $= 5\text{O}_2\uparrow + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ $3\text{H}_2\text{O}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 =$ $= 3\text{O}_2\uparrow + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ $3\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KClO}_3 = 3\text{O}_2\uparrow + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$	Восстановительные свойства H_2O_2 слабее окислительных: $\varphi^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ В}$, поэтому H_2O_2 взаимодействует только с сильными окислителями
Диспро- порциони- рование	$2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$ Разложение идет при освещении, нагревании, в присутствии катализаторов	Растворы H_2O_2 хранят обычно в темной посуде и на холоде

Практическое применение пероксида водорода основано на его окислительных свойствах.



Пчелиный мед применяли ранее при перевязке ран. Анти-микробное действие меда объясняется присутствием в нем небольшого количества пероксида водорода H_2O_2 . Он появляется в результате активности фермента, продуцируемого бактериями, поселяющимися в меде.

В медицине применяется 3%-й раствор H_2O_2 как дезинфицирующее и кровоостанавливающее средство для промывания ран, полоскания. Раствор пероксида водорода неустойчив, он быстро разлагается при контакте с окислителями, восстановителями, на свету. Его концентрация при хранении постоянно изменяется за счет диспропорционирования. Удобной для хранения формой является гидроперит — таблетки, содержащие соединение пероксида водорода с мочевиной $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. Для приготовления раствора пероксида водорода таблетку гидроперита растворяют в воде.

Пероксид водорода применяется как отбеливатель текстиля, бумаги, кож, жиров, минеральных масел, окислитель ракетного топлива, реагент в органическом синтезе, при осветлении старых картин. В промышленности используют обычно взрывобезопасный 30%-й раствор H_2O_2 .

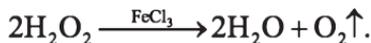
Мини-тренажер

✓ 1. Как отличить воду от растворов пероксида водорода, хлороводорода и гидроксида калия? Составьте уравнения соответствующих реакций.

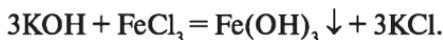
Решение.

1. Сначала добавим к пробам всех растворов раствор хлорида железа(III).

В пробирке с раствором пероксида водорода выделяется кислород:

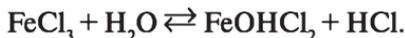


В пробирке с раствором гидроксида калия выпадает бурый осадок:



В пробирке с раствором хлороводорода реакция не протекает, признаков реакции нет.

В пробирке с водой видимых изменений нет, так как протекает обратимая реакция гидролиза:



2. В пробирки с водой и раствором хлороводорода добавим раствор карбоната натрия. В пробирке с раствором хлороводорода выделяется газ:



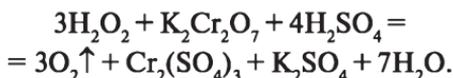
3. Результаты исследования удобно представить в таблице:

	H_2O_2	HCl	KOH	H_2O
FeCl_3	+ ↑ (выделяется газ)	—	+ ↓ (выпадает осадок)	—
Na_2CO_3		+ ↑ (выделяется газ)		—

✓ 2. В результате реакции 1 г пергидроля с раствором дихромата калия в присутствии серной кислоты выделилось 223,7 мл газообразного вещества при 27 °С и 752 мм рт. ст. Вычислите массовую долю H_2O_2 в исходном растворе.

Решение.

1. Составим уравнение происходящей реакции:



2. Рассчитаем количество вещества кислорода, используя уравнение Менделеева — Клапейрона, так как объем газа дан не при нормальных условиях. В этом уравнении R (газовая постоянная) равна 62,4 и выражается в л · мм рт. ст./моль · К, так как давление по условию задачи взято в мм рт. ст.

$$\begin{aligned} pV = nRT; \\ n = \frac{pV}{RT}; \quad n(\text{O}_2) = \frac{752 \cdot 223,7 \cdot 10^{-3}}{62,4 \cdot 300} = 8,986 \cdot 10^{-3} \text{ моль}. \end{aligned}$$

3. Найдем количество вещества пероксида водорода по уравнению реакции:

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = n(\text{O}_2) = 8,986 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

4. Рассчитаем массу пероксида водорода:

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{O}_2) &= n(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot M(\text{H}_2\text{O}_2); \\ m(\text{H}_2\text{O}_2) &= 8,986 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 34 \text{ г/моль} = 0,3055 \text{ г}. \end{aligned}$$

5. Рассчитаем массовую долю пероксида водорода в пергидроле:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2)}{m(\text{р-ра})} \cdot 100\%;$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{0,3055 \text{ г}}{1 \text{ г}} \cdot 100\% = 30,55\%.$$

Ответ: 30,55%.

Вопросы и задания

1. Объясните:

а) почему у воды аномально высокие значения температуры кипения и плавления;

б) почему вещества с ионной и ковалентной полярной связью хорошо растворимы в воде, а соединения с ковалентной неполярной или слабополярной связью плохо растворимы в воде.

2. С какими из перечисленных ниже веществ будет взаимодействовать вода: калий, сера, магний, кислород, хлор, азот, медь, алюминий, оксид железа(III), оксид меди(II), оксид кальция, углекислый газ, сернистый газ, оксид углерода (II), соляная кислота, карбонат натрия, сульфат калия? Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения, назовите продукты реакций.

3. Чем можно объяснить ассоциацию молекул воды?

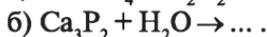
4. Растворы пероксида водорода разлагаются и теряют лечебные свойства при нагревании и на свету, поэтому хранить растворы H_2O_2 надо в склянках из темного стекла и в прохладном месте. Определите объем кислорода (н. у.) и количество теплоты, которые выделились при разложении 30%-го пероксида водорода объемом 500 мл ($\rho = 1,135 \text{ г/см}^3$). Теплота разложения H_2O_2 при 298 К, $Q = +98,0 \text{ кДж/моль}$.

Ответ: 56,08 л; 490 кДж.

5. Пероксид водорода как лекарственное средство чаще всего используют в виде 3%-го водного раствора, который продается в аптеке, также в медицине применяется

концентрированный 30%-й раствор H_2O_2 (пергидроль). Какой объем воды надо добавить к 5 мл 30%-го раствора H_2O_2 , чтобы получить 3%-й раствор? (Плотности растворов считать равными плотности воды). *Ответ:* 45 мл.

6. Допишите уравнения реакций, расставьте коэффициенты:



7. Почему при огромных запасах воды на планете ученые предупреждают о наступающем водном голоде, ожидающем человечество? В чем заключаются проблемы охраны водных ресурсов? Материалы для ответа подготовьте в виде презентации.

§ 33. Сера. Получение, физические и химические свойства. Сероводород, сульфиды

Сера относится к весьма распространенным химическим элементам (кларк $4,7 \cdot 10^{-2}\%$) и стала известна человечеству за пять тысячелетий до н. э. Еще в Древнем Египте из нее готовили краски, применяли для лечения кожных заболеваний, для дезинфекции. В природе сера встречается как в самородном состоянии, так и в виде сернистых соединений — сульфидов, полисульфидов, сульфатов: свинцовый блеск PbS , цинковая обманка ZnS , медный блеск, CuS , железный колчедан (пирит) FeS_2 , имеют большое распространение также сульфаты, например гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др. Вода морей и океанов содержит сульфаты натрия, магния, кальция.

Физические свойства серы

Сера существует в виде трех аллотропных модификаций: ромбическая (α -сера), моноклинная (β -сера) и пластическая. Сера ромбическая наиболее устойчива. Она представляет собой хрупкое кристаллическое вещество желтого цвета, легкоплавкое ($t_{\text{пл.}} = 119^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 445^\circ\text{C}$). Сера не смачивается водой и не растворяется в ней и других полярных растворителях.

телях, но хорошо растворяется в неполярных: сероуглероде CS_2 , бензоле, ацетоне. При нагревании выше $96^\circ C$ ромбическая сера переходит в моноклинную. $S_{\text{ромб.}}$ и $S_{\text{монокл.}}$ имеют молекулярную кристаллическую решетку, в узлах которой находятся циклические коронобразные молекулы S_8 . Отличаются α -сера и β -сера взаимным расположением молекул S_8 в кристаллической решетке. Если расплавленную серу, доведенную до кипения, вылить в холодную воду, то образуется пластическая сера, представляющая собой резиноподобную массу (пластическая сера — это полимер). Сера — плохой проводник тепла и электричества.

Таблица 41

Получение серы

Промышленные способы	Лабораторные способы
1) серу выплавляют из горных пород, содержащих самородную серу; 2) получают при восстановлении сернистого газа углеродом: $SO_2 + C = S\downarrow + CO_2\uparrow$ (SO_2 — побочный продукт при выплавке металлов из сернистых руд; источник сероводорода для производства серы — коксовые, природные газы, газы крекинга нефти)	1) при неполном окислении сероводорода: $2H_2S + O_2 = 2S\downarrow + 2H_2O;$ 2) при взаимодействии сероводорода с сернистым газом: $2H_2S + SO_2 = 3S\downarrow + 2H_2O$

Химические свойства серы

Сера расположена в ПСЭ в 3-м периоде, в VI-A группе.

Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Появление $3d$ -подуровня у атомов серы в сравнении с атомами кислорода приводит к:

а) увеличению валентных возможностей и положительных степеней окисления серы за счет ее перехода в возбужденное состояние:

Электронная формула внешнего уровня	Валентность	Примеры
$\dots 3s^2 3p^4$	II	H_2S, SO
$\dots 3s^2 3p^3 3d^1$	IV	$SO_2, H_2SO_3, SOCl_2, SF_4$
$\dots 3s^1 3p^3 3d^2$	VI	$SF_6, SO_3, SO_2Cl_2, H_2SO_4,$

б) увеличению числа типов гибридизации — sp^3, sp^3d^2 ;

в) дополнительному π -взаимодействию, упрочнению связи между атомами серы и образованию гомоцепных производных (S_8 , полисульфаны, полисульфиды).

Сера — типичный неметалл, взаимодействуя с простыми и сложными веществами, она проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства. При обычных условиях химическая активность серы невелика, при нагревании она становится весьма активной: соединяется почти со всеми элементами, за исключением N_2 , I_2 , Au, Pt и инертных газов (табл. 42).

Конфигурация внешних электронов атома серы $3s^23p^4$. В соединениях сера наиболее часто проявляет степени окисления -2 , $+4$, $+6$.

Таблица 42

Химические свойства серы

Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
<i>Окислительные свойства</i>		
Металлы	$S + Fe = FeS$ $S + Cu = CuS$ $S + Hg = HgS$	Взаимодействие со ртутью происходит при комнатной температуре, используется для сбора пролитой ртути
Неметаллы	$S + H_2 \rightleftharpoons H_2S$ $2S + C = CS_2$	Сера соединяется почти со всеми неметаллами
<i>Восстановительные свойства</i>		
Неметаллы Все галогены	$S + O_2 = SO_2$ $S + Cl_2 = SCl_2$ (или S_2Cl_2) $S + 3F_2 = SF_6$	На воздухе и в кислороде горит голубым пламенем
Кислоты-окислители	$S + 6HNO_{3(конц.)} = H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$ $S + 2H_2SO_{4(конц.)} = 3SO_2 + 2H_2O$ (это реакция конпропорционирования)	S^0 — восстановитель, S^{+6} — окислитель
<i>Диспропорционирование</i>		
Щелочи	$S + 6KOH = 2K_2S + K_2SO_3 + 3H_2O$	Реакция протекает при высокой температуре

Сера с водой и разбавленными кислотами при обычных условиях не реагирует.

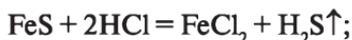
Сероводород и сульфиды

Важнейшим летучим водородным соединением серы является **сероводород**. Это бесцветный газ тяжелее воздуха, с резким запахом (запах тухлых яиц), малорастворим в воде (в 1 л воды — 2,5 л H_2S при 20 °С), очень токсичен.

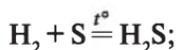
Химическое строение сероводорода аналогично строению молекулы воды. Молекула имеет угловую форму (угол равен 92°), степень гибридизации и полярность намного ниже, чем у воды, поэтому водородные связи в сероводороде практически отсутствуют в любом агрегатном состоянии.

Получить сероводород возможно:

1) взаимодействием сульфидов металлов с разбавленной серной или соляной кислотами (нельзя использовать концентрированную серную и азотные кислоты, так как они являются окислителями):



2) синтезом из простых веществ (практического значения реакция не имеет):



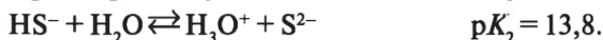
3) взаимодействием активных металлов с концентрированной серной кислотой:



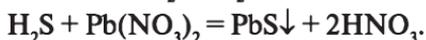
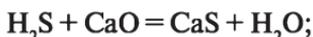
В природе сероводород образуется при гниении белковых веществ, содержится в воде некоторых минеральных источников, входит в состав вулканических газов.

Сероводород — это сильный нейротоксичный яд, т. к., связывая атомы меди в цитохромоксидазе, блокирует перенос электронов с цитохромов дыхательной цепи на кислород. Кроме этого, сероводород связывает железо в составе гемоглобина, блокируя его функцию как переносчика кислорода. При содержании в воздухе $6 \cdot 10^{-3}$ мг/м³ сероводорода возникают головная боль, боль в глазах, а при содержании 1 мг/л — судороги, потеря сознания и паралич дыхания. Смертельная концентрация сероводорода в воздухе — 1,2 мг/л.

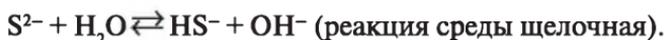
В воде ионизация сероводорода $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}^-$ приводит к образованию слабой сероводородной кислоты:



Сероводород и его водный раствор проявляет свойства, общие для класса кислот:



Сероводородная кислота образует два типа солей: **сульфиды** и **гидросульфиды**, которые в воде легко гидролизуются по аниону:



Сульфиды, образованные катионами слабых оснований, гидролизуются необратимо:

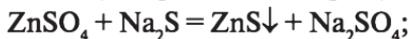
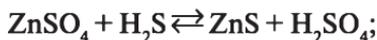


Сульфиды — твердые кристаллические вещества.

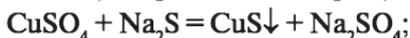
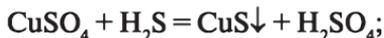
Все гидросульфиды хорошо растворимы в воде. Сульфиды по растворимости можно разделить на следующие группы:

1) сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов и аммония: хорошо растворимы в воде;

2) сульфиды, нерастворимые в воде, но растворимые в кислотах: MnS , ZnS , FeS . Эти сульфиды нельзя осадить полностью сероводородом из растворов соответствующих кислот; их осаждают растворимыми сульфидами:



3) сульфиды, нерастворимые ни в воде, ни в кислотах: CuS , PbS , HgS , Ag_2S . Их можно осадить из растворов не только сульфидами, но и сероводородом:



4) сульфиды, не существующие в водных растворах: Al_2S_3 , Cr_2S_3 . По обменной реакции их получить невозможно, т. к. протекает совместный гидролиз:

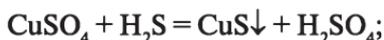


Эти сульфиды получают непосредственным взаимодействием простых веществ.

Многие сульфиды имеют характерную окраску: CuS , FeS и PbS — черную, ZnS — белую, MnS — розовую, CdS — желтую, SnS — коричневую.

Реакции образования нерастворимых сульфидов используются для определения наличия сероводорода, сульфид-ионов, а также некоторых катионов в растворе.

При добавлении к раствору сероводорода раствора сульфата меди(II) изменяется окраска раствора и выпадает черный осадок сульфида меди(II):

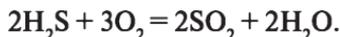


$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS}\downarrow + 2\text{H}^+$ — *эта реакция является качественной на сероводородную кислоту и растворимые сульфиды.*

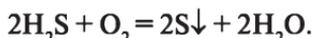
Сероводород и сульфиды — **сильные восстановители**, так как степень окисления серы равна -2 . Восстановительные свойства сероводорода лежат в основе деятельности анаэробных бактерий (фотосинтез):



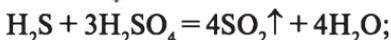
В атмосфере кислорода сероводород горит бесцветным голубоватым пламенем:

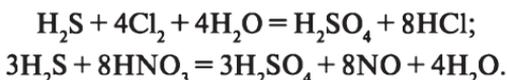


Если температуру пламени уменьшить или внести в пламя горелки какой-либо холодный предмет, то сероводород окисляется до свободной серы, оседающей на предмете в виде ярко-желтого налета:

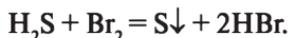


Под действием сильных окислителей H_2S может окисляться до SO_2 или до SO_4^{2-} :

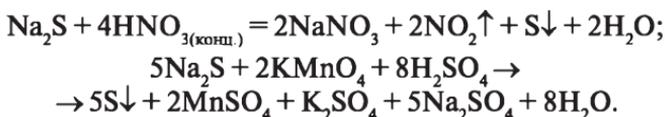




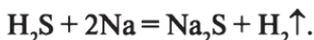
При обычных условиях сероводород взаимодействует с галогенами:



При взаимодействии с окислителями сульфиды проявляют свойства типичных восстановителей:



Сероводород может проявлять свойства окислителя за счет H^{+1} :



Вопросы и задания

1. Каковы валентные возможности серы? Объясните с точки зрения строения атома. Приведите примеры соединений.
2. Докажите с помощью уравнений реакций, что сера проявляет: а) восстановительные свойства; б) окислительные свойства.
3. Определите степень окисления серы в соединениях: FeS_2 , Na_2S , K_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, SO_2 .
4. С какими из перечисленных веществ может реагировать сера: H_2O , Cl_2 , HNO_3 , KOH , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$, Na_2S , Na_2SO_3 , CuO ? Напишите уравнения возможных реакций.
5. Составьте схему образования молекулы сероводорода. Укажите тип химической связи в этой молекуле. Перечислите физические свойства сероводорода. Объясните различное агрегатное состояние сероводорода и воды при обычных условиях. Сравните температуры кипения сероводорода и воды. Объясните причины различия.
6. При пропускании сероводорода через бромную воду исчезает окраска и одновременно выпадает осадок. Составьте уравнение реакции, определите окислитель и восстановитель.

7. Для реакции взяли 6,5 г цинка и 3 г серы. Полученный сульфид обработали 50 г 20%-й серной кислоты. Определите объем выделившегося сероводорода (н. у.). *Ответ:* 2,1 л.
8. Сожгли 8,96 л сероводорода (н. у.) в избытке кислорода, выделившийся газ пропустили через 129,5 мл 11%-го раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,12$ г/мл). Какая соль и какой массой образуется? *Ответ:* 25,2 г Na_2SO_3 .

§ 34. Кислородные соединения серы.

Оксиды серы(IV) и (VI).

Сернистая кислота. Сульфиты

Оксид серы(IV) SO_2 , который называют также сернистым газом или сернистым ангидридом, представляет собой бесцветный газ с резким удушливым запахом, ядовит. При -10°C сгущается в бесцветную жидкость. Сернистый газ тяжелее воздуха более чем в два раза, хорошо растворим в воде (40 объемов газа в одном объеме воды при н. у.). Молекула имеет угловую форму, угол между полярными ковалентными связями 120°C , атом серы находится с sp^2 -гибридизации.

Таблица 43

Получение сернистого газа

Промышленные способы	Лабораторные способы
1) сжигание серы или сероводорода: $\text{S} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{SO}_2$ $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_{2(\text{изб.})} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	1) взаимодействие сульфитов (гидросульфитов) с сильными кислотами (серной, соляной): $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
2) обжиг пирита и других сульфидных руд: $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2 \uparrow;$ $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2 \uparrow$	2) взаимодействие конц. серной кислоты с неактивными металлами при нагревании: $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ} \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

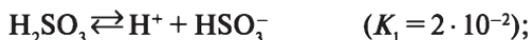
Оксид серы(IV) и сернистая кислота проявляют химические свойства, характерные для кислотных оксидов, обладают ОВ-двойственностью (табл. 44).

Химические свойства оксида серы(IV)

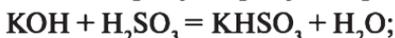
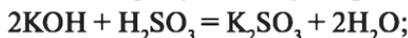
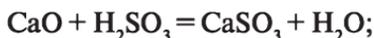
<i>Кислотно-основные свойства</i>	
SO ₂ — кислотный оксид, проявляет общие свойства, характерные для кислотных оксидов:	
взаимодействует с водой, с основными оксидами, со щелочами	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3;$ $\text{SO}_2 + \text{BaO} = \text{BaSO}_3;$ $\text{SO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_3; \text{SO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
<i>Окислительно-восстановительные свойства</i>	
В молекуле SO ₂ атом серы имеет промежуточную степень окисления (+4), поэтому в реакциях проявляет окислительно-восстановительную двойственность:	
$\leftarrow \overset{+4}{\text{S}} \overset{-4}{\text{S}} \rightarrow$	
Однако для оксида серы(IV) наиболее характерны восстановительные свойства:	
SO ₂ — восстановитель:	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightleftharpoons[t, \text{кат.}]{f, \text{кат.}} 2\text{SO}_3;$ $\text{SO}_2 + 2\text{HNO}_3 = 2\text{NO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{SO}_4;$ $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (аналогично с Cl}_2 \text{ и Br}_2\text{)};$ $5\text{SO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4.$ <p>Обесцвечивание окрашенных окислителей (KMnO₄ и Br₂) является качественной реакцией на SO₂.</p>
SO ₂ — окислитель:	<p>Только в присутствии сильных восстановителей SO₂ способен проявлять окислительные свойства:</p> $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}; \text{SO}_2 + 2\text{CO} \xrightleftharpoons[t, \text{кат.}]{f, \text{кат.}} \text{S} + 2\text{CO}_2$

При растворении SO₂ в воде образует сложную равновесную систему: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$.

Сернистая кислота H₂SO₃ — кислота средней силы, в свободном состоянии не выделена, двухосновная, диссоциирует ступенчато:



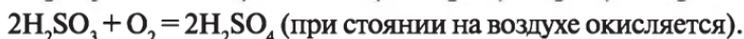
Сернистая кислота обладает всеми общими свойствами кислот: взаимодействует с основными оксидами, с основаниями, с солями:





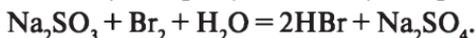
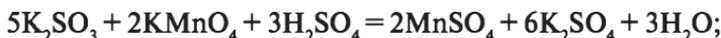
Как и в оксиде серы(IV), в H_2SO_3 атом серы имеет промежуточную степень окисления +4, поэтому в ОВР сернистая кислота, подобно SO_2 , может быть как окислителем, так и восстановителем (восстановительные свойства преобладают).

H_2SO_3 — *восстановитель*:

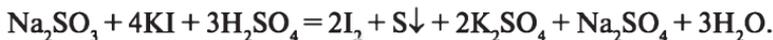


Для сернистой кислоты характерны два вида солей: средние — **сульфиты** (Na_2SO_3 , CaSO_3) и кислые — **гидросульфиты** (NaHSO_3 , $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$). Большинство средних солей, кроме солей щелочных металлов и аммония, в воде нерастворимы, разлагаются кислотами.

Как и кислота, сульфиты и гидросульфиты являются восстановителями:



При взаимодействии с более сильными восстановителями могут быть окислителями:

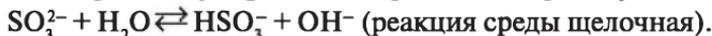


При сильном нагревании сульфиты диспропорционируют:



При кипячении растворов сульфитов с тонкоизмельченной серой получают тиосульфаты: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} \xrightarrow{t^\circ} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

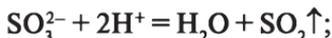
Растворимые сульфиты подвергаются гидролизу:



Качественные реакции на SO_3^{2-} :

а) образование при действии сильных кислот оксида серы(IV) — газа с резким запахом, обесцвечивающего подкисленный раствор KMnO_4 , а также раствор фуксина:





б) с катионом Ba^{2+} дает белый осадок BaSO_3 , растворимый в кислотах в отличие от BaSO_4 , который в кислотах не растворяется.

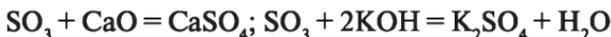
Оксид серы(VI) SO_3 называют также триоксидом серы или серным ангидридом. Это летучая, бесцветная жидкость, которая при температуре ниже 17°C превращается в прозрачную, похожую на лед массу, $t_{\text{крит.}} = 44,8^\circ\text{C}$. Очень гигроскопичен. На воздухе сильно дымит, образуя мельчайшие капельки серной кислоты.

Молекула SO_3 неполярна, представляет собой плоский равносторонний треугольник с атомом серы посередине и атомами кислорода в вершинах. Угол между полярными ковалентными связями 120° , атом серы находится в sp^2 -гибридизации.

Оксид серы(VI) — типичный кислотный оксид. Растворяясь, он реагирует с водой, образуя серную кислоту. Этот процесс — экзотермический и сопровождается выделением большого количества теплоты:



Триоксид серы реагирует с основными и амфотерными оксидами, с гидроксидами:



(или $\text{SO}_3 + \text{KOH} = \text{KHSO}_4$ при избытке SO_3).

Особое свойство SO_3 — это способность неограниченно растворяться в конц. серной кислоте, при этом образуется олеум $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$.

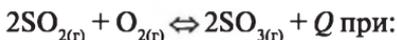
Сера находится в составе SO_3 в высшей степени окисления +6, поэтому он проявляет сильные окислительные свойства, энергично реагируя с такими восстановителями, как, например, йодид калия, сероводород, фосфор:



$5\text{SO}_3 + 2\text{P} = \text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{SO}_2$ (фосфор воспламеняется при взаимодействии с безводным SO_3).

Вопросы и задания

1. Предложите не менее трех способов получения диоксида серы.
2. С какими из перечисленных веществ будут реагировать оксиды серы(IV, VI): вода, гидроксид натрия, гидроксид кальция, соляная кислота, сероводородная кислота, оксид углерода(IV), оксид магния, кислород? Напишите уравнения возможных реакций.
3. Какие свойства в окислительно-восстановительных реакциях может проявлять оксид серы(IV)? Ответ обоснуйте, приведите примеры соответствующих реакций.
4. Допишите уравнения реакций, расставьте коэффициенты:
а) $\text{SO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$; б) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$;
в) $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_{2(\text{изб.})} \rightarrow$; г) $3\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$.
5. В какую сторону сместится равновесие системы:



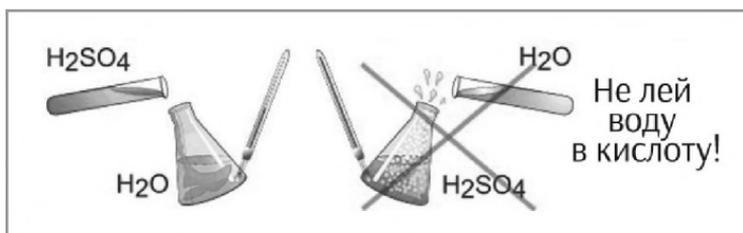
- а) повышении концентрации кислорода;
 - б) повышении концентрации оксида серы(VI);
 - в) понижении концентрации оксида серы(IV);
 - г) повышении температуры;
 - д) повышении давления?
6. Газ, полученный при сжигании 6,4 г серы, без остатка прореагировал с 138 мл 8%-го раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,087 \text{ г/мл}$). Определите состав полученного раствора и рассчитайте массовые доли веществ в этом растворе. *Ответ:* 6,39% NaHSO_3 ; 7,74% Na_2SO_3 .

§ 35. Серная кислота. Химические свойства разбавленной и концентрированной кислоты, техника безопасности при работе. Сульфаты. Тиосерная кислота. Тиосульфат натрия

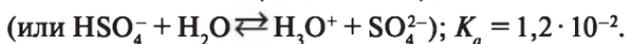
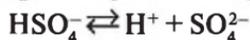
Безводная серная кислота — тяжелая, бесцветная маслянистая жидкость, растворяющаяся в воде в любых соотношениях, нелетуча, не имеет запаха, плотность ее почти в два

раза превышает плотность воды ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ при 20°C). При растворении серной кислоты в воде выделяется большое количество теплоты за счет образования гидратов. Вследствие этого смешивать концентрированную серную кислоту с водой надо крайне осторожно, соблюдая следующие **правила безопасности**:

- ❗ 1) концентрированную кислоту осторожно тонкой струйкой вливают в воду, а не наоборот, иначе произойдет сильное разбрызгивание разогретого и опасного раствора серной кислоты. При разбавлении стакан с водой следует поставить в поддон для того, чтобы исключить разлив серной кислоты в случае повреждения стакана. При разбавлении серной кислоты производить осторожное перемешивание полученного раствора, чтобы выделяющаяся теплота равномерно распределялась по всему объему раствора;
- 2) при работе с растворами серной кислоты следует избегать попадания серной кислоты на кожу, так как она может вызвать сильные ожоги. При случайном попадании серной кислоты на кожу следует смывать ее с кожи струей проточной воды в течение нескольких минут, после чего наложить на пораженное место салфетку, смоченную 10%-м раствором соды.



Серная кислота — сильный электролит, в водных растворах диссоциирует практически полностью по двум ступеням:

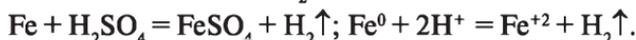


Химические свойства серной кислоты

Свойства разбавленной и концентрированной серной кислоты сильно отличаются. Поэтому рассмотрим их отдельно.

Химические свойства разбавленной серной кислоты сходны с общими свойствами сильных кислот. Она реагирует с металлами, основными и амфотерными оксидами, основаниями и амфотерными гидроксидами, солями с образованием мало-растворимых или газообразных веществ.

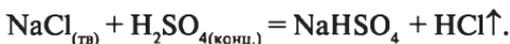
Окислительно-восстановительные свойства характерны для взаимодействия серной кислоты с металлами. Следует запомнить, что металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений до водорода (за исключением Pb), окисляются ионом водорода, который, в свою очередь, восстанавливается до газообразного водорода H_2 :



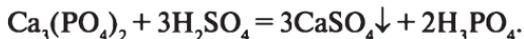
Металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений после водорода, с разбавленной серной кислотой не реагируют (Cu, Ag, Au и др.).

Серная кислота вытесняет из солей более слабые и менее устойчивые кислоты. Это свойство серной кислоты используют при получении некоторых кислот.

При взаимодействии концентрированной серной кислоты с кристаллическим хлоридом натрия получают газообразный хлороводород:

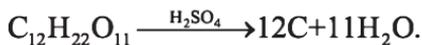


Фосфорную кислоту в промышленности получают обработкой фосфатов кальция серной кислотой:



Химические свойства концентрированной серной кислоты. Выделяют две особенности концентрированной серной кислоты:

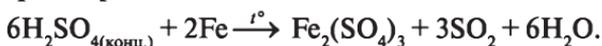
1) очень высокая гигроскопичность, т. е. водоотнимающая способность: концентрированная серная кислота обугливает сахар, отнимая от него водород и кислород, образующие при этом воду:



Серная кислота разрушает многие материалы: ткани из хлопка, шерсти, шелка, синтетические ткани, древесину;

2) сильные окислительные свойства, обусловленные наличием в ее составе атома серы в высшей степени окисления +6.

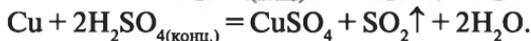
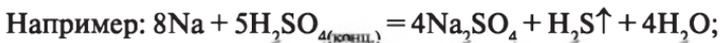
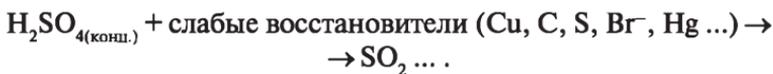
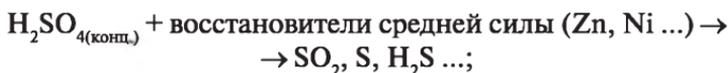
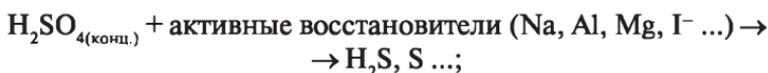
Взаимодействие концентрированной серной кислоты с металлами отличается тем, что она окисляет металлы, стоящие в ряду напряжений и до, и после водорода, кроме Au и Pt. Взаимодействие таких металлов, как железо, алюминий и хром, с концентрированной серной кислотой происходит только при нагревании:



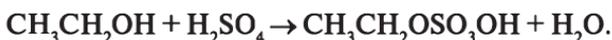
Реакция с Cr и Al протекает аналогично.

Холодная концентрированная серная кислота пассивирует эти металлы, образуя на их поверхности прочную оксидную пленку, защищающую их от дальнейшего окисления.

Состав продуктов восстановления зависит от активности восстановителей:



Серная кислота взаимодействует со многими органическими веществами с образованием сульфопроизводных, например при действии серной кислоты на этиловый спирт образуется сложный эфир:



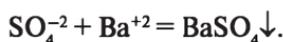
Соли серной кислоты – сульфаты

Серная кислота образует соли практически со всеми металлами. Так как серная кислота двухосновна, она обра-

зует два ряда солей — гидросульфаты (NaHSO_4) и сульфаты (Na_2SO_4). Это твердые, кристаллические вещества, обычно бесцветные, если катион не окрашен. Большинство солей растворимы в воде и образуют кристаллогидраты, которые называются обычно купоросами, например медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Сульфаты проявляют типичные свойства солей.

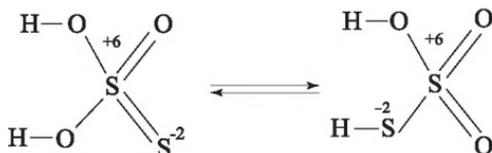
Средние сульфаты в растворах не обладают окислительными свойствами (если только не обладает окислительными свойствами катион).

Качественной реакцией на сульфат-анион является реакция с растворимыми солями бария (BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$). В ходе этих реакций образуется нерастворимый в воде и кислотах белый кристаллический осадок сульфата бария, нерастворимый в минеральных и органических кислотах:



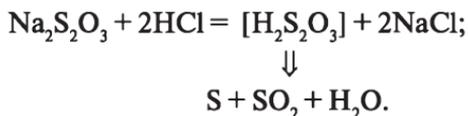
Тиосерная кислота. Тиосульфат натрия

Тиосерная кислота существует в двух формах:



Один из атомов серы эквивалентен атому кислорода, поэтому считают, что его степень окисления равна -2 , а степень окисления центрального атома серы $+6$. Таким образом, тиосульфат-ион проявляет окислительно-восстановительную двойственность.

Тиосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ может быть получена вытеснением ее более сильными кислотами, однако при получении она легко разлагается вследствие неустойчивости:

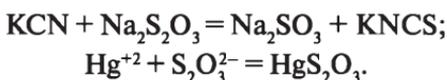


Образующаяся при подкислении солей тиосерная кислота неустойчива и разлагается даже при комнатной температуре.

 Эта реакция используется для лечения больных чесоткой, т. к. образующиеся S и SO₂ обладают противопаразитарным действием.

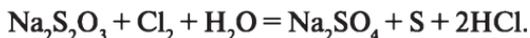
Тиосерная кислота, хотя является неустойчивой, проявляет свойства сильного электролита. Поэтому растворы тиосульфата натрия характеризуются нейтральной средой.

В медицине применяют кристаллогидрат тиосульфата натрия Na₂S₂O₃ · 5H₂O как противоядие при отравлении цианидами (KCN) или синильной кислотой HCN, а также йодом, солями тяжелых металлов:



В санитарной практике он используется для нейтрализации остатка хлора после отбеливания бинтов, ваты.

Наличие атома серы в степени окисления –2 обуславливает восстановительные свойства тиосульфата:



 В Первую мировую войну марлевые повязки, пропитанные тиосульфатом натрия, использовали для защиты органов дыхания от отравляющего действия хлора.

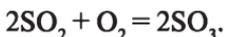
Мини-тренажер

1. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующим превращениям, укажите условия их протекания:



Решение.

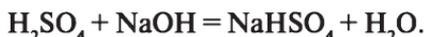
При окислении оксида серы(IV) при высокой температуре и в присутствии катализатора образуется оксид серы(VI):



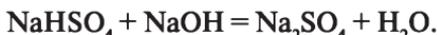
При растворении оксида SO₃ в воде при обычных условиях образуется серная кислота:



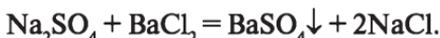
При добавлении избытка серной кислоты к гидроксиду натрия получаем кислую соль — гидросульфат натрия:



Добавив к кислой соли NaHSO_4 эквивалентное количество щелочи NaOH , получим среднюю соль — сульфат натрия Na_2SO_4 :



Взаимодействие растворимых солей бария с сульфатами и серной кислотой является качественной реакцией на ион бария Ba^{2+} :

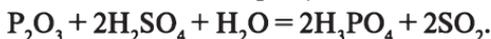


При этом образуется белый кристаллический осадок, нерастворимый в кислотах.

✓ 2. При взаимодействии оксида фосфора(III) с концентрированной серной кислотой получили оксид серы(IV). Сколько мл 90%-й серной кислоты ($\rho = 1,81$ г/мл) потребуется для получения 20 л SO_2 ?

Решение.

1) Уравнение реакции взаимодействия оксида фосфора(III) с концентрированной H_2SO_4 :



2) Рассчитаем количество оксида серы SO_2 :

$$n(\text{SO}_2) = \frac{V(\text{SO}_2)}{V_M(\text{SO}_2)} = \frac{20}{22,4} = 0,89 \text{ моль}.$$

3) По уравнению реакции $n(\text{SO}_2) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,89$ моль;

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{SO}_4) &= n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \\ &= 0,89 \cdot 98 = 87,22 \text{ г}. \end{aligned}$$

4) Объем серной кислоты рассчитаем, используя формулу

$$\omega = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_{\text{р-ра}} \cdot \rho};$$

$$\text{отсюда: } V_{\text{р-ра}} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\omega \cdot \rho} = \frac{87,22}{0,9 \cdot 1,81} = 53,5 \text{ мл}.$$

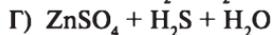
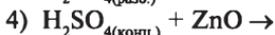
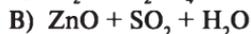
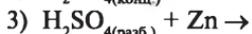
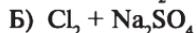
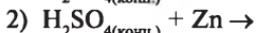
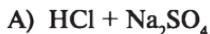
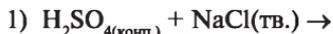
Ответ: $V = 53,5$ мл.

Вопросы и задания

1. С какими из перечисленных ниже веществ будет реагировать разбавленная, а с какими — концентрированная серная кислота: оксид магния, магний, гидроксид меди(II), оксид углерода(IV), нитрат бария, серебро, бромоводород, сульфид натрия, фосфор? Напишите уравнения протекающих реакций. Для окислительно-восстановительных реакций расставьте коэффициенты методом электронного баланса.
2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
 - 1) $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{NaHS} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS}$;
 - 2) $\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$.
3. Железо массой 8,4 г растворили в 500 мл 12%-го раствора серной кислоты ($\rho = 1,05$ г/мл). Рассчитайте массовую долю сульфата железа в полученном растворе. *Ответ:* 3%.
4. Какой объем 20%-й серной кислоты ($\rho = 1,14$ г/мл) и сколько г цинка потребуется для получения водорода, необходимого для восстановления 20,88 г Fe_3O_4 ? *Ответ:* 154,7 мл раствора; 23,4 г Zn.
5. В трех стаканах без надписей находятся растворы сульфида калия, сульфита калия и сульфата калия. С помощью какого одного реактива можно определить, какая соль находится в каждом стакане? Составьте уравнения протекающих реакций.
6. Установите соответствие между реагирующими веществами и продуктами их взаимодействия.

Реагирующие вещества

Продукты взаимодействия



Приведите соответствующие уравнения реакций.

К схеме составьте уравнения реакций, характеризующие свойства концентрированной серной кислоты. Сделайте вывод о свойствах концентрированной серной кислоты.

§ 36. Биологическая роль кислорода и серы, применение их соединений в медицине

Кислород в атмосфере Земли начал накапливаться в результате деятельности первичных фотосинтезирующих организмов, появившихся, вероятно, около 2,8 млрд лет назад. Наличие в атмосфере кислорода в значительной степени определило характер биологической эволюции. Аэробный (с участием O_2) обмен веществ возник позже анаэробного (без участия O_2), но именно реакции биологического окисления, более эффективные, чем древние энергетические процессы брожения и гликолиза, снабжают живые организмы большей частью необходимой им энергии. Использование кислорода, обладающего высоким окислительно-восстановительным потенциалом, в качестве конечного акцептора электронов в цепи дыхательных ферментов привело к возникновению биохимического механизма дыхания современного типа. Этот механизм и обеспечивает энергией аэробные организмы. Кислород — основной биогенный элемент, входящий в состав молекул всех важнейших веществ, обеспечивающих структуру и функции клеток — белков, нуклеиновых кислот, углеводов, липидов, а также множества низкомолекулярных соединений. В каждом растении или животном кислорода гораздо больше, чем любого другого элемента (в среднем около 70%). Мышечная ткань человека содержит 16% кислорода, костная ткань — 28,5%; всего в организме среднего человека (масса тела 70 кг) содержится 43 кг кислорода. Потребность организма в кислороде определяется уровнем (интенсивностью) обмена веществ, который зависит от массы и поверхности тела, возраста, пола, характера питания, внешних условий и др.

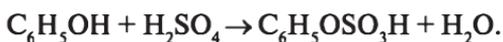
Небольшие количества кислорода используют в медицине: кислородом (из так называемых кислородных подушек) дают некоторое время дышать больным, у которых затруднено дыхание. Нужно, однако, иметь в виду, что длительное вдыхание воздуха, обогащенного кислородом, опасно для здоровья человека. Высокие концентрации кислорода вызывают в тканях образование свободных радикалов, нарушающих

структуру и функции биополимеров. Сходным действием на организм обладают и ионизирующие излучения. Поэтому понижение содержания кислорода (гипоксия) в тканях и клетках при облучении организма ионизирующей радиацией обладает защитным действием — так называемый кислородный эффект. Этот эффект используют в лучевой терапии: повышая содержание кислорода в опухоли и понижая его содержание в окружающих тканях, усиливают лучевое поражение опухолевых клеток и уменьшают повреждение здоровых. При некоторых заболеваниях применяют насыщение организма кислородом под повышенным давлением — гипербарическую оксигенацию.

Для улучшения обменных процессов при лечении сердечно-сосудистых заболеваний в желудок вводят кислородную пену в виде кислородного коктейля.

Сера в организме. В виде органических и неорганических соединений сера постоянно присутствует во всех живых организмах и является важным биогенным элементом. Содержание серы в организме человека составляет 0,16% или около 112 г на 70 кг веса. Биологическая роль серы определяется тем, что она входит в состав широко распространенных в живой природе соединений: аминокислот (метионин, цистеин) и, следовательно, белков и пептидов; коферментов, витаминов (биотин, тиамин) и других. Сера способна к образованию богатых энергией связей в макроэргических соединениях. Неорганические соединения серы в организмах высших животных обнаружены в небольших количествах, главным образом в виде сульфатов.

В организме сера окисляется с образованием эндогенной серной кислоты, которая участвует в обезвреживании ядовитых соединений, образующихся в кишечнике из аминокислот (фенол, крезол, индол), а также чужеродных соединений, например лекарственных препаратов. С этими соединениями серная кислота образует эфиры, которые выводятся из организма с мочой:



В организме сера в степени окисления -2 окисляется легче, чем углерод органических соединений. Поэтому именно тиолы $R-SH$ проявляют защитные свойства относительно окислителей и активных радикалов.

Применение серы и ее соединений

Сера применяется, в первую очередь, для получения серной кислоты; в бумажной промышленности; в сельском хозяйстве (для борьбы с болезнями растений, главным образом винограда и хлопчатника); в резиновой промышленности (вулканизирующий агент); в производстве красителей и светящихся составов; для получения черного пороха; в производстве спичек.

? Объясните, почему, если в лаборатории разлили ртуть, ее первым делом собирают, а те места, из которых серебряные капли не извлекаются, засыпают порошкообразной серой?

Соединения серы, применяемые в медицине

1) Очищенная мелкодисперсная сера применяется наружно в 15–20%-х мазях и присыпках при лечении псориаза, себореи, чесотки и внутрь в качестве слабительного и отхаркивающего средства. Она взаимодействует с органическими веществами, образуя сульфиды и пентатионовую кислоту, которые оказывают противомикробное и противопаразитарное действие.

2) **Радиоактивная сера** и меченные ею соединения используются в экспериментальной медицине в качестве индикаторов.

3) **Сероводородные (H_2S) ванны** благоприятно влияют на организм при различных заболеваниях.

4) Большое распространение получили производные моноамида серной кислоты — **сульфаниламидные препараты**: стрептоцид, норсульфазол, сульфадиметаксин, сульфамометоксин, фталазол и др., обладающие антибактериальной активностью.

5) **Пентагидрат тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$** применяется как противоядие при отравлениях цианидами, синильной кислотой, солями тяжелых металлов, йодом.

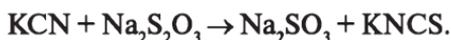
6) **Тиосульфат натрия** $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в виде 30%-го раствора применяется как антисептическое средство при аллергических заболеваниях, артритах, невралгиях, красной волчанке. Наружно тиосульфатом лечат чесотку, грибковые заболевания.

При подкислении водных растворов тиосульфата образуются сера и оксид серы(IV):

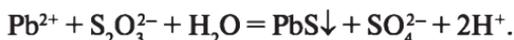


Эта реакция лежит в основе метода лечения чесотки по Демьяновичу: сначала в кожу втирается раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а затем раствор HCl . Образующиеся при этом продукты реакции (SO_2 и S) оказывают противопаразитарное действие.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ используется при отравлении цианидами, т. к. окисляет цианид-анион в значительно менее ядовитый тиоцианат-анион:



Со многими ионами-токсикантами: кадмия, меди(I), ртути(II), свинца(II), серебра — тиосульфат-анион образует прочные комплексы и малорастворимые нетоксичные соединения, поэтому он используется как универсальный антидот:



7) **Серная кислота** H_2SO_4 применяется как противоядие при отравлениях солями бария и свинца, для подкисления микстур. Определение сульфатов в моче позволяет судить о процессах гниения белков в кишечнике. Концентрированная серная кислота оказывает прижигающее действие путем дегидратации поверхностных элементов с образованием плотного струпа (коагуляционный некроз).

8) В медицине широкое применение нашли различные **сульфаты**: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — глауберова соль, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс, $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — алебастр, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, BaSO_4 , CuSO_4 , ZnSO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — железный купорос, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — алюмокалиевые квасцы.

Сера входит в состав мази Вилькинсона и других препаратов, применяемых для лечения чесотки. Очищенную и осажденную серу употребляют в мазах и присыпках для лечения некоторых кожных заболеваний (себорея, псориаз и других);

в порошке — при глистных инвазиях (энтеробиоз); в растворах — для пиротерапии прогрессивного паралича и других.

В медицинской практике применение серы основано на ее способности при взаимодействии с органическими веществами организма образовывать сульфиды и пентатионовую кислоту, от присутствия которых зависят кератолитические (растворяющие — от греч. *keras* — рог и *lytikos* — растворяющий), противомикробные и противопаразитарные эффекты.

Вопросы и задания

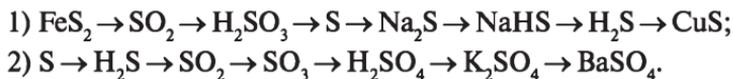
1. Можно ли собирать а) кислород; б) сероводород; в) сернистый газ методом:
 - 1) вытеснения воды;
 - 2) вытеснения воздуха в сосуд, расположенный вверх дном;
 - 3) вытеснения воздуха в сосуд, расположенный вниз дном?

Свой ответ обоснуйте.

2. Предложите химический метод определения примеси:
 - а) озона в кислороде;
 - б) SO_2 в углекислом газе;
 - в) сернистой кислоты в разбавленной серной кислоте;
 - г) карбоната бария в сульфате бария.

Напишите соответствующие уравнения реакций.

3. Напишите уравнения реакций возможных способов получения солей: сульфида натрия, сульфита калия, сульфата бария.
4. В трех стаканах без надписей находятся растворы сульфида калия, сульфита калия и сульфата калия. С помощью какого одного реактива можно определить, какая соль находится в каждом стакане? Составьте уравнения протекающих реакций.
5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



6. Подготовьте реферат и презентацию (PowerPoint) о биогенной роли кислорода и серы.

Тема 2.1.3. Главная подгруппа V группы ПСЭ

После изучения темы 2.1.3 студенты должны

знать: особенности строения атомов элементов V-A группы и связанные с этим характерные химические свойства, способы получения азота, фосфора и их важнейших соединений, окислительно-восстановительные свойства кислородных соединений азота, биологическую роль и химизм токсического действия азота, фосфора и их соединений, применение их в медицине и фармации;

уметь: составлять уравнения реакций, описывающих способы получения и химические свойства азота, фосфора и их соединений; устанавливать зависимость кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений азота и фосфора от степени окисления атомов.

§ 37. Общая характеристика элементов

V группы главной подгруппы ПСЭ Д. И. Менделеева.

Азот, получение и свойства

В V-A группу ПСЭ (подгруппа азота) входят *p*-элементы: азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi, из которых N, P, As — неметаллы, Sb и Bi — металлы. Эти элементы обладают определенным сходством, связанным с одинаковой электронной конфигурацией внешнего электронного уровня $ns^2 np^3$, где *n* принимает значения от 2 до 6 (табл. 45).

N и P — электронные аналоги, но у атома фосфора появляется вакантный *3d*-подуровень, что обуславливает возможность промотирования одного *3s*-электрона с образова-

нием пятивалентного состояния, что отсутствует у азота. As, Sb, Bi, имеющие заполненные $(n-1)d$ -подуровни (Bi — еще и $(n-2)f$ -подуровень), вакантные nd -подуровни, являются полными электронными аналогами, отличающимися от N и P, поэтому их выделяют в подгруппу мышьяка.

Таблица 45

Физико-химические характеристики элементов V-A группы

Характеристики	N	P	As	Sb	Bi
Строение внешнего энергетического уровня	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
Энергия ионизации, эВ	14,53	10,49	9,82	8,64	7,29
Сродство атомов к электрону, эВ	0,21	0,8	—	0,99	—
Относительная электроотрицательность (ОЭО)	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
Радиус атома, нм	0,071	0,13	0,15	0,16	0,18
Степени окисления	$\underline{-3}, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, \underline{+5}$	$\underline{-3}, +1, +3, \underline{+5}$	$-3, +3, \underline{+5}$	$-3, +3, \underline{+5}$	$-3, +3, \underline{+5}$
Температура плавления, °С	-210	44,2	815	630	271
Температура кипения, °С	-195,8	281	613	1637	1560
Содержание в организме человека, % (масс)	3,1	0,95	$1 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	10^{-5}
Содержание в земной коре, %	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-7}$

В основном состоянии элементы подгруппы азота трехвалентны. В возбужденном состоянии эти элементы проявляют валентность, равную пяти. Особенно устойчиво пятивалентное состояние для атома фосфора. Из электронных формул видно, что элементы подгруппы мышьяка имеют 18-электронную

подоболочку. Этим обусловлен характер изменения свойств и значительное различие между элементами подгрупп.

Элементы подгруппы азота менее электроотрицательны, чем галогены и халькогены, однако азот с относительной электроотрицательностью $\chi = 3,0$ стоит на третьем месте после фтора и кислорода. Электроотрицательность фосфора значительно ниже ($\chi = 2, 3$).

Восстановительные свойства элементов нарастают от азота к висмуту, и в той же последовательности снижается устойчивость соединений со степенью окисления +5. В водородных соединениях связи полярны, и их прочность уменьшается в подгруппе сверху вниз. Основные свойства оксидов и гидроксидов нарастают в подгруппе сверху вниз. Элементы подгруппы, за исключением азота и фосфора, склонны к реакциям комплексообразования. Электроотрицательность, ионизационный и окислительно-восстановительный потенциалы в подгруппе снижаются, а восстановительная способность усиливается сверху вниз. В соединениях атомы элементов главной подгруппы проявляют степени окисления от -3 до $+5$. Высшие кислородные оксиды имеют состав R_2O_5 , водородные газообразные соединения — RH_3 .

Рассмотрим изменение свойств соединений элементов в V-A группе:

Свойства	Характер изменений
Восстановительные	Так как стабильность степени окисления -3 уменьшается, то в ряду $NH_3 - PH_3 - AsH_3 - SbH_3$ восстановительная способность увеличивается
Окислительные	Соединения, содержащие N^{+5} — сильные окислители. Для фосфора состояние P^{+5} устойчиво, поэтому его соединения не проявляют окислительных свойств. В ряду $As^{+5} - Sb^{+5} - Bi^{+5}$ — стабильность производных сильно уменьшается, поэтому окислительные свойства возрастают
Окислительно-восстановительная двойственность (ОВ-двойственность)	Соединения, содержащие атом азота в промежуточных степенях окисления, проявляют ОВ-двойственность. Все производные фосфора, содержащие атом фосфора в степенях окисления меньше $+5$, проявляют только восстановительные свойства. В ряду $As^{+3} - Sb^{+3} - Bi^{+3}$ увеличивается стабильность соединений, поэтому в этом направлении уменьшаются восстановительные свойства; для производных Bi^{+3} восстановительная способность вообще нехарактерна

Кислотно-основные свойства	В ряду $\text{HNO}_2\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_3\text{AsO}_3\text{—Sb(OH)}_3\text{—Bi(OH)}_3$ уменьшаются кислотные, увеличиваются основные свойства. Последние три гидроксида амфотерны, но у H_3AsO_3 сильно преобладает кислотный характер, а у Bi(OH)_3 — основной. При повышении степени окисления элемента основные свойства ослабевают, а кислотные увеличиваются. В ряду гидроксидов $\text{HNO}_3\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_3\text{AsO}_4\text{—H[Sb(OH)}_6\text{]}]$ кислотные свойства ослабевают, но все соединения являются кислотами
----------------------------	--

Азот

Азот — типичный неметалл ($1s^22s^22p^3$). Как и у других элементов 2-го периода, у азота четыре валентных орбитали. По строению атома азот — трехвалентный элемент. В устойчивых соединениях азот образует не менее трех химических связей, он не может повысить свою валентность за счет перехода в возбужденное состояние вследствие отсутствия свободных орбиталей на внешнем уровне. Единственная возможность перехода в четырехвалентное состояние — потеря одного электрона. В таком состоянии азот может находиться только в соединениях с более электроотрицательными элементами — кислородом и фтором, а в соединениях со всеми остальными элементами азот проявляет отрицательные степени окисления.

Атом азота имеет валентную электронную пару на $2s$ -подуровне и как донор часто образует дополнительную химическую связь по донорно-акцепторному механизму. Примером могут служить соли аммония и комплексные соединения металлов с лигандом NH_3 .

В молекуле азота N_2 имеется очень прочная тройная связь, которая состоит из одной σ - и двух π -связей: $\text{N}\equiv\text{N}$.

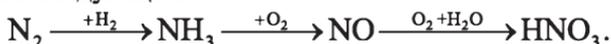
Вследствие этого молекула азота чрезвычайно прочна. Энергия связи в молекуле азота составляет 946 кДж/моль. N_2 — самая устойчивая и наименее реакционноспособная из всех молекул. Даже при температуре 3000 °С степень диссоциации молекулярного азота на атомы составляет 0,1%.

Азот — бесцветный газ без запаха и вкуса, очень плохо растворимый в воде (0,023 объема на один объем воды при 0 °С). Температуры плавления (–210 °С) и кипения (–196 °С) азота очень низки.

Распространенность в природе

Азот — четвертый по распространенности элемент Солнечной системы (после водорода, гелия и кислорода). Азот, в форме двухатомных молекул N_2 , составляет большую часть земной атмосферы, где его содержание составляет 75,6% (по массе) или 78% (по объему), то есть около $3,87 \cdot 10^{15}$ т. Азот входит в состав всех растительных и животных организмов, обнаружен в газовых туманностях, в солнечной атмосфере.

Последовательные стадии утилизации атмосферного азота связаны с деятельностью нитрифицирующих бактерий и состоят в следующем:

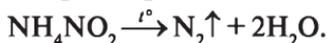


В литосфере Земли доля связанного азота очень мала. Среди минералов наиболее известны селитры: чилийская ($NaNO_3$), индийская (KNO_3), норвежская ($Ca(NO_3)_2$).

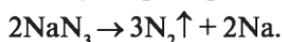
Способы получения азота

Как и кислород, азот получают в промышленности фракционной перегонкой жидкого воздуха. При этом в первую очередь отгоняются наиболее летучие вещества — азот и благородные газы, последние не мешают применению азота в химических и других производствах.

В лаборатории азот получают разложением нитрита аммония при слабом нагревании ($\approx 100^\circ C$) как в виде твердого вещества, так и в виде раствора:



Наиболее чистый азот получается при термическом разложении азидов металлов, например:



Химические свойства азота

Азот при обычных условиях — крайне инертное вещество. При комнатной температуре азот реагирует только с литием, образуя на его поверхности черный налет нитрида лития Li_3N . При повышенной температуре он взаимодействует и с другими активными металлами также с образованием нитридов. Образующийся при электрических разрядах атомарный азот

уже при комнатной температуре взаимодействует с серой, ртутью, фосфором. С галогенами азот непосредственно не реагирует. Химическая активность азота резко повышается при высоких температурах (2500–3000 °С), искровом разряде и в присутствии катализатора. Так, при повышенных температурах и давлениях в присутствии катализаторов азот взаимодействует с кислородом, водородом, углеродом (табл. 46).

Таблица 46

Химические свойства азота

Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
<i>Окислительные свойства</i>		
Металлы	$6\text{Li} + \text{N}_2 = 2\text{Li}_3\text{N}$ $3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2^{-1}$	С литием при комнатной температуре, с магнием при 800 °С
Неметаллы	$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	При 500 °С и давлении до 350 атм протекает обратимо
<i>Восстановительные свойства</i>		
Неметаллы	$3\text{F}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NF}_3$	При действии электрического разряда
	$\text{O}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}; \Delta H = 289,9 \text{ кДж}$ Реакция эндотермична и обратима	Даже при действии электрического разряда выход продукта незначительный

Вопросы и задания

1. Сравните валентные возможности атомов азота и фосфора. Объясните, почему азот не проявляет высшей валентности, равной номеру группы.
2. Составьте электронные и электронно-графические формулы азота в степени окисления -3 и $+3$. В каких степенях окисления атом азота будет иметь электронное строение, аналогичное строению атомов гелия и неона?
3. Предложите не менее четырех реакций, в результате которых образуется свободный азот.
4. Как осуществляется круговорот азота в природе? Проиллюстрируйте свой ответ соответствующими уравнениями реакций.

5. В чем заключается «проблема связанного азота»? Когда она возникла, когда и кем была решена? Какие факторы могут сместить вправо равновесие реакции синтеза аммиака из простых веществ?
6. Подготовьте сообщение по теме «Круговорот азота в природе», используя следующую схему:



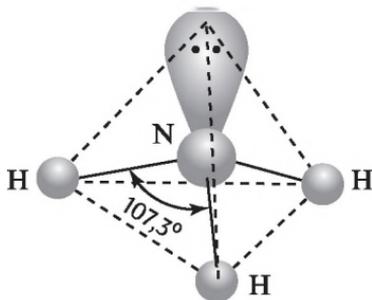
§ 38. Аммиак, соли аммония. Важнейшие кислородные соединения азота

По значимости в неорганической химической индустрии и неорганической химии аммиак — самое важное водородное соединение азота. При обычных условиях аммиак — газ, без цвета, легче воздуха, с резким характерным раздражающим запахом. Он токсичен: раздражает слизистые оболочки, а острое отравление вызывает поражение глаз и воспаление легких.

⚠ Во время работы с аммиаком надо соблюдать правила техники безопасности.

Разбавленные растворы аммиака (3–10%) называют нашатырным спиртом, концентрированные растворы (18,5–25%) — аммиачной водой.

Тип гибридизации атомных орбиталей азота — sp^3 , строение пирамидальное. На одной из гибридных орбиталей находится неподделенная электронная пара, за счет которой атом азота образует связь по донорно-акцепторному механизму.



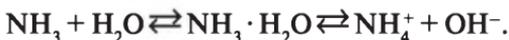
Благодаря наличию неразделенной электронной пары при атоме азота аммиак проявляет электронно-донорные свойства при взаимодействии с кислотами с образованием аммонийных солей, а также при образовании аммиокомплексов:



Аммиак — активный лиганд.

За счет наличия межмолекулярных водородных связей аммиак по сравнению с водородными соединениями других элементов V-A группы обладает отличительными свойствами:

а) хорошей растворимостью в воде (в 1 объеме воды при 293 К растворяется 700 объемов аммиака); водные растворы его имеют слабощелочную реакцию:



За счет водородных связей образуется преимущественно гидрат $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. NH_4OH не существует как химически индивидуальное соединение;

б) значительной теплотой испарения, поэтому используется в холодильной технике;

в) большой величиной диэлектрической проницаемости, поэтому является хорошим неводным растворителем для щелочных, щелочноземельных металлов, серы, фосфора, йода, многих кислот и солей.

Получение аммиака

В промышленности аммиак получают синтезом из простых веществ:



Процесс проводят при высоких давлениях и температуре. Для ускорения реакции применяют железный катализатор.

В лаборатории аммиак образуется при слабом нагревании смеси сухих препаратов хлорида аммония и гидроксида кальция:



Для аммиака характерны несколько типов реакций (табл. 47).

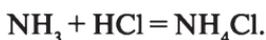
Таблица 47

Химические свойства аммиака

Тип реакции	Уравнения реакций	Примечания
Кислотно-основные	$\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$ $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NH}_4\text{HSO}_4$ $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{HCO}_3$	Аммиак — основание (донор электронной пары, акцептор иона водорода)
Окислительно-восстановительные	$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NH}_3 + 3\text{CuO} = 3\text{Cu} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NH}_3 + 2\text{Na} = 2\text{NaNH}_2 + \text{H}_2\uparrow$	Аммиак — восстановитель за счет атома азота в низшей степени окисления –3. Аммиак — окислитель за счет H^+ .
Комплексообразования	$\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	Аммиак — активный лиганд, образует аммиачные комплексы с большинством <i>d</i> -металлов
Замещения	$\text{R}-\text{CHCl}-\text{COOH} + 2\text{NH}_3 \rightarrow$ $\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	Синтез α -аминокислот

Соли аммония

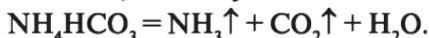
При реакциях с сильными кислотами аммиак образует соли аммония. Реакция может происходить как в растворах, так и при непосредственном взаимодействии газообразных веществ:



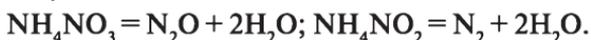
Сам ион аммония NH_4^+ и большинство его солей бесцветны, хорошо растворимы в воде. В водных растворах эти соли подвергаются гидролизу, так как гидроксид аммония — слабое основание:



Соли аммония термически неустойчивы и при нагревании разлагаются с выделением газообразного аммиака:



Если анион в составе соли происходит от кислоты — окислителя, то имеет место окисление аммиачного азота:



Вопросы и задания

1. Определите тип химической связи в молекулах азота, аммиака, хлорида аммония. Составьте схемы образования молекул этих соединений. Определите валентности атомов, их степень окисления.
2. С какими из перечисленных веществ будет взаимодействовать аммиак: а) кислород, водород, гидроксид калия, оксид натрия, натрий, оксид железа(III), оксид кремния(IV), хлороводород? Запишите уравнения осуществленных реакций, укажите условия их проведения.
3. Закончите уравнения реакций, укажите типы реакций, назовите вещества:
а) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$; б) $\text{NH}_3 + \text{HBr} \rightarrow$;
в) $\text{NH}_3 + \text{Br}_2 \rightarrow$; г) $\text{NH}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$;
д) $\text{Ca}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; е) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{t}$.
4. Напишите уравнение реакции, характеризующее химическое равновесие в водном растворе аммиака. Как будет смещаться это равновесие, если:
а) увеличить давление;
б) понизить температуру;
в) добавить соляной кислоты;
г) добавить гидроксида натрия?

Ответ поясните на основании принципа Ле Шателье.

5. Вычислите объем аммиака (н. у.), который можно получить, нагревая 10,7 г хлорида аммония с гидроксидом кальция массой 14,8 г, если объемная доля выхода аммиака составляет 95%. *Ответ:* 4,256 л.
6. Аммиак объемом 4,48 л (н. у.) пропустили через 200 г 4,9%-го раствора ортофосфорной кислоты. Какая соль образуется в результате реакции? Рассчитайте массовую долю этой соли в полученном растворе? *Ответ:* 13,2 г $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 6,49%.
7. Какой объем аммиака (н. у.) надо растворить в 289 мл воды для получения раствора с массовой долей NH_3 15%? *Ответ:* 67,2 л.
8. Для чего применяется нашатырный спирт в медицине, быту?

§ 39. Оксиды азота. Азотистая кислота. Нитриты. Азотная кислота. Нитраты

Азот образует оксиды, соответствующие степеням окисления от +1 до +5: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 .

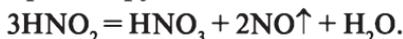
Оксиды азота(I) N_2O и оксид азота(II) NO относятся к несолеобразующим оксидам. Остальные оксиды являются кислотными (табл. 48).

Азотистая кислота HNO_2 , нитриты

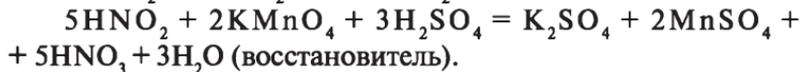
Азотистая кислота существует только в разбавленных водных растворах. Является слабой кислотой:



Кислота неустойчива, при хранении и нагревании разлагается, диспропорционируя:



В молекуле HNO_2 атом азота имеет промежуточную степень окисления (+3), поэтому азотистая кислота проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства:



Оксиды азота: получение, свойства

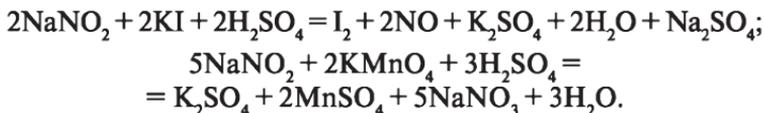
Оксид	Способы получения	Физические свойства	Химические свойства
N_2O	$NH_4NO_3 \xrightarrow{t} N_2O + 2H_2O$	Бесцветный газ со слабым приятным запахом, растворим в воде, обладает наркотическим действием, неядовит	Несолеобразующий оксид, $2N_2O \xrightarrow{t} 2N_2 + O_2$; окислитель: $N_2O + H_2 \xrightarrow{t} N_2 + H_2O$; восстановитель: $5N_2O + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 =$ $= 10HNO_3 + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$
NO	1) $N_2 + O_2 \xrightarrow{\text{элект. разл.}} 2NO - Q$; 2) в промышленности: $4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{t, Pt} 4NO + 6H_2O$; 3) в лаборатории: $3Cu + 8HNO_3 (30\%) =$ $= 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$	Газ без цвета и запаха, мало растворим в воде, ядовит	Несолеобразующий оксид, 1) восстановитель: $2NO + O_2 = 2NO_2$; 2) восстановитель: $10NO + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 =$ $= 10HNO_3 + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O$; 3) окислитель: $2NO + 2H_2 = N_2 + 2H_2O$.
N_2O_3	при охлаждении смеси $NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$	Темно-синяя жидкость, $t_{\text{крит}} = 4^\circ C$. Растворим в воде	Не взаимодействует с водой Кислотный оксид, проявляет все характерные свойства кислотных оксидов $N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$; $N_2O_3 \xrightarrow{t} NO_2 + NO$

Окончание табл. 48

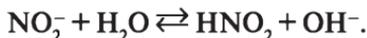
Оксид	Способы получения	Физические свойства	Химические свойства
NO_2	1) В промышленности: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$; 2) в лаборатории: $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) =$ $= \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O};$ $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{t} 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$	Газ бурого цвета, ядовит, хорошо растворяется в воде, при низких t° легко димеризуется, превращаясь в бесцветный димер N_2O_4	Кислотный оксид 1) $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{---}} \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$; $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} 2\text{HNO}_3 + \text{NO};$ $4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{HNO}_3$; 2) $2\text{NO}_2 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\text{---}}$ $\rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O};$ $3\text{NO}_2 + 2\text{KOH} \xrightarrow{t} 2\text{KNO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O};$ $4\text{NO}_2 + 4\text{KOH} + \text{O}_2 = 4\text{KNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O};$ 3) сильный окислитель: $10\text{NO}_2 + 8\text{P} = 5\text{N}_2 + 4\text{P}_2\text{O}_5$
N_2O_5	1) $2\text{HNO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{HPO}_3$; 2) $2\text{NO}_2 + \text{O}_3 = \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$	Твердое белое кристаллическое вещество, растворимое в воде, гидро-скопично, неустойчиво	Кислотный оксид 1) $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3$; 2) $\text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O};$ 3) $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

Азотистая кислота проявляет общие свойства кислот, взаимодействуя с химически активными металлами, их оксидами и гидроксидами.

Соли азотистой кислоты — **нитриты**, бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, ядовиты. Нитриты — достаточно устойчивые соединения, проявляют, как и азотистая кислота, и окислительные, и восстановительные свойства:

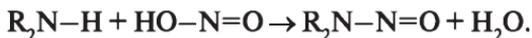


Нитриты, как соли слабой кислоты, гидролизуются по аниону, обеспечивая в растворе щелочную среду:



Нитриты ядовиты, так как окисляют в гемоглобине железо(II) до железа(III), образующийся метгемоглобин теряет возможность присоединять и переносить кислород крови к тканям. Следствием этого является кислородное голодание тканей (гипоксия), что опасно для жизни.

В желудке нитриты образуют азотистую кислоту, которая при взаимодействии со вторичными аминами образует сильные канцерогены — нитрозоамины:



По этой причине добавление токсичных нитритов в качестве консервантов в мясопродукты должно строго контролироваться.

Азотная кислота HNO_3 , ее соли

Азотная кислота HNO_3 — бесцветная, летучая, едкая жидкость. Ее температура кипения — 83 °С, замерзания — -42 °С. На воздухе азотная кислота дымит, так как пары кислоты образуют с парами воды в воздухе капли тумана. Поэтому азотная кислота с малым содержанием воды называется дымящей. Она при хранении окрашивается в желтый цвет, так как под действием света разлагается:

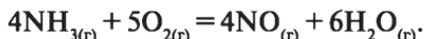


Раствор с массовой долей HNO_3 , равной 60% и больше, называется концентрированной азотной кислотой.

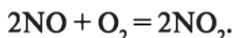
Получение азотной кислоты

Промышленное получение азотной кислоты протекает в три стадии.

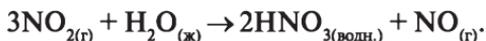
1. *Окисление аммиака*. Смесь аммиака с воздухом пропускают при 900°C над платиново-родиевым катализатором. При этом образуется оксид азота(II):



2. *Окисление NO до NO_2* . Смесь газов, полученных на первой стадии, охлаждается и смешивается с воздухом, обогащенным кислородом. В результате происходит окисление NO:



3. *Гидратация NO_2* . Оксид азота(IV), полученный на второй стадии, направляют в поглотительную башню, которая орошается струями воды:



Лабораторный способ получения азотной кислоты основан на вытеснении ее из нитратов концентрированной серной кислотой:



Химические свойства азотной кислоты

В молекуле HNO_3 атом азота образует четыре ковалентные связи с атомами кислорода: три связи по обменному механизму и одну связь — по донорно-акцепторному. Поэтому в HNO_3 азот проявляет валентность IV, а степень окисления +5.

Азотная кислота проявляет свойства сильных кислот при взаимодействии с основными и амфотерными оксидами, основаниями, солями. В разбавленных растворах азотная кислота практически полностью диссоциирует:

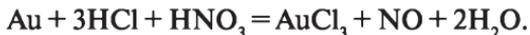


Азотная кислота обладает сильно выраженными окислительными свойствами, которые подробно описаны

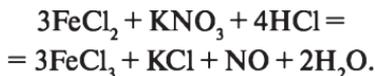
в § 25 раздела 1. Она разрушает животные и растительные ткани, окисляет почти все металлы и неметаллы.

Азотная кислота обладает *особенностями*, отличающими ее от других кислот.

1. При взаимодействии азотной кислоты с металлами практически никогда не выделяется водород, т. е. окислителем в этих реакциях является анион NO_3^- .
2. Азотная кислота способна растворять не только металлы, расположенные в электрохимическом ряду напряжений до водорода, но и металлы, стоящие после водорода, т. е. малоактивные металлы.
3. Благородные металлы (золото, платина, родий, тантал) не окисляются азотной кислотой, но растворяются в смеси концентрированных азотной и соляной кислот, взятых в соотношении 1 объем HNO_3 и 3 объема HCl . Такая смесь называется «царской водкой». Уравнение реакции взаимодействия золота с «царской водкой»:



Соли азотной кислоты — нитраты — получают действием азотной кислоты на металлы, оксиды металлов, гидроксиды. Они хорошо растворимы в воде, бесцветны, устойчивее азотной кислоты, поэтому в водных растворах практически не проявляют окислительных свойств. Но при подкислении растворов окислительные свойства возрастают:



Особенностью нитратов является их термическая нестойкость. При нагревании они разлагаются. Этот процесс является окислительно-восстановительным. Продукты разложения нитратов зависят от активности металла, входящего в состав данной соли. По характеру термического разложения нитраты делятся на три группы:

1) соли щелочных и щелочноземельных металлов (до Mg) разлагаются до нитрита и кислорода:



2) соли менее активных металлов (от Mg до Cu) разлагаются с образованием оксида металла, оксида азота(IV) и кислорода:



3) соли малоактивных металлов (правее Cu) разлагаются с образованием металла, оксида азота(IV) и кислорода:



Нитрат аммония разлагается без твердого остатка:



При разложении нитратов железа(II) и марганца(II) степень окисления металлов меняется до более устойчивой:



В нейтральных водных растворах нитраты не проявляют окислительных свойств, а расплавы нитратов являются сильными окислителями, например нагревание селитр (нитратов щелочных металлов и аммония) с восстановителями (C, S, Al) приводит к взрыву. На этом основано действие пороховой смеси.

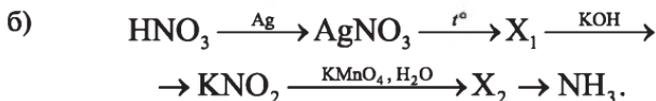
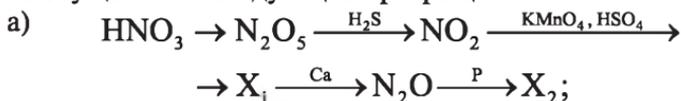
Нитраты, образованные слабыми основаниями, подвергаются гидролизу по катиону, водные растворы таких солей имеют кислую реакцию среды.

Нитраты — соли и проявляют все свойства, характерные для класса солей.

Вопросы и задания

1. Охарактеризуйте отношение оксидов азота к воде и растворам щелочей. Приведите соответствующие уравнения реакций.
2. Какую экологическую угрозу несут оксиды азота? Предложите способ очистки воздуха от примесей оксида азота(II) и оксида азота(IV), образующихся в процессе некоторых химических производств. Напишите уравнения соответствующих реакций.

3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Для ОВР коэффициенты расставьте методом электронного баланса. Дайте название веществам.

4. Закончите уравнения реакций:



Для ОВР коэффициенты расставьте методом электронного баланса, укажите типы реакций, назовите продукты.

5. Сжигая органическое топливо, человечество ежегодно отправляет в атмосферу 12 млн т оксида азота(II). Какую массу азотной кислоты можно было бы получить из всего этого количества NO при условии, что практический выход составит 80%? *Ответ:* 20,2 млн т.

6. Какой объем 0,5М раствора перманганата калия потребуются для окисления 8,5 г нитрита калия в сернокислом растворе? *Ответ:* 80 мл.

7. Предложите цепочку превращений, позволяющую получить одно из наиболее ценных азотных удобрений — нитрат аммония, не используя никаких дополнительных реактивов, кроме воды и воздуха. (Можно использовать любые катализаторы). Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.

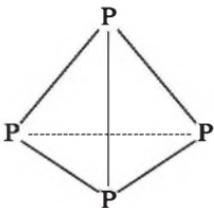
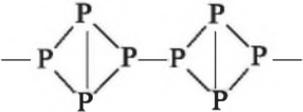
**§ 40. Фосфор, аллотропия фосфора.
Физические и химические свойства фосфора.
Кислородные соединения фосфора**

Фосфор — распространенный элемент (кларк равен 0,09%). В природе встречается только в виде соединений. Важнейшими минералами фосфора являются фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (фторид-ион может быть замещен на хлорид или гидроксид-ионы $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$).

Аллотропия фосфора. Существует более 11 аллотропных модификаций фосфора, из которых наиболее известны белый, красный и черный фосфор (табл. 49).

Таблица 49

Аллотропные модификации фосфора

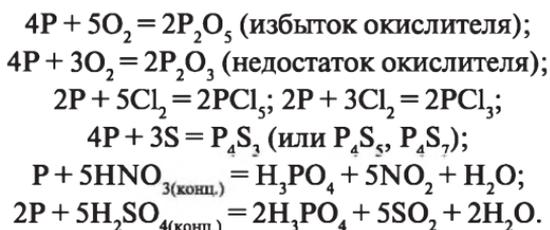
Название модификации	Свойства
 <p>Белый фосфор P_4</p>	<p>Прозрачная воскообразная кристаллическая масса с чесночным запахом. Легкоплавко ($t_{\text{пл}}^{\circ} = 44^{\circ}\text{C}$). Диэлектрик. Молекулярная тетраэдрическая кристаллическая решетка. Межмолекулярное взаимодействие слабое, поэтому летуч, легко режется ножом, растворяется в неполярных растворителях (например CS_2, бензоле). Светится в темноте, температура воспламенения 50°C, реакционноспособен, токсичен</p>
 <p>Красный фосфор</p>	<p>Кристаллическое или аморфное полимерное вещество красно-бурого цвета, без запаха, нерастворимое в сероуглероде, $t_{\text{пл}}^{\circ} = 600^{\circ}\text{C}$. Атомная кристаллическая решетка. В темноте не светится, менее реакционноспособен и менее токсичен, чем белый фосфор. Диэлектрик. При возгонке пары P_4 конденсируются в белый фосфор</p>
<p>Черный фосфор</p>	<p>При обычных условиях наиболее устойчивая модификация. Имеет слоистую кристаллическую структуру (атомная кристаллическая решетка), напоминает графит. Каждый атом фосфора связан ковалентными связями с тремя атомами: двумя связями внутри слоя, одной — с атомом фосфора соседнего слоя, $t_{\text{пл}}^{\circ} = 587^{\circ}\text{C}$. В воде не растворяется. Не ядовит, негорюч. Наименее реакционноспособен, полупроводник</p>

Химические свойства фосфора

По строению атома фосфор — ближайший аналог азота. Фосфор, как и азот, может проявлять в соединениях валентность, равную трем, но может быть и пятивалентным, так как имеет свободные 3d-орбитали. Электроотрицательность фосфора значительно ниже, чем у азота. Он легко окисляется, образуя прочные кислородные соединения.

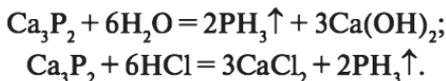
Своей высокой химической активностью фосфор резко отличается от азота. В соединениях он проявляет степени окисления от -3 до $+5$. Наиболее характерна степень окисления $+5$.

Фосфор, как простое вещество, имея промежуточную степень окисления 0, проявляет и окислительные, и восстановительные свойства. Он легко окисляется кислородом, галогенами, серой, а также концентрированной серной и азотной кислотами:



Окисление на воздухе сопровождается разогреванием и свечением, поэтому белый фосфор хранят под водой, с которой он не реагирует.

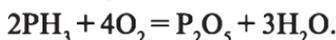
Окислительные свойства фосфор проявляет в соединениях с металлами, образуя фосфиды: $3\text{Ca} + 2\text{P} = \text{Ca}_3\text{P}_2$, которые взаимодействуют с водой и кислотами, образуя при этом фосфин:



С водородом фосфор не взаимодействует.



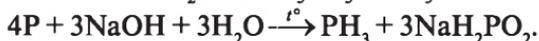
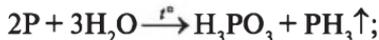
Фосфин — бесцветный газ с характерным запахом гнилой рыбы, малорастворим в воде, но хорошо растворяется в органических растворителях, **очень ядовит**. Воспламеняется на воздухе:



При взаимодействии с сильными кислотами образуются соли фосфония:



При нагревании белый и красный фосфор вступают в окислительно-восстановительные реакции диспропорционирования с водой и щелочами:



Фосфор образует с кислородом два оксида — оксид фосфора(III) P_2O_3 и оксид фосфора(V) P_2O_5 (табл. 50).

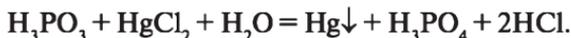
Таблица 50

Свойства оксидов фосфора

P_2O_3	P_2O_5
Физические свойства	
Белое кристаллическое вещество, похожее на воск, легкоплавкое ($t_{\text{пл}}^\circ = 23,8^\circ\text{C}$), ядовит, имеет молекулярную кристаллическую решетку, существует в виде димеров P_4O_6	Белое кристаллическое вещество, похожее на снег, при нагревании возгоняется, имеет молекулярную кристаллическую решетку, существует в виде димеров P_4O_{10} , очень гигроскопичен, поэтому применяется как осушающее и водоотнимающее средство
Химические свойства	
Как кислотные оксиды, оксиды фосфора взаимодействуют с водой, образуя соответствующие оксокислоты:	
$\text{P}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_3$ (фосфористая кислота)	$\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HPO}_3$ (метафосфорная кислота) $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{H}_3\text{PO}_4$ (ортофосфорная кислота) $\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (пирофосфорная кислота)
взаимодействуют со щелочами и основными оксидами, образуя соответствующие соли:	
$\text{P}_2\text{O}_3 + 4\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (фосфит натрия)	$\text{P}_2\text{O}_5 + 6\text{NaOH} = 2\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{P}_2\text{O}_5 + 4\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaNH}_2\text{PO}_4$ $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{CaO} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
сильный восстановитель: $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = \text{P}_2\text{O}_5$	ярко выраженных окислительных свойств не проявляет, так как степень окисления +5 является устойчивой: $\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{C} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{P} + 5\text{CO}$

Фосфорный ангидрид способен поглощать не только гигроскопическую влагу, но и химически связанную воду: $P_2O_5 + 2HClO_4 = 2HPO_3 + Cl_2O_7$. Это свойство используется для получения некоторых ангидридов кислот.

В обычных условиях **фосфористая кислота** H_3PO_3 — бесцветное твердое гигроскопическое вещество, хорошо растворимое в воде. В водном растворе — это электролит средней силы. H_3PO_3 — двухосновная кислота, так как третий атом водорода связан непосредственно с фосфором и на металл не замещается. Соединения фосфора(III) — сильные восстановители. Например, фосфористая кислота восстанавливает малоактивные металлы из их солей:



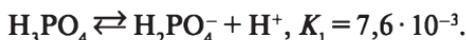
Нагревание фосфористой кислоты ведет к ее разложению до фосфина и ортофосфорной кислоты:



Фосфористая кислота образует два ряда солей: средние, например фосфит кальция $CaHPO_3$, и кислые, например гидрофосфит кальция $Ca(H_2PO_3)_2$.

Фосфиты — сильные восстановители, малорастворимы в воде, кроме солей щелочных металлов.

Наибольшее значение имеет трехосновная **ортофосфорная**, или просто **фосфорная, кислота** H_3PO_4 . Это твердое бесцветное кристаллическое вещество, которое смешивается с водой в любых отношениях. В насыщенном растворе при 20 °С содержится 548 г кислоты на 100 г воды. Фосфорная кислота является кислотой средней силы по первой ступени диссоциации:



На второй ступени диссоциации H_3PO_4 является слабой кислотой ($K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$), по третьей ступени — очень слабой ($K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$), у HPO_4^{2-} преобладают основные свойства.

H_3PO_4 проявляет все общие свойства кислот: взаимодействует с активными металлами, с основными оксидами и основаниями, образует соли аммония (табл. 51).

Таблица 51

Химические свойства ортофосфорной кислоты

Реагент	Химизм процесса	Примечание
Металлы	$3Ca + 2H_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 \downarrow + 3H_2 \uparrow$	Реагирует с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода; выступает в роли окислителя за счет H^+
Основные оксиды	$3CaO + 2H_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 \downarrow + 3H_2O$	Фосфат кальция входит в состав скелета
Основания	$3KOH + H_3PO_4 = K_3PO_4 + 3H_2O$ $2KOH + H_3PO_4 = K_2HPO_4 + 2H_2O$ $KOH + H_3PO_4 = KH_2PO_4 + H_2O$	Как кислота трехосновная образует средние (фосфаты) и кислые (гидро- и дигидрофосфаты) соли
Соли	$3Na_2CO_3 + 2H_3PO_4 = 2Na_3PO_4 + 3CO_2 \uparrow + 3H_2O$ $3AgNO_3 + H_3PO_4 = Ag_3PO_4 \downarrow + 3HNO_3$	Реагирует с солями более слабых и летучих кислот качественная реакция (выпадает желтый осадок)
Аммиак	$NH_3 + H_3PO_4 = NH_4H_2PO_4$ $2NH_3 + H_3PO_4 = (NH_4)_2HPO_4$	Средняя соль не образуется, т. к. полностью гидролизуется

⚠ В отличие от азотной кислоты ортофосфорная кислота **окислителем** за счет аниона PO_4^{3-} **не является**, т. к. имеет тетраэдрическую структуру, известную повышенной инертностью.

Растворимые в воде средние соли, фосфаты, сильно гидролизованы. Большинство средних солей фосфорной кислоты в воде нерастворимы, кроме солей щелочных металлов и аммония. Двух- и однозамещенные фосфаты растворимы значительно лучше.

Вопросы и задания

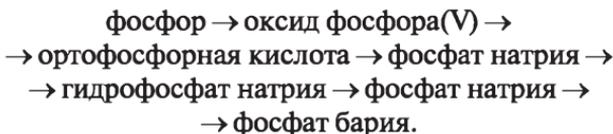
1. Сравните окислительно-восстановительную активность азота и фосфора. Объясните причину различий. Ответ подтвердите уравнениями реакций.
2. Напишите не менее пяти уравнений различных реакций, в которых фосфор меняет свою степень окисления.
3. С какими из перечисленных веществ будет взаимодействовать оксид фосфора(V): вода, оксид кальция, оксид

марганца(VII), гидроксид калия, гидроксид алюминия, соляная кислота, азотная кислота? Напишите уравнения возможных реакций.

4. С какими из перечисленных веществ может вступить в реакцию ортофосфорная кислота:
- а) серебро;
 - б) оксид цинка;
 - в) хлорид бария;
 - г) гидроксид кальция;
 - д) оксид серы(VI)?

Напишите ионные уравнения возможных реакций.

5. Какую массу оксида фосфора(V) и воды нужно взять для приготовления 490 г 20%-го раствора ортофосфорной кислоты? *Ответ:* 71 г P_2O_5 ; 419 г H_2O .
6. Сравните физические и химические свойства аммиака и фосфина. У какого соединения основные свойства выражены сильнее? Почему? Какое действие они оказывают на организм человека?
7. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



§ 41. Биологическая роль азота, фосфора.

Применение азота, фосфора и их соединений в медицине, народном хозяйстве.

Качественные реакции на катион аммония, нитрит- и нитрат-анионы

Азот является элементом, необходимым для существования животных и растений, он входит в состав белков (16–18% по массе), аминокислот, нуклеиновых кислот, нуклеопротеидов, хлорофилла, гемоглобина и др. В составе живых клеток по числу атомов азота около 2%, по массовой доле — около 2,5% (четвертое место после водорода, углерода и кислорода). В связи с этим значительное количество связанного азота

содержится в живых организмах, «мертвой органике» и дисперсном веществе морей и океанов. Это количество оценивается примерно в $1,9 \cdot 10^{11}$ т.

Свободный азот N_2 сам по себе не обладает биологической ролью. Его биологическая роль обусловлена теми соединениями, в состав которых он входит. Так, в составе аминокислот он обеспечивает образование пептидов и белков; в составе нуклеотидов образует ДНК и РНК, посредством которых обеспечивается передача наследственной информации; в составе гемоглобина азот обеспечивает транспорт кислорода от легких к органам и тканям.

Многие гормоны, являющиеся производными аминокислот, также содержат азот: тироксин, инсулин, адреналин и др. Суточная потребность в азоте, составляющая 10–20 г, соответствует 60–100 г белка в сутки.

Последствия дефицита азота, вернее, веществ, его содержащих, выражаются в нарушении обмена белков, азотсодержащих соединений. Проявляется дефицит азота в дистрофии, отеках, задержке умственного развития, апатии и др.

Токсикология азота и его соединений

Сам по себе атмосферный азот достаточно инертен, чтобы оказывать непосредственное влияние на организм человека и млекопитающих. Тем не менее при повышенном давлении он вызывает наркоз, опьянение или удушье (при недостатке кислорода). При работе в условиях повышенного давления, например на глубине водоемов, в крови растворяется повышенное количество азота, а при быстром снижении давления образуются пузырьки газа, которые могут закупорить мелкие сосуды (эмболия), что вызывает «кессонную» болезнь.

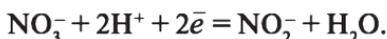
Многие соединения азота очень активны и нередко токсичны.

Молекула NO обладает широким спектром биологического действия, которое условно можно разделить на регуляторное, защитное и вредное. NO участвует в регуляции систем внутри- и межклеточной сигнализации, отвечает за эндотелиальную релаксацию гладких мышц, предотвращаю-

щую агрегацию тромбоцитов, участвует в процессах нервной, репродуктивной и иммунной систем. NO также обладает цитотоксическими и цитостатическими свойствами. Клетки-киллеры иммунной системы используют оксид азота для уничтожения бактерий и клеток злокачественных опухолей.

 С нарушением биосинтеза и метаболизма NO связаны такие заболевания, как артериальная гипертензия, ишемическая болезнь сердца, инфаркт миокарда, первичная легочная гипертензия, бронхиальная астма, невротическая депрессия, эпилепсия, нейродегенеративные заболевания (болезнь Альцгеймера, болезнь Паркинсона), сахарный диабет, импотенция и др.

Очень опасно, когда азот поступает в организм в составе токсичных веществ, например нитратов и нитритов. Содержащиеся в некоторых продуктах, в основном фруктах и овощах, нитраты могут в организме восстанавливаться до токсичных нитритов:



В связи с этим санитарные нормы содержания нитратов в питьевой воде не более 10 мг/л. Более высокое содержание нитратов может привести к заболеванию раком желудка.

Соединения азота, применяемые в медицине

1. **Нашатырный спирт** (25%-й раствор NH_3) применяется как средство для возбуждения дыхательного центра при обморочных состояниях, угаре, опьянении. Раствор аммиака оказывает антимикробное действие и хорошо очищает кожу.

2. **Нашатырь** NH_4Cl применяется внутрь при отеках сердечного происхождения, а также как отхаркивающее при бронхитах, пневмониях и т. д.

3. **Оксид азота** N_2O — физиологически активное соединение. Вдыхание малых доз вызывает опьяняющее действие, в больших дозах — потерю болевой чувствительности, благодаря чему находит применение в хирургической практике как анестезирующее средство в смеси с кислородом.

4. **Нитрит натрия** NaNO_2 применяется как сосудорасширяющее средство при стенокардии, а также при отравлении цианидами (внутривенно вводится 5 мл 1%-го раствора NaNO_2).

5. **Азотная кислота** HNO_3 применяется наружно для прижигания и выведения бородавок и мозолей.

6. **Органические эфиры:** нитроглицерин, нитронол, эринит и др., вызывающие расширение кровеносных сосудов за счет воздействия на гладкую мускулатуру кровеносных сосудов и, вследствие этого, понижение артериального давления.

7. **Нитропроизводные фурафузола** — фуразолин, фурадонин, фурацилин и др. применяют в медицинской практике как антимикробные средства.

8. **Жидкий азот** с температурой кипения $-195,8^\circ\text{C}$ применяется в медицинской практике при криотерапии — в действии низких температур на кожу. В одних случаях воздействие жидкого азота на кожу осуществляется с целью гибели и деструкции тканей, в других — с целью сужения кровеносных сосудов. Этот процесс сопровождается последующим расширением активных и резервных капилляров, благодаря чему усиливается приток крови к месту обработки. Гибель и деструкция тканей нужны, когда методом глубокой заморозки надо удалить патологическое новообразование.

Качественные реакции

Качественная реакция на ион аммония. Едкие щелочи разлагают соли аммония с выделением аммиака, который определяется по запаху или посинению красной лакмусовой бумажки:

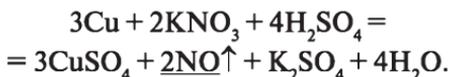


Качественная реакция на нитрит-анион NO_2^- . Йодид калия в присутствии разбавленной серной кислоты окисляется нитритами до свободного йода, который распознается по посинению крахмальной бумажки:



Качественные реакции на нитрат-анион NO_3^- .

1) Нитраты в растворе не проявляют окислительных способностей, но при подкислении раствора способны окислить, например, медь:



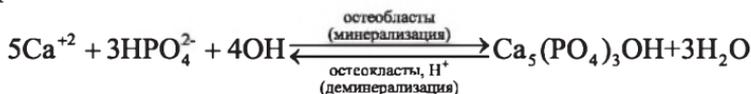
2) Дифениламин (C_6H_5)₂NH с анионом NO_3^- образует интенсивно-синее окрашивание.

Фосфор — это органогенный макроэлемент, входит в состав всех живых организмов (содержится в костях, мышцах, нервных тканях, в виде PO_4^{3-} входит в состав нуклеиновых кислот). Содержание фосфора в теле взрослого человека около 1% (≈ 700 г на 70 кг массы тела). Суточная потребность человека в фосфоре составляет 1,3 г. В организме основное количество фосфора содержится в костях ($\approx 85\%$), много фосфора в мышцах и нервной ткани. Вместе с кальцием, фтором и хлором, фосфор формирует зубную эмаль.

В организме фосфор встречается только в виде органических и неорганических фосфатов, которые выполняют следующие функции.

1) Служат структурными компонентами скелета.

Основным минеральным компонентом костной ткани является гидроксифосфат кальция (гидроксиапатит) $Ca_5(PO_4)_3OH$. Образование костной ткани можно отразить уравнением:



Кроме того, в поверхностных слоях костей образуется некоторое количество более растворимого аморфного фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$, который постепенно превращается в гидроксиапатит и является лабильным резервом ионов кальция и фосфатов в организме. Обмен фосфора в организме связан с обменом кальцием: при увеличении содержания кальция в крови уменьшается содержание фосфатов.

2) Аккумулируют и переносят энергию. Аденозинтрифосфат (АТФ) образуется в митохондриях клетки за счет энергии биологического окисления и функционирует в клетках как промежуточный продукт, обеспечивающий организм энергией, которая выделяется при гидролизе АТФ за счет разрыва макроэргической связи $P\sim O$:



3) В виде разных фосфолипидов образуют клеточные мембраны, входят в состав нервной ткани, участвуют в транспорте высших жирных кислот, холестерина.

4) Образуют фосфатную буферную систему организма, которая поддерживает кислотно-щелочной баланс.

5) Входят в состав нуклеиновых кислот, многих других биологически важных соединений.

Токсикология фосфора и его соединений

Белый фосфор — его ядовитость обусловлена растворимостью в липидах мембран клеток. Смертельная доза для человека 0,05–0,15 г. Попадая на кожу, тлеющий белый фосфор вызывает тяжелые ожоги.

Фосфин — ядовитый газ, действует на нервную систему, нарушает обмен веществ. ПДК = 0,01 мг/м³ в атмосферном воздухе. Его использовали в Первую мировую войну в качестве боевого отравляющего вещества.

Фосфорорганические пестициды (хлорофос, карбофос) токсичны для человека, оказывают нервно-паралитическое действие.

Боевые отравляющие вещества (зарин, зоман, табун и др.) являются соединениями фосфора.

Фосфорные удобрения в избытке приводят к эвтрофикации водоемов, гибели естественных обитателей.

Применение соединений фосфора в медицине, народном хозяйстве

1. **Фитин** — органический препарат фосфора, содержащий смесь кальциевых и магниевых солей. Стимулирует кроветворение, усиливает рост и развитие костной ткани.

2. **Кальция глицерофосфат** — общеукрепляющее и тонизирующее средство.

3. **Фосфэстрол** (эфир фосфорной кислоты) применяют при лечении рака предстательной железы.

4. **NaH₂PO₄ (натрия дигидрофосфат)** — антацидное средство. Используют при отравлении кислотами. Входит в состав препарата «Уродан».

5. **Ортофосфорная кислота** применяется для подкисления различных напитков.

6. **Гидрофосфаты калия** KH_2PO_4 и K_2HPO_4 входят в состав пекарских дрожжей. K_2HPO_4 входит в состав питательной среды для выращивания грибов, продуцирующих пенициллины.

7. **Трифосфат натрия** является компонентом многих моющих средств.

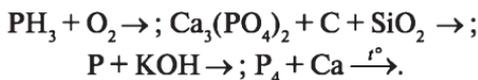


Первые спички были изобретены в 1805 г. Парижанин Жан Шансель покрыл кончики тонких деревянных лучинок смесью бертолетовой соли (хлората калия KClO_3) с сахаром и камедью, а зажигал спички, окуная их в концентрированную серную кислоту. Этот «кислотный» способ не нашел распространения. Зажигать спички трением о наждачную бумагу придумал в 1827 г. аптекарь Джон Уолкер. В начале 1830-х гг. появились фосфорные спички. Студент-химик Шарль Сория во Франции и химик Камерер в Германии были, видимо, среди первых, кому удалось найти легковоспламеняющиеся при трении составы с фосфором. Горючую смесь таких спичек требовалось тщательно изолировать от воздуха, иначе фосфор легко воспламенялся. Это были весьма опасные спички. В 1847 г. австрийский химик Шретер открыл красный фосфор, активность которого гораздо ниже, чем у белого фосфора. Он вытеснил токсичный белый фосфор из производства спичек. Безопасные шведские спички появились в 1866–1868 гг. Головки этих спичек совсем не содержали фосфора и состояли из смеси KClO_3 и Sb_2S_3 в такой пропорции, что ни при контакте с воздухом, ни при трении о шероховатую поверхность они не воспламенялись. на боковую поверхность коробок наносили смесь, содержащую красный фосфор. Примерно такими спичками мы пользуемся и сегодня. Производство спичек в России началось в 1837 г., ввоз и производство спичек с белым фосфором были запрещены с 1875 г. (Раков Э. Г. Шведские и другие ... спички. Химия. №06 (605), 8-15.02.2003 <http://him.1september.ru/>)

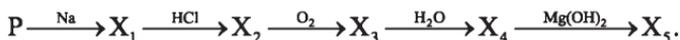
Вопросы и задания

1. Определите степень окисления фосфора в соединениях: PH_3 ; P_2O_5 ; P_2S_3 ; Ca_3P_2 ; PH_4I ; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; P_2O_3 . Определите тип связи в соединениях.

2. Закончите уравнения и подберите коэффициенты методом электронного баланса:



3. Водные растворы каких из нижеперечисленных веществ будут вызывать изменения окраски индикатора фенолфталеина: фосфат калия, хлорид натрия, дигидрофосфат натрия, нитрит натрия, гидрофосфат натрия, фосфат кальция? Напишите ионные и молекулярные уравнения процессов, протекающих в водных растворах солей.
4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Назовите вещества.

5. Используя разные источники информации, в том числе Интернет, подготовьте сообщение об экологических проблемах, связанных с использованием азотных и фосфорных удобрений.

Тема 2.1.4. Главная подгруппа IV группы ПСЭ

После изучения темы 2.1.4 студенты должны

знать: особенности электронного строения атомов элементов IV-A группы и связанные с этим характерные химические свойства, особенности строения и свойств аллотропных модификаций углерода, свойства важнейших соединений углерода и кремния, биологическую роль углерода, применение в медицине и фармации соединений углерода и кремния;

уметь: составлять уравнения реакций, описывающих способы получения и химические свойства углерода, кремния и их соединений; решать расчетные задачи.

§ 42. Общая характеристика элементов IV группы главной подгруппы ПСЭ Д. И. Менделеева.

Углерод. Характеристика углерода, распространение в природе, получение, свойства, применение

К *p*-элементам IV группы относятся углерод С, кремний Si, германий Ge, олово Sn, свинец Pb. Углерод и кремний являются типическими неметаллами, а германий, олово и свинец — металлами.

Как и в других главных подгруппах, в подгруппе углерода с возрастанием порядкового номера элемента сверху вниз увеличиваются размеры атомов, ослабевают неметаллические свойства, усиливаются металлические. С увеличением атомного номера возрастает атомный радиус, уменьшается энергия ионизации и электроотрицательность элементов (табл. 52).

Таблица 52

Физико-химические характеристики *p*-элементов IV-A группы

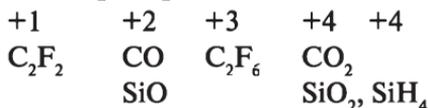
Характеристики	C	Si	Ge	Sn	Pb
Строение внешнего энергетического уровня	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
Энергия ионизации, эВ	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
Сродство атомов к электрону, эВ	1,27	1,84	1,74	—	—
Относительная электроотрицательность (ОЭО)	2,5	1,8	1,8	1,8	1,8
Радиус атома, нм	0,077	0,134	0,139	0,158	0,175
Радиус иона Э^{2+} , Э^{4+} , нм		0,139	0,065 0,044	0,102 0,067	0,126 0,076
Степени окисления	-4, +2, <u>+4</u>	-4, +2, <u>+4</u>	-4, +2, <u>+4</u>	+2, <u>+4</u>	+2, <u>+4</u>
Температура плавления, °С	3800 (графит)	1423	958	232	327

Окончание табл. 52

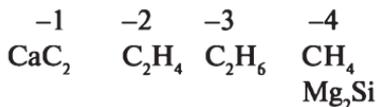
Характеристики	C	Si	Ge	Sn	Pb
Температура кипения, °C	–	2355	2850	2650	1750
Содержание в организме человека, % (масс)	21,15	$1 \cdot 10^{-3}$			$1 \cdot 10^{-6}$ (2 мг)
Содержание в земной коре, % (масс)	0,35	27,6	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Поскольку в атомах элементов IV-A группы электронная конфигурация внешнего энергетического уровня — ns^2np^2 , элементы проявляют валентность II. При возбуждении атомов s -электрон переходит на p -подуровень и все 4 электрона внешнего уровня ns^1np^3 — становятся неспаренными, и валентность становится максимальной — IV. Углерод и кремний образуют очень мало соединений, в которых они двухвалентны; почти во всех устойчивых соединениях они четырехвалентны.

Углерод и кремний, являясь неметаллами, проявляют в различных соединениях как положительные, так и отрицательные степени окисления. В соединениях с более электроотрицательными элементами их степень окисления положительна, например:



В соединениях с менее электроотрицательными элементами их степень окисления отрицательна, например:



 Германий, олово и свинец во всех соединениях проявляют только положительную степень окисления. При переходе от углерода к свинцу повышается устойчивость степени окисления +2 по сравнению со степенью окисления +4.

Таблица 53

Оксиды и гидроксиды элементов подгруппы углерода

Углерод	Кремний	Германий	Олово	Свинец
CO — несолеобразующий оксид	SiO — несолеобразующий оксид	GeO — амфотерный оксид	SnO — амфотерный оксид	PbO — амфотерный оксид
CO ₂ — кислотный оксид	SiO ₂ — кислотный оксид	GeO ₂ — амфотерный оксид	SnO ₂ — амфотерный оксид с преобладанием основных свойств	PbO ₂ — амфотерный оксид с преобладанием основных свойств
H ₂ CO ₃ — слабая нестойкая угольная кислота	H ₂ SiO ₃ (SiO ₂ ·H ₂ O) — слабая кислота, имеет полимерную структуру	Ge(OH) ₄ — амфотерный гидроксид	Sn(OH) ₄ — амфотерный гидроксид с преобладанием основных свойств	Pb(OH) ₄ — амфотерный гидроксид с преобладанием основных свойств

Элементы подгруппы углерода образуют летучие водородные соединения с общей формулой ЭН₄. Среди них только метан СН₄ является устойчивым соединением. Силан SiH₄ малоустойчив, самовоспламеняется на воздухе. Еще менее устойчивы гидриды германия, олова и свинца.

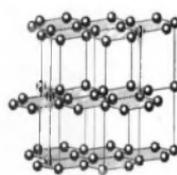
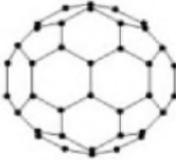
Углерод и его свойства

Углерод, являясь обязательным элементом любого органического соединения, весьма распространен в биосфере. В природе он встречается как в свободном виде — в форме модификаций — алмаза, графита и карбина, так и в виде соединений. В земной коре углерод находится в виде карбонатных минералов, в составе каменного угля, нефти, природного горючего газа. В атмосфере, где он находится в виде углекислого газа, на долю его приходится 0,03% по массе. Из карбонатных пород наиболее распространены известняк и мрамор (CaCO₃), магнезит (MgCO₃), доломит (MgCO₃·CaCO₃) и др. По распространенности в земной коре углерод уступает многим другим элементам. На его долю приходится всего 0,02% по массе. Однако его роль в живой и неживой природе огромна. В организме человека его массовая доля составляет 21%.

Углерод в природе существует в виде трех аллотропных модификаций — алмаза, графита и карбина. Карбин впервые был получен в 1960 г. химическим путем, а затем найден в природе минерал, оказавшийся линейной формой углерода, т. е. карбином. Позже был синтезирован из графита фуллерен — еще одна модификация углерода (табл. 54).

Таблица 54

Аллотропные модификации углерода

Аллотр. модификация	Строение	Физические свойства
Алмаз	 <p>Тип гибридизации АО углерода sp^3</p>	Бесцветное, прозрачное, очень твердое вещество. Имеет низкие электро- и теплопроводность
Графит	 <p>Тип гибридизации АО углерода sp^2</p>	Темно-серое, непрозрачное вещество, с металлическим блеском, обладает электро- и теплопроводностью
Карбин	<p>Тип гибридизации АО углерода sp. Существует в виде цепей: $-C \equiv C - C \equiv C -$ и $=C=C=C=C=$</p> 	Белое вещество, при нагревании превращающееся в графит. Материал для сверхпрочных волокон, полупроводник
Фуллерен	<p>Атомы углерода образуют молекулы C_{60}, C_{70} и др. Тип гибридизации АО углерода sp^2</p> 	Кристаллы фуллерена относятся к молекулярному типу. Фуллерен C_{60} возгоняется при $800^\circ C$

 Перспективной проблемой химии фуллеренов является синтез водорастворимых соединений фуллеренов. Решение этой проблемы позволит создать новый класс биологически активных веществ для фармакологии.

Иногда к аллотропным модификациям относят аморфный углерод, представителями которого являются кокс, сажа и древесный уголь. Древесный уголь — пористый продукт длительного нагревания древесины без доступа воздуха. Из древесного угля путем его обработки перегретым паром при высокой температуре получают **активированный уголь**, который обладает высокими адсорбционными свойствами и применяется в противогазах, бытовых фильтрах для очистки воды, при производстве сахара и спирта, а также в качестве лекарственного средства при отравлениях, аллергии, скопленнии газов в пищеварительном тракте.

 Кровь при контакте с карбином (аллотропная модификация углерода) не образует сгустков — тромбов, поэтому волокно с покрытием из карбина стали применять при изготовлении неотторгаемых организмом кровеносных сосудов.

На рубеже 70-80-х гг. XX в. английским химикам удалось получить ткань из активированного угля. С помощью повязок из такой ткани из крови удаляли избыток медикаментов, токсины и другие продукты жизнедеятельности микроорганизмов.

Аллотропные модификации различаются по химической активности. Алмаз и графит отличаются химической инертностью, устойчивы к действию кислот, щелочей. Наибольшей химической активностью отличается аморфный углерод (сажа, уголь, кокс).

Атомы углерода способны соединяться друг с другом с образованием углерод-углеродных цепей — линейных, разветвленных и циклических.

Кроме обычных, одинарных связей между атомами углерода образуются также двойные и тройные связи: $>C=C<$, $-C\equiv C-$. Атом углерода может находиться в трех разных состояниях гибридизации: sp^3 , sp^2 , sp .

Благодаря уникальной способности атомов углерода соединяться между собой прочными связями, образуется огромное количество разнообразных органических соединений.

Так как степень окисления углерода равна 0 (промежуточная степень окисления для углерода), он проявляет и восстановительные, и окислительные свойства. Восстановительные свойства наиболее характерны для углерода. При обычной температуре углерод проявляет невысокую химическую активность. При нагревании реакционная способность существенно возрастает (табл. 55).

Таблица 55

Химические свойства углерода

Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
C — восстановитель ($C^0 - 2\bar{e} = C^{+2}$, $C^0 - 4\bar{e} = C^{+4}$)		
Кислород	$C + O_2 = CO_2$ $2C + O_2 = 2CO$ (при недостатке O_2)	Алмаз и графит инертны, горят только в чистом кислороде. Аморфный уголь горит легко, при этом образуется преимущественно CO_2
Галогены	$C + 2F_2 = CF_4$; $C + 2Cl_2 = CCl_4$	Из галогенов наиболее легко взаимодействует фтор
Азот, водород	$2C + N_2 = C_2N_2$ дигидрициан $H_2 + N_2 + 2C = 2HCN$	При пропускании электрического разряда между угольными электродами образуется ядовитый газ — дигидрициан, а в присутствии водорода — ядовитый циановодород
Сера	$C + 2S = CS_2$	Сероуглерод — неполярный растворитель
Оксиды металлов	$Fe_2O_3 + 3C \xrightarrow{t^\circ} 2Fe + 3CO$ $CaO + C \xrightarrow{t^\circ} Ca + CO$ $Al_2O_3 + 3C \xrightarrow{t^\circ} 2Al + 3CO$ $CaO + 3C_{(изб.)} \xrightarrow{t^\circ} CaC_2 + CO$ $2Al_2O_3 + 9C_{(изб.)} \xrightarrow{t^\circ} Al_4C_3 + 6CO$	Образующиеся при взаимодействии избытка углерода с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов карбиды легко разлагаются водой и кислотами с образованием соответствующих углеводородов. Получение металлов — карботермия
Оксиды неметаллов	$2C + SiO_2 \xrightarrow{t^\circ} Si + 2CO$ $C + H_2O_{(пар)} \xrightarrow{t^\circ} \underbrace{CO + H_2}_{\text{водяной газ}}$	Используются для получения кремния и водорода

Окончание табл. 55

Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
Кислоты	$\text{C} + 4\text{HNO}_{3(\text{конц.})} =$ $= \text{CO}_2 + 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} =$ $= \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Активированный или древесный уголь окисляется кислотами
$\text{C} - \text{окислитель} (\text{C}^0 + 4\bar{e} = \text{C}^{-4})$		
Металлы	$4\text{Al} + 3\text{C} \xrightarrow{t^\circ} \text{Al}_4\text{C}_3$ $2\text{C} + \text{Ca} \xrightarrow{t^\circ} \text{CaC}_2$	Реакции идут только с активными металлами
Водород	$\text{C} + 2\text{H}_2 \xrightleftharpoons[t, \text{Ni}]{} \text{CH}_4$	Промышленный способ получения метана
Неметаллы	$\text{C} + 4\text{B} = \text{B}_4\text{C}$ $\text{C} + \text{Si} = \text{SiC}$	Карбиды бора и кремния отличаются чрезвычайной твердостью, тугоплавкостью и химической инертностью

Вопросы и задания

- Составьте электронные и электронно-графические формулы углерода в степенях окисления -4 , $+2$, $+4$. Приведите примеры соединений углерода с указанными степенями окисления.
- Какой процесс называется адсорбцией? Как получают и где применяют активированный уголь? Чем обусловлена его высокая адсорбционная способность?
- Какие аллотропные видоизменения углерода вам известны? Чем обусловлено различие в их физико-химических свойствах?
- Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты методом электронного баланса:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow ;$$

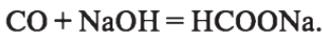
$$\text{C} + 4\text{HNO}_{3(\text{конц.})} \rightarrow ;$$

$$\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow .$$
- Вычислите, какую минимальную массу угля надо сжечь, чтобы выделившейся теплоты хватило для получения 0,5 т жженой извести CaO из известняка. Тепловые эффекты реакции горения угля и разложения известняка соответственно равны $+401$ кДж, -180 кДж. *Ответ:* 48 кг.

Окончание табл. 57

Свойства	Уравнения реакций	Примечания
	$\text{CO} + \text{Cl}_2 \xrightarrow[\text{(фосген)}]{\text{С}_{\text{мг}}, t^{\circ}, p} \text{COCl}_2$	Фосген очень ядовит. В первую мировую войну использовался как боевое отравляющее вещество
СО — окислитель	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \xrightarrow[\text{СН}_3\text{ОН}]{\text{ZnO}, t^{\circ}, p}$ $\text{CO} + \text{NH}_3 \xrightarrow[\text{HCN} + \text{H}_2\text{O}]{t, \text{kat}}$	Получение метанола таким образом доминирует в промышленности. Образуется ядовитая синильная кислота
СО — лиганд и окислитель	$\text{Fe} + 5\text{CO} \xrightarrow{t^{\circ}} [\text{Fe}(\text{CO})_5]$ пентакарбонил железа (0) $\text{Ni} + 4\text{CO} \xrightarrow{t^{\circ}} [\text{Ni}(\text{CO})_4]$ тетракарбонил никеля (0)	Карбонилы металлов — летучие ядовитые жидкости, которые используются для получения из них чистых металлов

Оксид углерода(II) проявляет свойства несолеобразующего оксида формально (т. е. при обычных условиях). В жестких условиях (при t° и p) СО, как кислотный оксид, со щелочами дает соли муравьиной кислоты:



❗ **Монооксид углерода** — один из самых опасных загрязнителей атмосферного воздуха. Особенно высока его концентрация на городских транспортных магистралях.

СО₂ — оксид углерода(IV) (углекислый газ). Бесцветный, негорючий газ, с чуть кисловатым запахом и вкусом, в 1,5 раза тяжелее воздуха, не поддерживает дыхание и горение (содержание в воздухе СО₂ более 10% смертельно опасно), при комнатной температуре и $p = 60$ атм конденсируется в жидкость, которую хранят в стальных баллонах, при быстром испарении жидкого СО₂ поглощается много теплоты и он превращается в снегообразную твердую массу — «сухой лед». Твердый СО₂ имеет молекулярную решетку.

Таблица 58

Способы получения оксида углерода(IV)

Промышленные способы	Лабораторные способы
1) Сжигание угля: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ 2) Сжигание углеводородов: $\text{C}_x\text{H}_y + \frac{2x + 0,5y}{2} \text{O}_2 = x\text{CO}_2 + 0,5y\text{H}_2\text{O}$ 3) Разложение известняка: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	Воздействие на нерастворимые карбонаты сильных кислот: $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Тип гибридизации АО углерода в молекуле CO_2 — sp , молекула имеет линейное строение, неполярна — $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, поэтому углекислый газ плохо растворим в воде. По свойствам — это типичный кислотный оксид, поэтому взаимодействует с основными оксидами, щелочами, водой (табл. 59).

Таблица 59

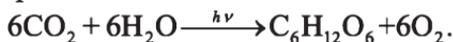
Химические свойства оксида углерода (IV)

Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
H_2O	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	Неполярный CO_2 , плохо растворяется в воде (0,03 моль/л при 25 °С), образуя вначале гидрат $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который медленно и обратимо превращается в неустойчивую угольную кислоту, существующую только в растворах
Основания	$\begin{aligned} \text{CO}_2 + 2\text{NaOH} &= \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \\ \text{CO}_2 + \text{NaOH} &= \text{NaHCO}_3 \\ \text{CO}_2 + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 &= \\ &= (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$	Со слабыми основаниями CO_2 образует преимущественно основные соли
Восстановители	$\begin{aligned} \text{CO}_2 + 2\text{Mg} &\xrightarrow{t^\circ} 2\text{MgO} + \text{C} \\ \text{CO}_2 + \text{C} &\xrightarrow{t^\circ} 2\text{CO} \\ \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 &\xrightarrow{t^\circ} \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \\ &\text{карбамид} \\ &\text{(мочевина)} \end{aligned}$	CO_2 — окислитель; зажженная на воздухе магниевая лента горит в атмосфере углекислого газа. Мочевина — конечный продукт обмена веществ в организме
Основные оксиды	$\begin{aligned} \text{CO}_2 + \text{CaO} &= \text{CaCO}_3 \\ \text{CO}_2 + \text{MgO} &= \text{MgCO}_3 \end{aligned}$	CO_2 реагирует с оксидами щелочных, щелочно-земельных металлов и оксидом магния
Соли	$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} &= \\ &= \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow + \text{Na}_2\text{CO}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{OK} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} &= \\ &= \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \end{aligned}$	Реакции возможны в растворах солей более слабых кислот, чем угольная
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ качественная реакция на CO_2	$\begin{aligned} \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 &= \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} \\ \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} &= \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \end{aligned}$	При пропускании CO_2 через известковую воду образуется осадок CaCO_3 , который затем растворяется в избытке CO_2 , превращаясь в гидрокарбонат кальция

 Любая вода на Земле (речная, морская, подземная и т. д.) содержит растворенный углекислый газ из окружающей среды, причем растворимость CO_2 в морской воде в несколько раз выше, чем в пресной.

Равновесие в системе: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ имеет очень большое значение для протекания многих природных процессов, а также биохимических реакций в живых организмах. CO_2 входит в состав гидрокарбонатной буферной системы, поддерживающей постоянство рН в организме.

На глубине водоемов метанобразующие бактерии переводят углекислый газ и водород в метан: $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Важнейшей биохимической реакцией с участием углекислого газа является фотосинтез:



Угольная кислота H_2CO_3 — это слабая двухосновная кислота, существует только в водных растворах, диссоциирует ступенчато, с образованием гидрокарбонат- и карбонат-анионов, образует два ряда солей: кислые — гидрокарбонаты и средние — карбонаты:



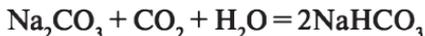
Угольная кислота термически неустойчива, даже при слабом нагревании распадается на CO_2 и H_2O , а ее соли вполне устойчивы.

Получение солей угольной кислоты

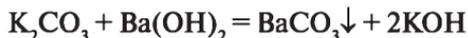
1. Пропускание углекислого газа через растворы щелочей или аммиака:

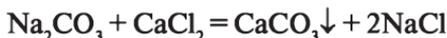


(сначала образуются карбонаты, а затем при дальнейшем пропускании CO_2 гидрокарбонаты:



2. По обменной реакции с другими солями или щелочью:





(реакции протекают, если исходные вещества растворимы в воде и в результате реакции образуется осадок).

Растворимы карбонаты щелочных металлов и аммония.

Таблица 60

Свойства солей угольной кислоты

Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
H ₂ O	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$	Гидролиз растворимых карбонатов. Идет преимущественно по I ступени
Кислоты	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH} =$ $= 2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{MgCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KHCO}_3$ $\text{MgCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	Уксусная кислота более сильная, чем угольная. Избыток CO ₂ переводит средние соли в кислые
Соли	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2 = \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NaCl}$	Взаимодействие при условии, что среди образующихся солей есть нерастворимые
Щелочи	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaCO}_3\downarrow + 2\text{NaOH}$ $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{NaHCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 =$ $= \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	Гидрокарбонаты переходят в карбонаты
Оксиды углерода, кремния	$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2\uparrow$	Карбонаты переходят в гидрокарбонаты

❗ Интересно отношение карбонатов и гидрокарбонатов к нагреванию:

карбонаты щелочных металлов термически устойчивы (плавятся без разложения); карбонаты остальных металлов разлагаются до плавления:

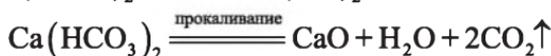
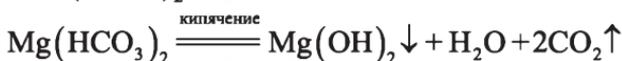
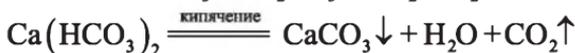


(используется для получения негашеной извести);

легко разлагаются соли аммония (без образования твердого остатка):

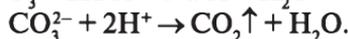


гидрокарбонаты при нагревании переходят в карбонаты:

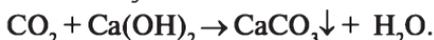


малахит

Качественная реакция на карбонат-ион:



Чтобы убедиться, что выделяющийся газ — CO_2 , его пропускают через известковую воду, которая мутнеет за счет образования осадка CaCO_3 :



При пропускании избытка CO_2 выпавший осадок CaCO_3 растворяется:



Последние две реакции рассматривают как качественные на углекислый газ.

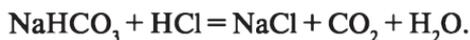
Применение соединений углерода в медицине

1. **Активированный уголь** (гидрофобный сорбент) — адсорбирующее средство при диспепсии, метеоризме, пищевых интоксикациях, отравлениях алкалоидами и солями тяжелых металлов.

2. **Мел CaCO_3 , белая магнезия $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$** — антацидные препараты, уменьшают кислотность желудочного сока за счет нейтрализации соляной кислоты, содержащейся в нем:



3. **Сода питьевая NaHCO_3** применяется при заболеваниях, сопровождающихся ацидозом (диабет, инфекции) в качестве отхаркивающего средства:

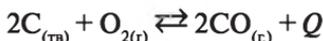


4. **Муравьиная кислота НСООН** — антисептическое, наружное средство для растираний при миозитах и невралгиях.

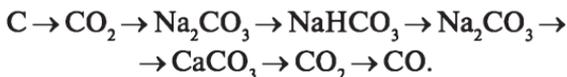
5. **Формалин** в виде 35–37%-го раствора формальдегида (НСНО) применяется как дезинфицирующее средство.

Вопросы и задания

1. Охарактеризуйте способы получения оксидов углерода. Какие химические свойства проявляют эти оксиды?
2. Каковы валентность и степень окисления углерода в СО и СО₂? Составьте схемы образования этих молекул. Определите тип и механизм образования химической связи в этих соединениях.
3. В какую сторону сместится равновесие в системе:



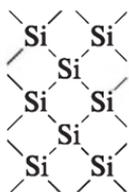
- а) при повышении температуры;
 - б) при уменьшении концентрации оксида углерода(II);
 - в) при уменьшении давления;
 - г) при увеличении концентрации кислорода?
4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



5. Через известковую воду пропустили 2 л (н. у.) смеси угарного и углекислого газов. Выпавший осадок отфильтровали, высушили и прокалили. Масса твердого остатка после прокаливания равна 1,372 г. Определите объемные доли газов в исходной смеси. *Ответ: 73%; 27%.*
6. Почему при смешивании растворов карбоната калия и хлорида железа(III) выделяется оксид углерода(IV)? Для объяснения напишите уравнение соответствующей реакции.
7. Подготовьте презентацию на тему: «Соли угольной кислоты, их роль в природе и практической деятельности человека».

§ 44. Кремний и его соединения

Кремний занимает второе место после кислорода по распространенности в земной коре (кларк — 29,5%), причем около 12% массы земной коры приходится на оксид кремния(IV). В свободном состоянии в природе не встречается. Несмотря на такую значительную распространенность, в обычных условиях кремний усваивается организмом в очень малых количествах. Всего в организме взрослого человека содержится около 1 г кремния.



Кремний Si является электронным аналогом углерода, однако кремний имеет больший радиус атома, меньшую электроотрицательность, меньшую энергию ионизации, поэтому по свойствам однотипных соединений (оксидов, кислот) резко отличается от углерода.

Кремний не образует устойчивых цепей из большого числа атомов. При н. у. термодинамически устойчива кубическая алмазоподобная модификация кремния серо-стального цвета.

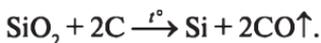
Тип гибридизации атомных орбиталей кремния — sp^3 .

По сравнению с алмазом степень перекрывания электронных облаков меньше, поэтому твердость и температура плавления ниже, электропроводность выше. Кристаллическая решетка атомная.

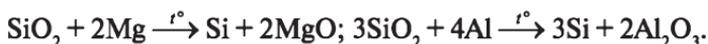
❗ Кремний — важнейший полупроводниковый материал, используется для создания транзисторов, фотоэлементов.

Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. В наиболее стабильных соединениях кремний проявляет степени окисления +4, 0, -4, степень окисления +2 мало характерна для кремния: Mg_2Si^{-4} , $Si^{+2}O$, $Si^{+4}Hal_4$, $Si^{-4}H_4$.

📖 В промышленности для получения кремния используют чистый песок, а в качестве восстановителя — кокс:



В лаборатории в качестве восстановителей используют магний или алюминий:



Наиболее чистый кремний получают восстановлением тетрахлорида кремния водородом или цинком при нагревании.

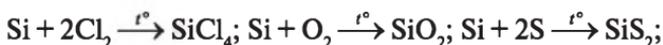
Кремний существует в двух аллотропных модификациях — аморфный и кристаллический. Аморфный кремний — это бурый порошок, не имеющий определенной температуры плавления. Более реакционноспособен, чем кристаллический. Кристаллический кремний имеет серо-стальной цвет, металлический блеск, хотя к металлам не относится. Плотность кристаллического кремния 2420 кг/м^3 , $t_{\text{пл}}^{\circ} = 1420 \text{ }^{\circ}\text{C}$, хрупок.

По химическим свойствам Si — типичный неметалл.

Кремний вступает в ОВР как восстановитель (с неметаллами) и как окислитель (с некоторыми металлами).

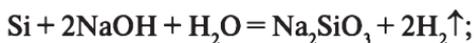
При обычных условиях кремний взаимодействует только со фтором:

$\text{Si} + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4$, а с другими неметаллами он взаимодействует только при нагревании до $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, с углеродом — до $2000 \text{ }^{\circ}\text{C}$:



❗ С водородом кремний непосредственно не реагирует.

Восстановительные свойства кремний проявляет при взаимодействии с некоторыми сложными веществами, например, он растворяется в щелочах:



взаимодействует с плавиковой кислотой:

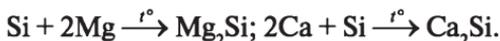


❗ С водными растворами кислот кремний не реагирует.

Кислоты-окислители вызывают пассивацию кремния, образуя плотную оксидную пленку SiO_2 , которая растворяется только при действии плавиковой кислоты.

По отношению к металлам кремний как окислитель ведет себя по-разному: в некоторых расплавленных металлах

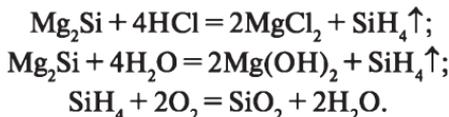
(например, Zn, Al, Sn, Pb) он растворяется, не взаимодействуя с ними; с другими расплавленными металлами образует силициды:



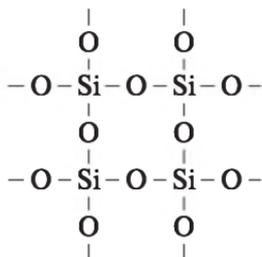
Важнейшими соединениями кремния являются силаны, оксид кремния(IV), кремниевая кислота и ее соли.

Смесь водородных соединений кремния — **кремневодороды**, или **силаны**, — имеют общую формулу $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, где $n = 1 \div 8$. По химическому составу и строению силаны аналогичны углеводородам ряда метана. Моносилан SiH_4 и дисилан Si_2H_6 при обычных условиях газы, более тяжелые силаны — жидкости. Все силаны обладают характерным запахом и весьма ядовиты.

При действии соляной кислоты или воды на силициды металлов получается простейшее водородное соединение кремния — силан SiH_4 , самовоспламеняющийся на воздухе:



Оксид кремния(IV) (кремнезем) SiO_2 — наиболее характерное и устойчивое кислородное соединение кремния, образует три кристаллических модификации: кварц, тридимит, кристобалит. Разновидность кварца в природе — горный хрусталь. Окрашенные разновидности: марион (черный), топаз (дымчатый), аметист (фиолетовый), цитрин (желтый). Волокнистые модификации SiO_2 — халцедон и кварцин. На дне морей и океанов из водорослей образуется аморфный кремний — инфузорная земля.



Структурная единица этих соединений — кремнекислородный тетраэдр. Находящийся в центре тетраэдра кремний соединен с находящимися в вершинах тетраэдра атомами кислорода.

Сами тетраэдры соединены своими вершинами, т. е. каждый атом «O»

соединен с двумя атомами кремния. Кристаллическая решетка атомная.

Оксид кремния относится к кислотным оксидам, но не реагирует с водой. Кислотные свойства SiO_2 проявляются в реакциях растворами и расплавами щелочей, основными оксидами и солями летучих кислот. Эти реакции протекают при нагревании (табл. 61).

Таблица 61

Химические свойства оксида кремния(IV)

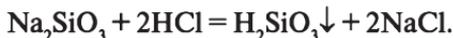
Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Фтор	$\text{SiO}_2 + 2\text{F}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{SiF}_4 + \text{O}_2$	В виде стекловаты SiO_2 горит в атмосфере фтора
Плавиковая кислота	$\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SiF}_4 + 2\text{HF} = \text{H}_2[\text{SiF}_6]$	Другие минеральные кислоты на SiO_2 не действуют
Щелочи	$\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{t^\circ} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Щелочи нельзя хранить в стеклянной посуде
Оксиды	$\text{CaO} + \text{SiO}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{CaSiO}_3$	Реакции идут при спекании
Соли	$\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$ $3\text{SiO}_2 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \xrightarrow{t^\circ} \rightarrow 3\text{CaSiO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + 6\text{SiO}_2 \xrightarrow{t^\circ} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2$	Получение стекла. При замене Na_2CO_3 на поташ (K_2CO_3) получают огнеупорное стекло. Хрусталь содержит вместо Ca^{+2} ионы Pb^{+2} , а вместо Na^+ — ионы K^+

Высший гидроксид кремния — **кремниевая кислота**, которая в свободном виде не выделена и существует только в полимерной форме.

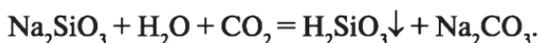
Состав кремниевых кислот может быть выражен общей формулой $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где n и m — целые числа. Если $n = m = 1$, то это H_2SiO_3 — метакремниевая кислота; если $n = 1$, $m = 2$, то это H_4SiO_4 — ортокремниевая кислота; при $n > 1$ — различные поликремниевые кислоты, которые состоят из структурных тетраэдрических звеньев. После обезвоживания нагреванием из них остается оксид кремния — *силикагель*, который обладает высокой адсорбционной способностью и энергично поглощает воду, масла, эфиры и т. д. На его высо-

кой адсорбционной способности основано применение в медицине.

Поскольку в воде SiO_2 не растворяется и с ней не взаимодействует, то кремниевую кислоту получают только *косвенным путем*:



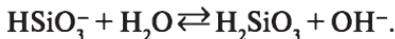
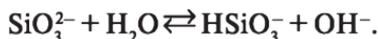
Кремниевая кислота относится к очень слабым кислотам, в воде практически нерастворима, но легко образует коллоидные растворы. Она слабее угольной кислоты ($K_{\text{дисс.1}} = 2,2 \cdot 10^{-10}$), что доказывается реакцией:



Эту реакцию можно считать *качественной на силикат-ион SiO_3^{2-}* .

Постепенно при обычных условиях или при нагревании кремниевая кислота разлагается: $\text{H}_2\text{SiO}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$.

Соли кремниевой кислоты — **силикаты** — получают сплавлением SiO_2 с основными оксидами, взаимодействием со щелочами, солями летучих кислот. Они представляют собой бесцветные, тугоплавкие, нерастворимые в воде соединения. К числу немногих растворимых силикатов относятся соли щелочных металлов, наибольшее значение из которых имеет Na_2SiO_3 . Эту соль часто называют растворимым стеклом. Водные растворы силикатов обладают химической активностью, клейкостью, вяжущими свойствами. Так как все кремниевые кислоты слабые, растворимые силикаты подвергаются гидролизу по аниону:



Кремний относится к числу *условно-эссенциальных* для человека и животных элементов. В наиболее высоких концентрациях кремний содержится в соединительной ткани: стенках аорты, трахеи, связках, костях, коже (особенно в эпидермисе), волосах и лимфоузлах корней легких. Количество кремния в организме от рождения до старости увеличивается в десятки раз. В коже наоборот: количество кремния в коже новорожденных максимально, а с возрастом оно уменьшается.

 В организме человека кремний присутствует в среднем 140 мг кремния, который присутствует в трех формах:

- 1) растворимые в воде неорганические соединения, которые проникают через стенки клеток и могут легко выводиться из организма (ортокремниевая кислота – H_2SiO_3 , ионы орто- и олигокремниевых кислот);
- 2) растворимые в органических растворителях кремний-органические и комплексные соединения (орто- и олигокремниевые эфиры углеводов, белков, холестерина и других стероидов);
- 3) нерастворимые полимеры (поликремниевая кислота, аморфный кремнезем, нерастворимые силикаты и кварц). Обмен кремния тесно связан с обменом кальция. Старение организма сопряжено с нарушением равновесия Si–Ca: снижение содержания кремния и повышение содержания Ca в соединительной ткани. Обмен Si также связан с обменом P, Cl, F, K, Na, Al, Mo, Co.

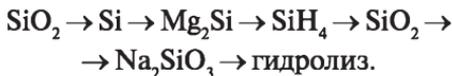
В медицине кремний применяется в составе **силиконов** — высокомолекулярных инертных соединений, которые используются в качестве покрытий для медицинской техники. $3\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ — магнезия трисиликат — адсорбирующее, обволакивающее и антацидное средство; **силикагель** — гидрофильный адсорбент; SiC — карборунд (карбид кремния) используется в медицинской практике для шлифовки пломб и пластмассовых протезов.

В последние годы появились БАД и лекарственные препараты, обогащенные кремнием, используемые для профилактики и лечения остеопороза, атеросклероза, заболеваний ногтей, волос и кожи.

Вопросы и задания

1. Сравните окислительно-восстановительную активность углерода и кремния. Объясните причину различий. Ответ подтвердите уравнениями химических реакций.
2. Какие степени окисления проявляет кремний в соединениях с металлами и неметаллами? Приведите примеры.

3. Почему так резко отличаются по своим физическим свойствам высшие оксиды углерода и кремния? Что общего и что различного в химических свойствах данных соединений? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
4. Составьте уравнения реакций в молекулярной форме, которые соответствуют следующим ионным уравнениям:
 - а) $\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$;
 - б) $\text{SiO}_2 + 2\text{OH}^- = \text{SiO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$;
 - в) $\text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{OH}^- = \text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$;
 - г) $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{H}^+ = 2\text{Mg}^{2+} + \text{SiH}_4 \uparrow$;
 - д) $\text{Si} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}_2 \uparrow$.
5. В трех пронумерованных пробирках даны растворы следующих веществ: Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 и NaOH . Как при помощи одного реактива определить содержимое каждой пробирки? Напишите уравнения соответствующих реакций и обоснуйте ответ.
6. Напишите уравнения, при помощи которых можно осуществить превращения:



7. Сколько г кремния и мл 32%-го раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,35$ г/мл) потребуется для получения 112 л водорода (н. у.)? *Ответ:* 70 г; 446,4 мл.

Тема 2.1.5. Главная подгруппа III группы ПСЭ

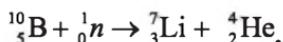
После изучения темы 2.1.5 студенты должны

знать: состав, строение, свойства и способы получения важнейших соединений элементов III-A группы, реакции, характеризующие амфотерный характер алюминия и его соединений, биологическую роль и химизм токсического действия соединений алюминия и бора, применение в медицине и фармации их соединений;

уметь: составлять уравнения реакций, описывающих способы получения и химические свойства алюминия, бора и их соединений; решать расчетные задачи.

§ 45. Общая характеристика элементов III группы главной подгруппы ПСЭ Д. И. Менделеева.
Бор. Характеристика бора, распространение в природе, получение, свойства, применение

III-A группу элементов ПСЭ образуют элементы бор В, алюминий Al, галлий Ga, индий In, таллий Tl. Среди этих элементов только алюминий весьма распространен, его кларк в земной коре составляет 6,6%. Интересно, что бор, один из самых легких элементов, наименее распространен в земной коре. Это связано с тем, что ядра бора легко взаимодействуют с нейтронами, превращаясь в ядро лития и α -частицу:



ⓘ На этом свойстве основано использование соединений бора для биологической защиты от нейтронного излучения.

Все элементы этой группы, за исключением бора, являются металлами. Элементы этой группы относятся к семейству *p*-элементов.

На внешнем энергетическом уровне в атомах этих элементов содержится по три электрона — два на *s*- и один на *p*-подуровне, следовательно электронная конфигурация внешнего уровня ns^2np^1 . Наиболее характерна степень окисления для В, Al, Ga, In +3, для Tl +1, что связано с особенностями строения атома.

Элементы главной подгруппы III группы образуют:

а) оксиды состава R_2O_3 : B_2O_3 — кислотный, Al_2O_3 , Ga_2O_3 и In_2O_3 — амфотерные, Tl_2O_3 — основной. В щелочах легко растворяются B_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , трудно — In_2O_3 ;

б) гидроксиды: H_3BO_3 — кислотный, $Al(OH)_3$, $Ga(OH)_3$ и $In(OH)_3$ — амфотерные.

Физико-химические характеристики элементов III-A группы приведены в табл. 62.

Таблица 62

Физико-химические характеристики *p*-элементов III-A группы

Характеристики	B	Al	Ga	In	Tl
Строение внешнего энергетического уровня	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$
Энергия ионизации, эВ	8,30	5,98	6,0	5,79	6,11
Сродство атомов к электрону, эВ	0,30	0,50	0,39	–	0,50
Относительная электроотрицательность (ОЭО)	2,0	1,5	1,6	1,7	1,8
Радиус атома, нм	0,089	0,126	0,139	0,166	0,17
Радиус иона Э^{3+} , нм	0,02	0,053	0,062	0,081	0,105
Степени окисления	$-3, \underline{+3}$	$+1, \underline{+3}$	$+1, \underline{+3}$	$+1, +2, \underline{+3}$	$\underline{+1}, +3$
Температура плавления, °С	2075	660,4	29,8	156,8	303,6
Содержание в организме человека, % (масс)	10^{-4}	10^{-4}	10^{-6}	–	в моче 10^{-6} в волосах 10^{-3}
Содержание в земной коре, %	$1,2 \cdot 10^{-3}$	8,05	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$

В группе от бора к таллию заметно ослабевают неметаллические свойства и усиливаются металлические.

Изменение свойств простых веществ элементов III-A группы представлено в табл. 63.

Таблица 63

Изменение свойств простых веществ элементов III-A группы

Свойства	Характер изменений
Физические свойства	Кристаллический бор серовато-черного цвета, отличается тугоплавкостью и хрупкостью. Алюминий — серебристо-белый металл, очень пластичен, имеет высокую электропроводность. Галлий, индий и таллий — серебристо-белые металлы, при этом галлий хрупок, индий и таллий мягкие

Окончание табл. 63

Свойства	Характер изменений
Восстановительные свойства	В группе сверху вниз металлические свойства возрастают. Бор обладает самым высоким ионизационным потенциалом, поэтому не образует простых катионов B^{+3} . У алюминия атомный радиус больше, потенциал ионизации меньше, восстановительные свойства выше. Атомный радиус галлия, который непосредственно следует за первой десяткой $3d$ -элементов, меньше, чем у алюминия (d -сжатие), следовательно, потенциал ионизации выше. Ионизационный потенциал таллия заметно больше, чем индия, в связи с этим появляется тенденция к уменьшению степени окисления. Так, например, Tl^{+1} почти не проявляет восстановительных свойств и, наоборот, производные Tl^{+3} являются сильными окислителями
Кислотно-основные свойства	Оксиды и гидроксиды алюминия, галлия и индия амфотерны. Оксид таллия — основной, ему соответствует сильное основание ПОН

Галлий, индий и таллий образуют подгруппу галлия. От алюминия они отличаются возможностью существования устойчивых соединений со степенью окисления +1, причем устойчивость этих соединений возрастает в ряду $Ga \rightarrow In \rightarrow Tl$. Для таллия она более стабильна, чем степень окисления +3.

Бор и его соединения

Бор — неметаллический элемент. В природе встречается преимущественно в виде буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, кернита — $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$. Имеет две модификации: кристаллическую и аморфную. В аморфном состоянии представляет собой темный порошок, не взаимодействующий с кислородом, водой, кислотами и щелочами.

 По твердости бор занимает второе место после алмаза. Соединения бора применяются для насыщения поверхностей стальных изделий, с целью повышения их твердости и жаропрочности; при строительстве атомных реакторов, ракет; в стекольной и химической промышленности.

По химическим свойствам бор напоминает кремний (проявляется диагональное сходство). В соединениях он проявляет степень окисления +3. Отрицательные степени окисления для него нехарактерны.

Бор образует преимущественно ковалентные связи. Только степень ионности связи В—F составляет $\approx 60\%$, степень ионности остальных связей бора меньше 50%. Координационное число бора равно 3 или 4, это определяется типами гибридизации: sp^2 или sp^3 .

Бор в свободном состоянии получают методами металлотермии, чаще всего восстановлением натрием или магнием из оксида бора:



в качестве примеси образуется Mg_3B_2 .

В обычных условиях бор инертен и непосредственно реагирует только со фтором, при нагревании окисляется кислородом, серой, хлором и даже азотом. Кипящая соляная и плавиковая кислота на него не действуют. Он растворяется только в горячей концентрированной азотной кислоте и царской водке.

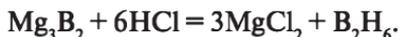
Аморфный бор растворяется в щелочи с образованием метаборатов. В химических реакциях бор чаще выступает как восстановитель, проявляя в соединениях степень окисления +3. Химические свойства бора представлены в табл. 64.

Таблица 64

Химические свойства бора

Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
Неметаллы	$4B + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2B_2O_3$	Реакция возможна при высокой $t^\circ \approx 700^\circ C$
H_2O	$2B + 3H_2O \xrightarrow{t^\circ} B_2O_3 + 3H_2 \uparrow$	Окисление бора водяным паром при высокой температуре
Щелочи	$2B + 2NaOH + 2H_2O \xrightarrow{t^\circ} 2NaBO_2 + 3H_2 \uparrow$ метаборат $4B + 4KOH + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 4KBO_2 + 2H_2O \uparrow$	Аморфный бор растворяется в концентрированных щелочах постепенно при нагревании
Кислоты	$B + 3HNO_{3(конц)} \xrightarrow{t^\circ} H_3BO_3 + 3NO_2 \uparrow$ $2B + 3H_2SO_{4(конц)} \xrightarrow{t^\circ} 2B(OH)_3 + 3SO_2 \uparrow$	Бор устойчив к действию большинства кислот, но реагирует с горячей конц. HNO_3 , H_2SO_4

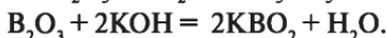
 Бор, как и другие неметаллы, образует соединения с металлами (бориды) и водородом (бораны):



Соединения бора с хлором, бромом и йодом — вещества с молекулярной структурой, в воде полностью гидролизуются:

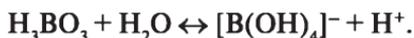


Оксид бора B_2O_3 — белое кристаллическое вещество, плавящееся при 450°C и переходящее при охлаждении в белую стеклообразную массу. Оксид бора хорошо растворяется в воде, образуя борную кислоту, а со щелочами — соли борной кислоты:

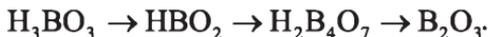


Ортоборная кислота H_3BO_3 — хорошо растворимое в воде, а также в некоторых органических растворителях белое кристаллическое вещество, которое легко расслаивается на очень тонкие перламутровые чешуйки.

Очень слабый электролит ($pK_a = 7,3 \cdot 10^{-10}$); в водных растворах ведет себя как одноосновная кислота вследствие образования гидроксокомплекса:

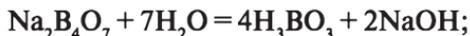


Процесс обезвоживания H_3BO_3 проходит через следующие стадии:

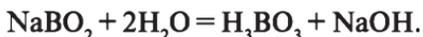


ортоборная кислота метаборная кислота тетраборная кислота оксид бора

В разбавленном водном растворе существует только одна кислота — H_3BO_3 . Все другие кислоты превращаются в нее, присоединяя воду. Это обстоятельство объясняет образование борной кислоты при гидролизе тетраборатов и метаборатов:



тетраборат



метаборат

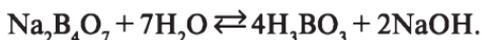
Соответственно, при нейтрализации H_3BO_3 не образуются ортобораты, а получаются тетрабораты, метабораты или соли других полиборных кислот. Невозможность получения ортоборатов даже с активными металлами объясняется очень малой диссоциацией H_3BO_3 , приводящей к практически полному гидролизу ее солей.

Борная кислота образует комплексные соединения с многоатомными спиртами и полифенолами, которые обладают более выраженными кислотными свойствами, чем сама борная кислота.

Биологическая роль бора недостаточно изучена. По современным представлениям он является *примесным микроэлементом*. Его максимальное содержание в организме составляет 7 мг на 70 кг веса. По одной из гипотез бор регулирует активность паратгормона, а следовательно, через него влияет на обмен кальция, фосфора, магния. Есть данные, что бор принимает участие в обмене углеводов и белков. Дефицит бора для человека не описан. Избыточное же содержание бора приводит к угнетению работы ряда ферментов, уменьшению активности адреналина, нарушению обмена углеводов и белков, что вызывает возникновение бороза. В организме бор содержится в легких, щитовидной железе, селезенке, печени, мозге, почках, сердечной мышце.

Бор образует несколько минералов, из которых наиболее важные: сассолин $\text{B}(\text{OH})_3$ и бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В морской воде массовая концентрация соединений бора, в пересчете на элементарный бор, составляет 0,2 г/м³.

Борная кислота H_3BO_3 и декагидрат тетрабората натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ служат в качестве антисептических средств для наружного применения. Образующиеся при гидролизе кислота и щелочь вызывают денатурацию белков микробных клеток:



Находят применение не только водные растворы борной кислоты, но и спиртовые, глицериновые. Выпускается мазь «Вазелин борный».

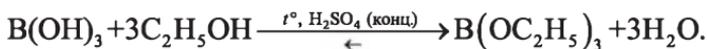
Долгое время борная кислота считалась безвредным средством, широко использовалась не только в растворах, но и в мазях, линиментах, в том числе в педиатрической практике. В настоящее время установлено, что борная кислота хорошо растворима в липидах, поэтому легко проникает в клетки через липидные мембраны, концентрируется в мозге, печени, жировой ткани. В связи с этим применение борной кислоты ограничено, но не запрещено.

 Тетраборат натрия, перборат натрия $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ входят в состав средств для борьбы с тараканами, отбеливающих средств, комплексных удобрений для растений.

Ядовитыми являются соединения бора, применяемые в промышленности: диборан B_2H_6 (газ) и пентаборан B_5H_9 (жидкость). Бораны обладают нервно-паралитическим действием.

Смертельная доза борной кислоты или тетрабората натрия для взрослого человека составляет 15–30 г.

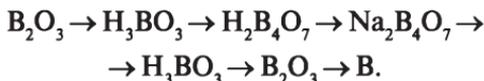
Качественные реакции на борат-, тетраборат-анионы:



Образующийся борноэтиловый эфир горит пламенем с зеленой каемкой.

Вопросы и задания

1. В чем состоят различия в свойствах оксидов и гидроксидов алюминия и бора? Приведите обоснованный ответ.
2. Какие вещества образуются при постепенном прокаливании ортоборной кислоты? Напишите уравнения соответствующих реакций.
3. Какие вещества образуются при взаимодействии растворов: а) H_3BO_3 и NaOH ; б) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и HCl ; $\text{B} + \text{HNO}_3$ (конц.)? Напишите уравнения реакций.
4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



5. Какой объем 20%-го раствора NaOH ($\rho = 1,22$ г/мл) пойдет на нейтрализацию 3,1 г ортоборной кислоты? Сколько г соли при этом образуется? *Ответ:* 4,1 мл; 2,5 г соли.
6. Подготовьте краткий реферат о свойствах соединений элементов III-A группы.

§ 46. Алюминий. Характеристика алюминия, распространение в природе, получение, свойства

Алюминий по распространенности в земной коре занимает первое место из металлов и третье место из всех элементов после кислорода и кремния. Основными минералами являются боксит $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, корунд Al_2O_3 , криолит $Na_3[AlF_6]$, алюмосиликаты $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (белая глина) и $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (полевой шпат).

Получение алюминия

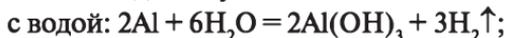
Алюминий получают в промышленности электролизом глинозема Al_2O_3 в расплаве криолита (Na_3AlF_6) при $950^\circ C$. Катодом служит дно железной ванны электролизера, анодом — угольные электроды:



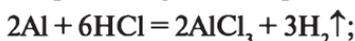
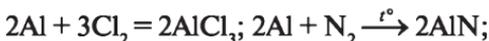
Химические свойства алюминия

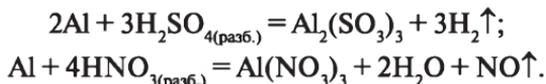
Алюминий — легкий серебристо-белый металл с высокой электропроводностью, химически активен, на воздухе покрывается оксидной пленкой, которая защищает металл от взаимодействия с кислородом и водой.

При снятии оксидной пленки амальгамированный алюминий взаимодействует:

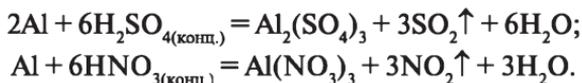


Алюминий взаимодействует с неметаллами, кислотами:





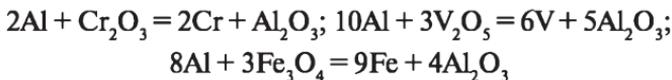
С концентрированными азотной, серной, а также сильно разбавленной азотной кислотами алюминий не взаимодействует на холоду вследствие образования защитной оксидной пленки; при нагревании — растворяется:



Алюминий взаимодействует с растворами щелочей:

$2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2\uparrow$, причем, наряду с солью состава $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ образуются и комплексные соли состава $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.

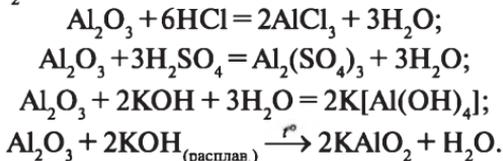
Алюминий восстанавливает металлы из их оксидов (алюмотермия), что сопровождается выделением большого количества тепла:



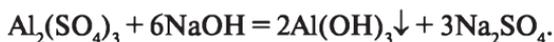
(выделяется большое количество теплоты — 3240 кДж, а температура достигает 2500 °С, что используется для сварки стальных изделий; смесь эквивалентных количеств алюминия и оксида железа (II, III) называют термитом).

С водородом алюминий непосредственно не взаимодействует.

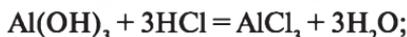
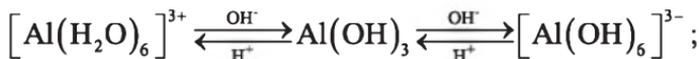
Оксид алюминия Al_2O_3 — белое кристаллическое тугоплавкое вещество белого цвета. Это типичный амфотерный оксид, который растворяется и в щелочах, и в кислотах. При сплавлении со щелочами образует безводный метаалюминат калия KAlO_2 :



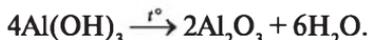
Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ — вещество белого цвета, нерастворимое в воде. Получают его обменной реакцией между растворимой солью алюминия и щелочью:



Гидроксид алюминия проявляет амфотерные свойства:



При нагревании гидроксид алюминия разлагается:



Соли алюминия — это, как правило, бесцветные кристаллические вещества. Могут быть получены как действием кислот на металлический алюминий, так и в результате действия соответствующих кислот на оксид и гидроксид алюминия.

Соли алюминия и сильных кислот хорошо растворимы в воде, легко гидролизуются, создавая сильно кислую среду, в которой растворяются такие металлы, как магний, цинк:



Соли очень слабых кислот (H_2CO_3 , H_2S) осаднением из водных растворов не образуются вследствие полного гидролиза:



Биологическая роль алюминия в организме достаточно важна, он входит в состав множества биомолекул, образуя прочные связи с атомами кислорода или азота. Алюминий является постоянной составной частью клеток, где преимущественно находится в виде иона Al^{3+} . Он также участвует в образовании фосфатных и белковых комплексов, в процессах регенерации костной, соединительной и эпителиальной ткани, оказывает в зависимости от концентрации тормозящее или активирующее действие на пищеварительные ферменты, способен влиять на функцию околотитовидных желез, его присутствие в том или ином виде обнаружено практически во всех органах.

Алюминий — микроэлемент. Его содержание в организме — 30–50 мг на 70 кг веса. Суточное потребление алюминия человеком составляет 49,1 мг. Больше всего алюминия содержится в легких, печени, головном мозге (особенно в сосудистых сплетениях и оболочках мозга). С возрастом содержание этого элемента в легких и головном мозге увеличивается. Нейротоксическое действие алюминия в настоящее время доказано. Некоторые специалисты считают, что болезнь Альцгеймера (старческое слабоумие) связана с алюминиевым нейротоксикозом. В виде фосфата алюминий может откладываться в миокарде, что влияет на метаболизм кальция, тесно связанного с обменом фосфора. Избыток алюминия в организме тормозит синтез гемоглобина за счет образования комплексов алюминия с ферментами процесса кроветворения. Избыточное накопление алюминия в организме называют алюминоз (профессиональное заболевание рабочих алюминиевых производств). При острой и хронической интоксикации алюминием обычно используют комплексообразователи и антагонисты алюминия (кальций, магний, железо, медь, марганец, фосфор, цинк), а также симптоматические средства (мочегонные, желчегонные препараты, антиоксиданты).

В медицине применяют целый ряд препаратов на основе бора и алюминия (табл. 65).

Таблица 65

Лекарственные препараты на основе бора и алюминия

Название	Применение
H_3BO_3 кислота борная	Хорошо растворима в липидах, поэтому легко проникает в клетки через липидные мембраны, вызывая денатурацию белков цитоплазмы микроорганизмов и их гибель
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ бура — декагидрат тетрабората натрия	Антисептик, т. к. образующиеся при гидролизе кислоты и щелочь вызывают денатурацию белков микробных клеток: $Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightleftharpoons 4H_3BO_3 + 2NaOH$
Al_2O_3 алюминий оксид	Составная часть стоматологических цементов
$Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ каолин (белая глина)	Входит в состав цементов, которые используют для штамповки коронок, а также как временный пломбирочный материал

Окончание табл. 65

Название	Применение
Al(OH) ₃ алюминий гидроксид	Антацидное средство. В желудке Al(OH) ₃ образует гель, нейтрализующий соляную кислоту желудочного сока: $\text{Al(OH)}_3 + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ Ионы Al ³⁺ в кишечнике переходят в малорастворимый алюминий фосфат: Al ³⁺ + PO ₄ ³⁻ = AlPO ₄ Таким образом, присутствие Al ³⁺ затрудняет усвоение организмом фосфора, что необходимо учитывать при назначении Al(OH) ₃ в качестве антацидного средства
KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O квасцы алюмокалиевые KAl(SO ₄) ₂ жженные квасцы Al(CH ₃ COO) ₃ жидкость Бурова — 8%-й раствор алюминий ацетата	Эти препараты обладают вяжущим действием. Фармакологическое действие основано на образовании с белками комплексов в виде гелей, покрывающих поверхность ран, а также проникающих в межклеточные щели, что приводит к их уплотнению, сужению сосудов и уменьшению секреции. В больших концентрациях вяжущие средства вызывают повреждение живых клеток (прижигание). Жженные квасцы используют в виде присыпок как вяжущее и высушивающее средство при потливости ног, т. к. они медленно поглощают воду: $\text{KAl(SO}_4)_2 + x\text{H}_2\text{O} = \text{KAl(SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Качественные реакции на ион алюминия Al³⁺

1. Раствор аммиака NH₄OH с ионом Al³⁺ образует белый студенистый осадок Al(OH)₃, нерастворимый в солях аммония:



2. Ализарин (1,2-диоксиантрахинон) образует с Al(OH)₃ малорастворимое внутрикомплексное соединение ярко-красного цвета — «алюминиевый лак». Для выполнения реакции в пробирку помещают 2–3 капли раствора соли алюминия, несколько капель раствора NH₄OH до выпадения осадка Al(OH)₃. После этого следует нагреть и добавить 3–4 капли ализарина. Раствор окрасится в ярко-красный цвет.

Вопросы и задания

1. В чем различие в реакциях взаимодействия металлического алюминия и оксида алюминия с кислотами? В каком случае взаимодействие проходит более энергично?

2. Почему алюминий, находясь в электрохимическом ряду напряжений значительно левее водорода, не вытесняет его из воды, но легко вытесняет из водного раствора щелочи? Какую роль в этой реакции играет щелочь? Написать молекулярное и ионное уравнение этой реакции.
3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
- а) $\text{Al} \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaAlO}_2 \rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}$;
- б) $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Назовите вещества.

4. Объясните, почему различный порядок прибавления растворов гидроксида натрия и сульфата алюминия по каплям приводит к разному характеру наблюдаемых изменений. Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионном виде.
5. Какой объем 20%-го раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,2$ г/мл) потребуется, чтобы хлорид алюминия, содержащийся в 40 г 5%-го раствора, полностью перевести в тетрагидроксоалюминат натрия? *Ответ:* 10 мл.

Тема 2.2. s-Элементы

Тема 2.2.1. Главная подгруппа II группы ПСЭ

После изучения темы 2.2.1 студенты должны

знать: строение атомов металлов, особенности строения кристаллической решетки металлов, физические и химические свойства металлов, понятие о сплавах металлов, состав, строение, свойства и способы получения важнейших соеди-

нений элементов II-A группы, реакции, доказывающие основной характер оксидов и гидроксидов магния и кальция, биологическую роль соединений магния и кальция, применение их в медицине и фармации;

уметь: составлять уравнения реакций, описывающих способы получения и химические свойства магния и кальция и их соединений.

§ 47. Общая характеристика металлов, физические и химические свойства, металлическая связь

Простые вещества в химии делятся на металлы и неметаллы. Граница между металлами и неметаллами проходит в периодической системе в направлении от бериллия к астату между элементами В — Al, Si — Ge, As — Sb, Te — Po.

К металлам относится большинство химических элементов (более 80%). Это *s*-элементы I и II групп, все *d*- и *f*-элементы и *p*-элементы главных подгрупп: III (кроме бора), IV (Ge, Sn, Pb), V (Sb, Bi) и VI (Po).

Деление на металлы и неметаллы в известной мере условно, так как существуют вещества, проявляющие амфотерные свойства. Разделение простых веществ на металлы и неметаллы основывается на существенном различии в их физических и химических свойствах (табл. 66).

Таблица 66

Характерные свойства металлических и неметаллических элементов

Металлы	Неметаллы
Металлическая связь в кристаллах (обобществление валентных электронов всей кристаллической решеткой)	Ковалентная связь в большинстве простых веществ
«Металлический» блеск	Не имеют блеска, различная окраска
Простые вещества — все твердые, кроме ртути	Простые вещества — газы (H ₂ , N ₂ , F ₂ , Cl ₂ , инертные газы), жидкости (Br ₂), твердые вещества (I ₂ , C, Si, S, P и др.)

Окончание табл. 66

Металлы	Неметаллы
Аллотропия не характерна	Аллотропия характерна для ряда неметаллов: кислород и озон; графит, алмаз, фуллерен и карбин; аллотропные модификации серы, фосфора, кремния
Число электронов на внешнем электронном слое от 1 до 3	Число электронов на внешнем электронном слое от 4 до 8
Металлы только восстановители	Неметаллы могут быть и окислителями, и восстановителями
Ковкие и пластичные в твердом состоянии	Хрупкие, в кристаллическом состоянии имеют различную твердость
Хорошо проводят тепло и электричество	Плохо проводят тепло и электричество
В водных растворах существуют в виде катионов	В водных растворах существуют в виде анионов или оксианионов
Оксиды металлов являются ионными кристаллами; при растворении в воде образуют основные растворы	Большинство оксидов неметаллов — ковалентные соединения; при растворении в воде образуют кислотные растворы

Металлы имеют кристаллическую структуру, в которой валентные электроны обладают способностью легко перемещаться от одного атома к другому.

Металлическую связь образуют атомы элементов, у которых на внешнем уровне мало электронов и низкие значения энергий ионизации. Она является специфической для металлов (см. раздел 1, § 7).

Металлическая связь имеет сходство с ковалентной: обе образованы за счет обобществленных электронов, но в металлах обобществляются валентные электроны всех атомов, образующих кристаллическую решетку металла, т. е. они полностью делокализованы. Поэтому металлическая связь не имеет направленности, насыщенности. Металлическая связь является многоцентровой, так как обобществленные электроны удерживают огромное число атомов, входящих в состав кристаллической решетки. На рис. 25 показаны типы кристаллических решеток.

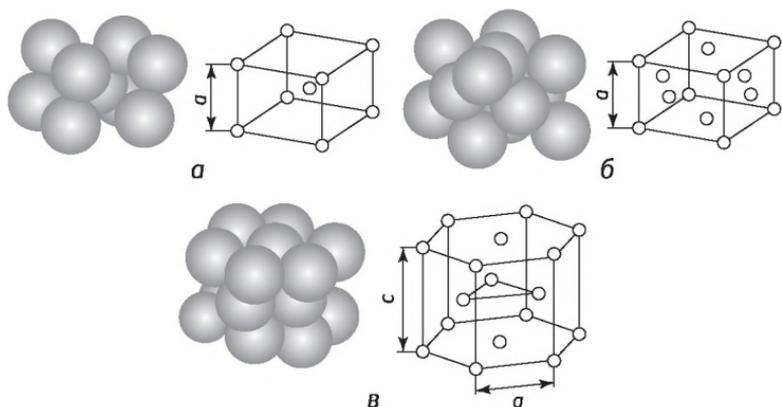


Рис. 25. Типы кристаллических решеток: а) объемно-центрированная кубическая; б) грани-центрированная кубическая; в) гексагональная плотноупакованная

Тип (а) характерен для металлов К, Na, Fe, Cr, и др.; тип (б) — для Ca, Pb, Ag, Au, Pt, и др.; тип (в) — для Ru, Cd, Zn и др.

Наличие металлической связи обуславливает в отличие от неметаллов следующие физические свойства металлов:

- твердое состояние при обычных условиях (кроме ртути) — кристаллические структуры металлов построены из одинаковых ионов, имеющих сферическую форму и упакованных по принципу максимально плотной упаковки. Самый твердый металл — хром (режет стекло); самые мягкие — щелочные металлы (режутся ножом);

- высокая электрическая проводимость; в ряду Ag, Cu, Al, Fe электропроводность понижается. При нагревании электропроводность уменьшается, т. к. с повышением температуры усиливаются колебания атомов и ионов в узлах кристаллической решетки, что затрудняет направленное движение «электронного газа»;

- теплопроводность, обусловленная высокой подвижностью свободных электронов и колебательным движением атомов, благодаря чему происходит быстрое выравнивание температуры по массе металла. Наибольшая теплопроводность у серебра и меди, наименьшая — у висмута и ртути;

- пластичность (в ряду Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Zn, Fe она уменьшается; не обладают пластичностью Mn и Bi — это хрупкие металлы);

- металлический блеск и непрозрачность, что обусловлено взаимодействием свободных электронов с падающими на металл квантами света;

- пластичность и ковкость, т. е. способность изменять свою форму под внешним воздействием. Пластичность металлов обусловлена тем, что при внешнем воздействии слои ионов, образующих кристаллическую решетку, сдвигаются относительно друг друга без разрыва связи, так как перемещающиеся электроны продолжают осуществлять связь между слоями ионов;

- склонность к образованию сплавов.

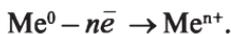
Кроме общих, характерных для металлов свойств, имеются и существенные различия, например:

- разные температуры плавления и кипения: металлы, плавящиеся при температуре выше 1000 °С, называют тугоплавкими (самый тугоплавкий — вольфрам, $t_{\text{пл}}^{\circ} = 3390$ °С), ниже — легкоплавкими (самый легкоплавкий — ртуть, $t_{\text{пл}}^{\circ} = -38,9$ °С);

- разная плотность металлов. Различают легкие ($\rho < 5$ г/см³) и тяжелые ($\rho > 5$ г/см³) металлы. Самый легкий металл — литий, самый тяжелый — осмий.

Химические свойства металлов

Химические свойства металлов обусловлены характерной особенностью их атомов отдавать валентные электроны с образованием положительно заряженных ионов:



Таким образом, металлы практически всегда являются в химических реакциях восстановителями. Чем легче металл отдает электроны, тем сильнее выражены его восстановительные (металлические) свойства, тем более выражены основные свойства соответствующих оксидов и гидроксидов. В периодической системе элементов Д. И. Менделеева металлические свойства элементов усиливаются в группах сверху

вниз и в периодах справа налево по мере уменьшения энергии ионизации атомов. Российский ученый Н. Н. Бекетов расположил металлы в так называемый вытеснительный ряд по убывающей активности. В настоящее время этот ряд металлов называют электрохимическим рядом напряжений, так как металлы в нем расположены в соответствии с повышением стандартного потенциала φ^0 окислительно-восстановительных пар Me^{n+}/Me^0 (см. Приложение).

В соответствии с положением металла в ряду напряжений можно сделать следующие выводы:

- каждый металл, стоящий в ряду напряжений левее, восстанавливает металлы, стоящие правее;
- металлы, стоящие до водорода, вытесняют его из воды и кислот, причем металлы расположенные левее магния, вытеснят водород из воды при обычных условиях;
- металлы, расположенные левее водорода, в природе встречаются в связанном состоянии, расположенные правее — могут встречаться также в самородном состоянии.

Наиболее активные металлы располагаются в I-A группе ПСЭ — щелочные металлы.

Высшая положительная степень окисления для металлов главных подгрупп в их соединениях равна номеру группы (например, $NaCl$, $MgCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_4$), а для металлов побочных подгрупп в их кислородосодержащих соединениях также часто совпадает с номером группы (например, ZnO , TiO_2 , V_2O_5 , CrO_3 , $KMnO_4$). Свойства оксидов металлов слева направо по периоду и снизу вверх по группе изменяются от основных к амфотерным для металлов главных подгрупп (Na_2O и MgO — основные оксиды, Al_2O_3 и BeO — амфотерные). Для металлов побочных подгрупп свойства оксидов, в которых металлы проявляют свою высшую степень окисления, изменяются от основных через амфотерные к кислотным (CuO — основной, ZnO — амфотерный, CrO_3 — кислотный).

Сила оснований, образуемых металлами главных подгрупп, увеличивается справа налево по периоду и сверху вниз по группе ($Be(OH)_2$ и $Al(OH)_3$ — амфотерные гидроксиды, $Mg(OH)_2$ — слабое основание, $NaOH$ и $Ca(OH)_2$ — сильные

основания). Гидраты оксидов металлов побочных подгрупп с высшими степенями окисления металла вдоль периода слева направо меняют свои свойства от основных ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) через амфотерные ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) к кислотным (H_2CrO_4).

Металлы реагируют с неметаллами, водой, кислотами, солями. Химические свойства металлов отображены в табл. 67.

Таблица 67

Химические свойства металлов

Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
Неметаллы	$2\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgO}; \text{Hg} + \text{S} \rightarrow \text{Hg S}$ $3\text{Ca} + \text{N}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{Ca}_3\text{N}_2;$ $3\text{Ca} + 2\text{P} \xrightarrow{t^\circ} \text{Ca}_3\text{P}_2$ $2\text{Li} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{LiH}$ $\text{Ca} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CaH}_2$	В реакции с кислородом, галогенами, серой вступают практически все металлы, с водородом — наиболее активные с образованием гидридов
Вода	$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$ $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$ $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} \text{ZnO} + \text{H}_2 \uparrow$ $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$	Натрий и кальций реагируют при обычных условиях, металлы, стоящие после магния, — при нагревании
Кислоты	$\text{Mg} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ $2\text{Al} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$ $6\text{Na} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 2\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2 \uparrow$	С кислотами неокислителями реагируют металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода
Конц. H_2SO_4 Конц. и разб. HNO_3	$3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \xrightarrow{3(\text{разб.})} =$ $3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ $4\text{Ca} + 10\text{HNO}_3 \xrightarrow{3(\text{разб.})} =$ $= 4\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ $4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3 \xrightarrow{3(\text{разб.})} =$ $= 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Cr} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{4(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ}$ $\rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr} + 6\text{HNO}_3 \xrightarrow{3(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ}$ $\rightarrow \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	С кислотами, содержащими анион-окислитель, реагируют металлы независимо от положения в ряду напряжений (кроме Au)
Соли	$\text{Cu} + \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{CuCl}_2$ $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu} + \text{FeSO}_4$	Более активные металлы вытесняют из солей менее активные металлы

Окончание табл. 67

Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
Оксиды	$2Al + Cr_2O_3 = Al_2O_3 + 2Cr$ $TiCl_4 + 2Mg = 2MgCl_2 + Ti$	Способ получения металлов — металлотермия
Щелочи	$Be + 2KOH + 2H_2O = K_2[Be(OH)_4] + H_2$	Металлы, образующие амфотерные оксиды и гидроксиды

 **Сплавы металлов.** Окружающие нас металлические предметы редко состоят из чистых металлов. Только алюминиевые каструли или медная проволока имеют чистоту около 99,9%. В большинстве же других случаев люди имеют дело со сплавами. Так, различные виды железа и стали содержат наряду с металлическими добавками незначительные количества углерода, которые оказывают решающее влияние на механическое и термическое поведение сплавов.

Сплавы — это системы, образующиеся при затвердевании расплавленной смеси металлов. Свойства сплавов отличаются от свойств веществ, входящих в его состав. Различают сплавы:

- **на основе железа**, например **сталь** (сплав железа с углеродом (до 1,7%) и примеси марганца, кремния, серы, фосфора), **чугун** (сплав железа с углеродом (>2%), кремнием, марганцем, фосфором и серой);
- **на основе цветных металлов**, например **бронза** (сплав меди с другими элементами); **латунь** (сплав меди (65–70%) с цинком (30–35%)); **баббиты** (сплавы на основе олова или свинца с добавками сурьмы, меди и др. металлов); **нихром** (сплав никеля (67,5%), хрома (15%), железа (16%) и марганца (1,5%)); **дюралюмин** (сплав алюминия (95%) с магнием, медью и марганцем).

Коррозия металлов

Коррозия металлов — это разрушение металлов вследствие взаимодействия их с окружающей средой.

По механизму коррозионного процесса различают *следующие виды коррозии*.

а) **Химическая коррозия** — это процесс разрушения металла вследствие взаимодействия со средой, не проводящей электрический ток.

Газовая коррозия — разновидность химической коррозии. Это взаимодействие металлов с такими активными газообразными средами, как O_2 , SO_2 , галогены, H_2S , водяные пары и другие.

Например, $3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$ (при нагревании на воздухе), $Fe + H_2S = FeS + H_2\uparrow$ (во влажном воздухе).

б) **Электрохимическая коррозия** — это процесс разрушения металла, находящегося в контакте с другим металлом в среде электролита с возникновением внутри системы электрического тока.

При этом более активный металл переходит в раствор в виде ионов, а на поверхности менее активного металла происходит, в зависимости от реакции среды, либо восстановление ионов водорода $2H^+ + 2e^- = H_2$ (в кислой среде), либо восстановление растворенного в воде кислорода $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ (в нейтральной и щелочной средах).

Скорость коррозии в основном зависит от активности контактирующих металлов, pH среды, температуры и концентрации окислителей: чем больше разница в значениях стандартных электродных потенциалов и выше кислотность среды, тем больше скорость коррозии; с увеличением температуры и концентрации окислителей скорость коррозии также увеличивается; этот вид коррозии протекает в ротовой полости при использовании для протезирования разнородных металлов.

Электрическая коррозия — разновидность электрохимической коррозии, которая вызывается блуждающими токами, исходящими от трамваев, метро, электрических железных дорог, работающих на постоянном токе. Блуждающие токи от источников переменного тока вызывают слабую коррозию у подземных изделий из стали и сильную — у изделий из цветных металлов.

Металлы и сплавы, применяемые в стоматологии, должны обладать высокой коррозионной стойкостью в полости рта.

Мини-тренажер

✓ 1. Как будет протекать коррозия железного изделия с медными деталями в кислой и щелочной средах, не содержащих других окислителей, кроме ионов водорода и растворенного кислорода?

Решение.

Так как железо — более активный металл, чем медь (см. электрохимический ряд напряжений), то железо будет переходить в раствор в виде ионов (анод), а на меди (катод), в зависимости от характера среды, будет происходить восстановление либо ионов водорода, либо кислорода:

а) среда кислая: на аноде (Fe): $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$;

на катоде (Cu): $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$;

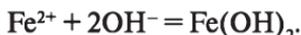
$\text{Fe}^0 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$;

б) среда нейтральная или щелочная:

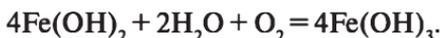
на аноде (Fe): $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$;

на катоде (Cu): $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$.

Образовавшиеся в растворе гидроксид-ионы вступают в реакцию с ионами Fe^{2+} :



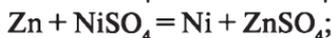
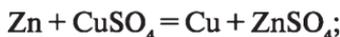
Гидроксид железа(II) — нестойкое соединение и окисляется растворенным кислородом дальше:

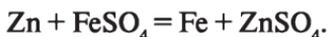


✓ 2. В какой последовательности будут восстанавливаться металлы, если цинковую пластинку опустить в раствор, содержащий сульфаты железа(II), никеля(II) и меди(II)? Напишите уравнения реакций.

Решение.

Каждый металл способен вытеснять из растворов солей те металлы, которые стоят после него в электрохимическом ряду напряжений металлов. Следовательно, цинк будет вытеснять металлы в следующей последовательности в соответствии с величинами их электродных потенциалов:





Ответ: последовательность вытеснения: медь, никель, железо.

Вопросы и задания

1. Объясните, в чем различие в строении внешнего энергетического уровня у металлов и неметаллов?
2. Объясните, как взаимосвязаны физические свойства металлов и металлическая связь. Чем обусловлена общность их свойств?
3. Какой металл следует взять для вытеснения железа из раствора сульфата железа(II):
а) олово; б) магний; в) медь;
г) цинк; д) ртуть?

Дайте обоснованный ответ. Напишите уравнения возможных реакций.

4. Какие из предложенных металлов можно получить из растворов их солей с помощью железа:
а) медь; б) никель; в) ртуть;
г) цинк; д) свинец; е) магний?

Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярной и ионной форме.

5. Закончите уравнения *возможных* реакций, укажите условия их протекания:
а) $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; б) $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$;
в) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; г) $\text{Ag} + \text{HCl} \rightarrow$;
д) $\text{Ag} + \text{HNO}_3(\text{разб.}) \rightarrow$; е) $\text{Ag} + \text{CuSO}_4 \rightarrow$;
ж) $\text{Cu} + \text{AgNO}_3 \rightarrow$; з) $\text{Fe} + \text{Cl}_2 \rightarrow$;
и) $\text{Mg} + \text{NaOH} \rightarrow$.

6. Какую массу оксида меди (II) можно восстановить водородом, полученным при взаимодействии 16,2 г алюминия с избытком гидроксида натрия в растворе? *Ответ:* 32 г Cu.
7. Подготовьте презентацию на тему «Сплавы металлов и их применение в медицинской практике».

**§ 48. Общая характеристика металлов II группы
главной подгруппы ПСЭ Д. И. Менделеева.**

Щелочноземельные металлы. Магний.

Распространение в природе, получение, свойства

В группу II-A входят бериллий (амфотерный), магний, кальций, стронций, барий, радий (радиоактивный). К щелочноземельным металлам относят четыре последних элемента.

Происхождение названия «щелочноземельные металлы» обусловлено тем, что гидроксиды этих элементов являются щелочами, а оксиды имеют историческое название «земли».

Это s-элементы, электронное строение внешнего слоя — ns^2 , валентность постоянна и равна II, степень окисления 0, +2. Некоторые характеристики s-элементов II-A группы представлены в табл. 68.

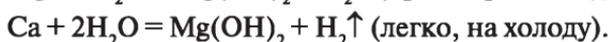
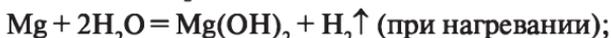
Таблица 68

Физико-химические характеристики s-элементов II-A группы

Характеристики	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Строение внешнего электронного слоя	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Энергия ионизации, эВ	9,32	7,62	6,11	5,69	5,21	5,28
Сродство атома к электрону, эВ	0,32	-0,22	-1,93	-1,51	-0,48	-
Относительная электроотрицательность (ОЭО)	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9	0,9
Радиус атома, нм	0,112	0,160	0,197	0,215	0,222	0,235
Радиус иона Э^{2+} , нм	0,045	0,072	0,100	0,118	0,135	0,144
Степень окисления в живом организме	+2	+2	+2	+2	+2	+2
Содержание в организме человека, %	$1 \cdot 10^{-10}$	0,05	1,5	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-12}$
Содержание в земной коре, %	$6 \cdot 10^{-4}$	2,1	3,6	$4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-10}$

В соответствии со строением валентного электронного слоя элементы II-A группы проявляют в соединениях степень окисления +2. Как и у других элементов в главных подгруппах с увеличением порядкового номера элемента радиусы атомов и ионов увеличиваются, энергии ионизации уменьшаются, металлические свойства элементов возрастают, основной характер оксидов и гидроксидов усиливается.

Все элементы II-A группы в сравнении со щелочными металлами менее реакционноспособны:

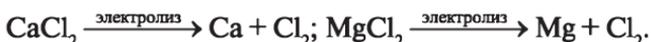


Оксиды элементов II-A группы (ЭО) — основные, за исключением BeO, который имеет амфотерный характер.

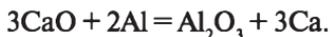
Гидроксиды (Э(OH)₂) — основные (Be(OH)₂ — амфотерный), термически неустойчивы. В водных растворах гидроксиды Ca(OH)₂, Sr(OH)₂ и Ba(OH)₂ — сильные электролиты.

Получение магния и кальция

1. Основным способом получения магния и кальция является электролитический. Электролизу подвергают тщательно обезвоженные хлориды кальция и магния при температуре 700–800 °С:



2. Другим промышленным способом получения кальция является нагревание CaO с порошком алюминия в вакууме при 1200 °С:



3. Магний получают также восстановлением из оксида коксом при высокой температуре без доступа воздуха: $\text{MgO} + \text{C} = \text{Mg} + \text{CO}$.

Магний — один из наиболее распространенных металлов в земной коре. Магний входит в состав силикатных, карбонатных минералов, галогенидов. Основные из них: магнезит MgCO_3 , доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Магний — легкий, ковкий металл серебристо-белого цвета. На воздухе окисляется и покрывается матовым налетом. Магний — активный металл, особенно в виде порошка. При нагревании сгорает на воздухе ослепительно белым пламенем, окисляется неметаллами — серой, азотом, галогенами. Вытесняет водород из разбавленных серной и соляной кислот. С холодной водой не реагирует, но очень активно взаимодействует с горячей водой и водяным паром.

ⓘ Поэтому горящий магний ни в коем случае нельзя тушить водой! Это может привести к взрыву.

Химические свойства магния приведены в табл. 69.

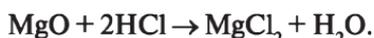
Таблица 69

Химические свойства магния

Реагенты	Уравнения реакции	Примечания
Кислород	$2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$	Сгорание на воздухе магния сопровождается выделением энергии в виде света (магниевая вспышка)
Неметаллы	$\text{Mg} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2$ $\text{Mg} + \text{S} \xrightarrow{t^\circ} \text{MgS}$ $3\text{Mg} + \text{N}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{Mg}_3\text{N}_2$	С хлором реакция идет при н. у., с серой и азотом — при нагревании
Оксид	$2\text{Mg} + \text{CO}_2 = 2\text{MgO} + \text{C}$	Зажженный магний горит в атмосфере CO_2
Вода	$\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} \text{MgO} + \text{H}_2 \uparrow$	Mg реагирует с кипящей водой. С паром ($t^\circ > 380^\circ\text{C}$) реакция идет очень активно
Кислота	$\text{Mg} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$	Щелочи на магний не действуют, в кислотах он растворяется легко с выделением водорода

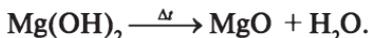
Соединения магния

Оксид магния MgO (жженная магнезия, периклаз) — белые кристаллы, нерастворимые в воде, пожаро- и взрывобезопасен. Проявляет основные свойства. Легко реагирует с разбавленными кислотами с образованием солей:

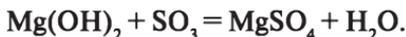
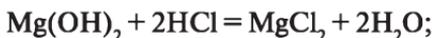


В воде практически нерастворим. При длительном кипячении порошкообразного MgO он незначительно растворяется в воде.

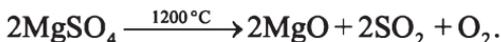
Гидроксид магния $Mg(OH)_2$ — нерастворимое основание. Разлагается при нагревании до $350^\circ C$:



$Mg(OH)_2$ взаимодействует с кислотами и кислотными оксидами с образованием соли и воды (*реакция нейтрализации*):



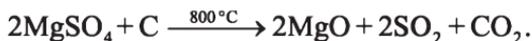
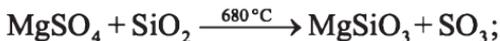
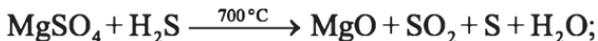
Сульфат магния — неорганическое вещество, соль металла магния и серной кислоты с формулой $MgSO_4$, белый порошок, образует несколько кристаллогидратов. При нагревании выше температуры плавления разлагается:



С концентрированной серной кислотой образует гидросульфаты:



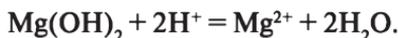
При нагревании взаимодействует с сероводородом, двуокисью кремния, углеродом, проявляя окислительные свойства:



Карбонат магния, магниий углекислый $MgCO_3$ — представляет собой белые кристаллы. Растворимость карбоната магния в воде незначительна (22 мг/л при $25^\circ C$) и уменьшается с повышением температуры. При нагревании полностью разлагается на MgO и CO_2 . При насыщении CO_2 водной суспензии $MgCO_3$ последний растворяется вследствие образования гидрокарбоната $Mg(HCO_3)_2$.

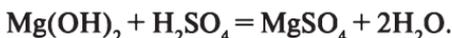
Мини-тренажер

- ✓ 1. Напишите в молекулярном виде уравнение реакции, выраженное следующим ионным уравнением:



Решение.

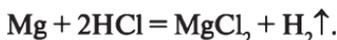
Ионы водорода H^+ являются продуктом диссоциации сильной кислоты, значит, в реакции участвовала сильная кислота, не образующая осадка с ионом Mg^{2+} . По таблице растворимости солей находим такие кислоты, например H_2SO_4 . Следовательно, молекулярное уравнение взаимодействия гидроксида магния с серной кислотой можно записать так:



- ✓ 2. При взаимодействии смеси магниевых порошка и медных опилок массой 12 г с избытком раствора соляной кислоты выделилось 3,36 л водорода (н. у.). Рассчитать массовую долю меди в смеси.

Решение.

Так как медь в электрохимическом ряду напряжений стоит после водорода, она не вытесняет водород из кислот. Следовательно, с соляной кислотой прореагировал магний в соответствии с уравнением реакции:



- 1) Рассчитаем количество вытесненного водорода:

$$n(\text{H}_2) = \frac{V}{V_M} = \frac{3,36}{22,4} = 0,15 \text{ моль}.$$

- 2) По уравнению реакции $n(\text{H}_2) = n(\text{Mg}) = 0,15$ моль, следовательно,

$$m(\text{Mg}) = n(\text{Mg}) \cdot M(\text{Mg}) = 0,15 \cdot 24 = 3,6 \text{ г}.$$

Отсюда следует, что

$$m(\text{Cu}) = m_{(\text{смеси})} - m(\text{Mg}); m(\text{Cu}) = 12 - 3,6 = 8,4 \text{ г}.$$

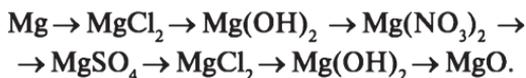
- 3) Массовая доля меди в смеси рассчитывается по формуле:

$$\omega = \frac{m(\text{Cu})}{m_{(\text{смеси})}} = \frac{8,4}{12} = 0,70 \text{ (70\%)}.$$

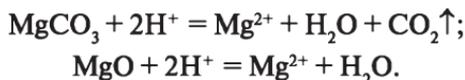
Ответ: 70%.

Вопросы и задания

1. В чем сходство и различие в свойствах магния и щелочноземельных металлов? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
2. Напишите уравнение реакции гидролиза нитрата магния, определите тип гидролиза и среду в растворе соли.
3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



4. Напишите в молекулярном виде уравнения реакций, выраженные следующими ионными уравнениями:



5. 8,4 г порошка частичного окисленного магния обработали избытком разбавленной серной кислоты. При этом выделилось 6,72 л водорода (н. у.). Определить массовую долю магния в данном образце (в %). *Ответ:* 85,71%.

§ 49. Физические и химические свойства кальция.

Понятие о жесткости воды. Качественные реакции на катионы кальция и магния.

Биологическая роль кальция и магния

Кальций — серебристо-белый, блестящий на свежем срезе металл. На воздухе покрывается желтоватой пленкой продуктов взаимодействия с веществами, содержащимися в воздухе. Кальций пластичен, хорошо прокатывается, режется.

Важнейшие минералы кальция: мел, мрамор, известняк CaCO_3 , доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, флюорит CaF_2 .

Кальций — очень активный металл, взаимодействует с неметаллами: водородом, галогенами, серой, углеродом, азотом, кремнием и другими, образуя соответствующие соединения (табл. 70).

Таблица 70

Химические свойства кальция

Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
Вода	$\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\uparrow$	Реакция идет даже на холоду, но менее энергично, чем со щелочными металлами
Кислород	$2\text{Ca} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CaO}$	На воздухе покрывается желтоватой пленкой
Азот	$3\text{Ca} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{N}_2$	Реакция идет при $t^\circ > 500^\circ\text{C}$
Неметаллы	$6\text{Ca} + \text{P}_4 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Ca}_3\text{P}_2$ $2\text{Ca} + \text{Si} \xrightarrow{t^\circ} \text{Ca}_2\text{Si}$ $\text{Ca} + 2\text{C} \xrightarrow{t^\circ} \text{CaC}_2$ $\text{Ca} + \text{H}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{CaH}_2$; $\text{Ca} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{CaCl}_2$; 	Активность взаимодействия в ряду Ca — Sr — Ba возрастает
Кислоты	$\text{Ca} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ $\text{Ca} + 2\text{CH}_3\text{COOH} =$ $= \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\uparrow$	Разбавленные кислоты (кроме азотной) реагируют с вытеснением водорода из кислот
Азотная и конц. серная кислоты	$4\text{Ca} + 10\text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{разб.}} =$ $= 4\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $5\text{Ca} + 12\text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{конц.}} =$ $= 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ $3\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 =$ $= 3\text{CaSO}_4 + \text{S}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	Окислителями в этих реакциях являются анионы кислот

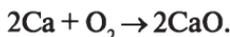
Свойства соединений кальция

Оксид кальция CaO (негашеная известь) — аморфный порошок белого цвета.

В промышленности оксид кальция получают термическим разложением известняка (карбоната кальция):



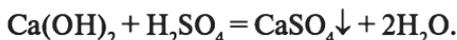
или сжиганием металлического кальция в кислороде (в лаборатории):



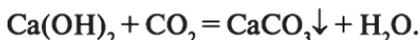
CaO — основной оксид, проявляет все их характерные свойства: взаимодействует с кислотами, кислотными

и амфотерными оксидами, растворяется в воде с образованием гидроксида $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

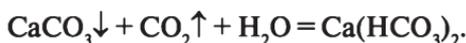
Гидроксид кальция является довольно сильным основанием, из-за чего водный раствор имеет щелочную реакцию. Растворимость падает с ростом температуры. Как и все основания, реагирует с кислотами с образованием соответствующих солей кальция:



По этой же причине раствор гидроксида кальция мутнеет на воздухе, так как гидроксид кальция, как и другие сильные основания, реагирует с растворенным в воде углекислым газом:



Если продолжить барботацию углекислого газа, выпавший осадок растворится, так как образуется кислая соль — гидрокарбонат кальция:

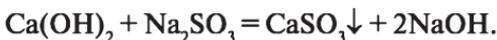


 *Существование именно этой реакции дает возможность образовываться сталактитам, сталагмитам и прочим красивейшим формам развивающегося карста.*

При нагревании раствора гидрокарбонат снова разрушается и выпадает осадок карбоната кальция:

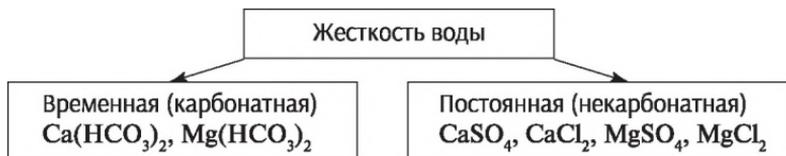


Как сильное основание реагирует с солями, но только если в результате реакции выпадает осадок:



Понятие о жесткости воды

Жесткость воды — совокупность свойств, обусловленных содержанием в воде ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .



Способы устранения жесткости воды приведены в табл. 71.

Таблица 71

Способы устранения жесткости воды

Название метода	Вид жесткости и химизм метода	
	временная	постоянная
Кипячение	$\begin{aligned} \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 &\rightarrow \\ &\rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O} \\ \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 &\rightarrow \\ &\rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{CO}_2\uparrow \end{aligned}$	Кипячением не устраняется
Известково-содовый (добавление гашеной извести и соды)	$\begin{aligned} \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 &= \\ &= 2\text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 &= \\ &= 2\text{CaCO}_3\downarrow + \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 &= \\ &= \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NaHCO}_3 \end{aligned}$	$\begin{aligned} \text{MgCl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 &= \\ &= \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + \text{CaCl}_2 \\ \text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 &= \\ &= \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NaCl} \end{aligned}$
Фосфатный	$3\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 = \\ = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + 6\text{NaHCO}_3$	$3\text{CaSO}_4 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 = \\ = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$
Ионно-обменный (катионитный)	$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{R} + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 &\rightleftharpoons \\ &\rightleftharpoons \text{CaR} + 2\text{NaHCO}_3 \end{aligned}$	$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{R} + \text{CaSO}_4 &\rightleftharpoons \\ &\rightleftharpoons \text{CaR} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$
	где R — сложный алюмосиликатный анион $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{2-}$	

Общая жесткость воды определяется по формуле:

$$Ж = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16} \text{ мэкв/л,}$$

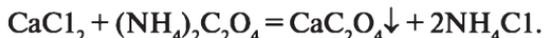
где $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{Mg}^{2+}]$ — концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , мг/л.

Ионнообменными материалами являются смолы, алюмосиликаты. Эти вещества способны обменивать содержащиеся в них ионы на ионы, подлежащие удалению из воды.

Отработанные иониты подвергаются регенерации и снова могут быть использованы.

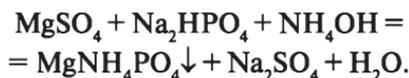
Качественные реакции на катионы кальция и магния

1. Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ дает на холоду в нейтральных или слабощелочных растворах солей кальция белый мелкокристаллический осадок оксалата кальция:



Осадок нерастворим в уксусной кислоте, но легко растворим в минеральных кислотах. Реакцию с оксалатом аммония нельзя проводить в присутствии солей бария, так как ион Ba^{2+} образует с оксалатом аммония белый осадок BaC_2O_4 . Эта реакция является наиболее важной качественной реакцией иона Ca^{2+} .

2. **Гидрофосфат натрия** Na_2HPO_4 является характерным реактивом на ионы магния. В растворах, содержащих хлорид аммония, в присутствии аммиака образуется белый кристаллический осадок аммоний-магниев-фосфата:



Эта реакция является важнейшей качественной реакцией иона Mg^{2+} . Реакцию нельзя проводить в присутствии солей бария и кальция, так как они тоже осаждаются этим реактивом.

Биологическая роль кальция и магния

Магний относится к макроэлементам. Общее его содержание в организме — около 20 г на 70 кг веса. В наибольшей части магний концентрируется в дентине и эмали зубов, костной ткани. Накапливается он также в поджелудочной железе, скелетных мышцах, почках, мозге, печени и сердце.

Mg^{2+} , так же как и K^+ , является внутриклеточным катионом, поддерживающим осмотическое давление. Катионы Mg^{2+} активируют ферменты окислительного фосфорилирования, репликации ДНК и минерализации костной ткани. Во внутриклеточной жидкости ионы Mg^{2+} образуют комплексы с анионами АТФ и АДФ, которые, являясь активной формой этих субстратов, способствуют их гидролизу, сопровождающемуся выделением энергии, а также участию в реакциях фосфорилирования.

В хлорофилле Mg^{2+} является комплексообразователем и координируется с порфириновым лигандом через атомы азота.

Ионы Mg^{+2} подавляют в мозгу центры регуляции дыхания и кровеносных сосудов, вызывая понижение артериального давления крови.

 Французские биологи считают, что магний поможет медикам в борьбе с таким серьезным недугом XXI в., как переутомление. Исследования показывают, что в крови уставших людей содержится меньше магния, чем у здоровых, а даже самые ничтожные отклонения «магниевой крови» от нормы не проходят бесследно.

Катионы магния также способствуют выведению холестерина из организма, усилению перистальтики кишечника и секреции желчи.

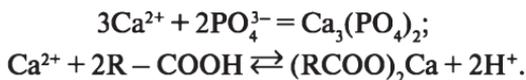
Кальций — макроэлемент. Общее содержание катионов Ca^{+2} в организме взрослого человека составляет примерно 1000 г на 70 кг веса. При этом почти 99% кальция находится в костной ткани в виде гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. В состав зубной эмали входит фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

В отличие от ионов Mg^{+2} катионы Ca^{+2} сосредоточены в межклеточных жидкостях. Благодаря этому факту, а также различию в физико-химических характеристиках ионы Ca^{+2} и Mg^{+2} являются антагонистами: при длительном поступлении в организм избыточных количеств солей магния наблюдается усиленное выделение кальция из костной ткани. В крови и лимфе кальций находится как в ионизированном состоянии, так и в соединениях с белками, углеводами и т. п.

Обмен кальция в организме контролируется гормонами паращитовидной и щитовидной желез, а также витамином D. При понижении концентрации ионов Ca^{+2} в плазме крови интенсифицируется выделение гормона желез, под влиянием которого остеокласты усиливают растворение минеральных соединений в костях. При увеличении уровня Ca^{+2} в плазме крови гормон щитовидной железы активизирует работу остеобластов по отложению кальция в костной ткани.

Ионы кальция участвуют в передаче нервного импульса, сокращении мышц, регуляции сердечного ритма, процессе свертывания крови. В среднем взрослый человек должен употреблять в сутки 1 г кальция, хотя потребность в нем составляет только 0,5 г. Это связано с пониженным всасыванием кальция вследствие образования в желудочно-кишечном

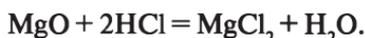
тракте труднорастворимых солей — фосфата кальция и кальциевых солей жирных кислот:



По этой же причине при гиперкальциемии назначают внутрь фосфат натрия, который предотвращает всасывание поступающего с пищей кальция.

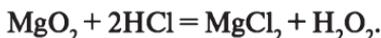
Соединения магния и кальция, применяемые в медицине

1. **Магний оксид MgO** — антацидное средство при повышенной кислотности желудочного сока:

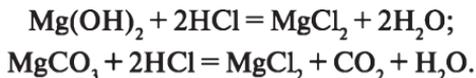


Его преимущество перед питьевой содой заключается в том, что не происходит выделения CO_2 , способствующего гиперсекреции.

2. **Магний перекись $\text{MgO} + \text{MgO}_2$** используется при желудочно-кишечных расстройствах, т. к. проявляет совокупность антацидного и бактерицидного действий за счет образующегося пероксида водорода:



3. **Основной карбонат магния (белая магнезия) $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$** — антацидное и легкое слабительное средство:



4. **Горькая соль $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$** в зависимости от дозы оказывает седативный, снотворный или наркотический эффект. Оказывает слабительное действие, т. к. создает в кишечнике высокое осмотическое давление, что приводит к поступлению в него воды.

Раствор сернокислой магнезии используют при эклампсии, эпилепсии, хорее, тетании, бронхиальной астме, гипертонии.

5. **Кальций карбонат, мел осажженный CaCO_3** оказывает антацидное и адсорбирующее действие:



6. Кальций хлористый $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ используется в качестве противовоспалительного и антиаллергического средства, а также его применяют для улучшения свертывания крови.

7. Жженный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ используется для фиксации при переломах и получения слепков в стоматологии.



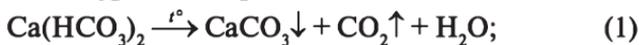
Впервые гипс в медицине применил известный врач и ученый Николай Иванович Пирогов. В 1853 г. во время первой обороны Севастополя Пирогов спасал раненых, оперируя их практически круглосуточно. В те времена врачи часто делали ампутацию конечностей даже при простом переломе. Пирогов пропитывал гипсом марлевую повязку и накладывал ее на место перелома. Таким способом он сохранил здоровье многим людям. После этого гипс стали применять и другие врачи.

Мини-тренажер

✓ Для умягчения воды, содержащей сульфат и гидрокарбонат кальция, 100 мл ее прокипятили, при этом образовалось 0,2 г осадка. Затем ее обработали избытком соды, в результате чего выпало 0,1 г осадка. Рассчитайте, какая масса солей содержится в 1 кг воды (плотность воды принять равной 1 г/мл).

Решение.

1. Записываем уравнения реакций:



2. Рассчитываем количество вещества осадков, образовавшихся в результате протекающих процессов, по уравнениям (1) и (2):

$$n_1(\text{CaCO}_3) = \frac{m_1(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaCO}_3)};$$

$$n_1(\text{CaCO}_3) = \frac{0,2 \text{ г}}{100 \text{ г/моль}} = 0,002 \text{ моль}.$$

$$n_2(\text{CaCO}_3) = \frac{m_2(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaCO}_3)};$$

$$n_2(\text{CaCO}_3) = \frac{0,1 \text{ г}}{100 \text{ г/моль}} = 0,001 \text{ моль.}$$

3. Рассчитываем количество и массу $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и CaCO_3 , содержащихся в 100 мл воды:

$$n_1(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = n_1(\text{CaCO}_3); n_1(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 0,002 \text{ моль};$$

$$m_1(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = n_1(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) \cdot M(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2);$$

$$m_1(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 0,002 \text{ моль} \cdot 162 \text{ г/моль} = 0,324 \text{ г};$$

$$n_1(\text{CaSO}_4) = n_2(\text{CaCO}_3); n_1(\text{CaSO}_4) = 0,001 \text{ моль};$$

$$m_1(\text{CaSO}_4) = n_1(\text{CaSO}_4) \cdot M(\text{CaSO}_4);$$

$$m_1(\text{CaSO}_4) = 0,001 \text{ моль} \cdot 136 \text{ г/моль} = 0,136 \text{ г.}$$

4. Рассчитываем массу солей кальция, содержащихся в 1 кг воды:

1 кг воды – это 1000 мл, следовательно

$$m_2(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = m_1(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) \cdot 10;$$

$$m_2(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 0,324 \text{ г} \cdot 10 = 3,24 \text{ г};$$

$$m_2(\text{CaSO}_4) = m_1(\text{CaSO}_4) \cdot 10; m_2(\text{CaSO}_4) = 0,136 \text{ г} \cdot 10 = 1,36 \text{ г.}$$

$$\text{Ответ: } m(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 3,24 \text{ г}; m(\text{CaSO}_4) = 1,36 \text{ г.}$$

Вопросы и задания

1. Чем отличаются оксиды и гидроксиды магния и кальция? У какого из них более выражены основные свойства? Почему?
2. Как получить гидрокарбонат кальция, имея в своем распоряжении металлический кальций, воду и углекислый газ? Напишите уравнения соответствующих реакций.
3. Чем обусловлены временная и постоянная жесткость воды? Перечислите основные способы устранения жесткости воды.
4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
$$\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2.$$
5. Сколько г гидроксида кальция следует добавить к 324 г 5%-го раствора гидрокарбоната кальция для получения средней соли? *Ответ: 7,4 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$.*

6. Раствор хлорида кальция применяется в медицине в качестве кровоостанавливающего и противоаллергического средства. Определите массу катионов кальция, поступающих в организм при приеме внутрь столовой ложки раствора (15 мл), содержащего в 100 мл 5 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Какова массовая доля и молярная концентрация раствора, если для приготовления лекарственного препарата 90 г CaCl_2 растворили в 800 мл воды ($\rho = 1,083$ г/мл)? *Ответ:* 0,14 г Ca^{2+} ; $\omega(\text{CaCl}_2) = 10,1\%$; $c(\text{CaCl}_2) = 0,985\text{M}$.

Тема 2.2.2. Главная подгруппа I группы ПСЭ

После изучения темы 2.2.2 студенты должны

знать: состав, строение, свойства и способы получения важнейших соединений элементов I-A группы, реакции, характеризующие основной характер оксидов и гидроксидов натрия и калия и их соединений, биологическую роль натрия и калия, применение в медицине и фармации их соединений;

уметь: составлять уравнения реакций, описывающих способы получения и химические свойства натрия, калия и их соединений.

§ 50. Общая характеристика металлов I группы главной подгруппы периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Характеристика натрия и калия.

Распространение в природе, получение, свойства

Щелочные металлы — s-элементы I группы периодической таблицы элементов: литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs, франций Fr.

В обычных условиях щелочные металлы — твердые вещества с металлическим блеском на свежем срезе, который

быстро тускнеет вследствие окисления, легкие, легкоплавкие, довольно мягкие: калий и натрий легко режутся ножом. Поверхность всех щелочных металлов покрыта пленкой: у лития она тонкая, плотная, черного цвета; у натрия — толстая, светло-серого оттенка; у калия — темно-серая с зеленовато-фиолетовым отливом. Пленки пористые, рыхлые, они не защищают металл от дальнейшего окисления.

Металлы I-A группы — сильные восстановители, так как значения энергий ионизации по сравнению с другими элементами самые низкие, а радиусы атомов и ионов наибольшие в периодах. На внешнем энергетическом уровне элементов I-A группы находится один *s*-электрон (ns^1), они легко отдают его и проявляют в соединениях степень окисления +1.

Некоторые параметры, характеризующие элементы I-A группы представлены в табл. 72.

Таблица 72

Физико-химические характеристики элементов I-A группы

Характеристики	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Строение внешнего электронного слоя	2s ¹	3s ¹	4s ¹	5s ¹	6s ¹	7s ¹
Энергия ионизации, кДж/моль	513,3	495,8	418,8	403,0	375,7	373,5
Относительная электроотрицательность (ОЭО) по Полингу	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79	0,79
Радиус атома, нм	0,152	0,154	0,227	0,248	0,265	0,280
Радиус иона Э ⁺ , нм	0,076	0,102	0,138	0,152	0,167	0,175
Температура кипения, °С	1336,5	882,9	760	685	667,6	—
Температура плавления, °С	180,5	97,8	63,7	38,9	28,7	8,0
Плотность, кг/м ³	530	970	860	1530	1870	2480
Степень окисления в живом организме	+1	+1	+1	+1	+1	+1
Содержание в организме человека, %	1 · 10 ⁻⁴	0,15	0,35	1 · 10 ⁻⁵	1 · 10 ⁻⁴	?
Содержание в земной коре, %	6,5 · 10 ⁻³	2,64	2,00	3,1 · 10 ⁻²	7 · 10 ⁻⁴	?

В соединениях щелочных металлов преобладает *ионный характер связи*. Оксиды (Me₂O) и гидроксиды (MeOH) этих

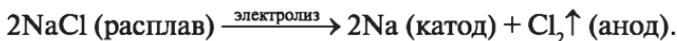
элементов обладают ярко выраженными основными свойствами. Водородные соединения щелочных металлов (гидриды металлов MeH) — кристаллические ионные вещества.

Основными *природными соединениями* щелочных металлов являются:

Элемент	Названия и формулы основных соединений	
Li	сподумент амблигонит лепидолит	LiAl(SiO ₃) ₂ LiAl(PO ₄)F Li ₂ Al ₂ (SiO ₃) ₂ (F,OH) ₂
Na	каменная соль, галит мирабилит, глауберова соль криолит бура чилийская селитра	NaCl Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O Na ₃ AlF ₆ Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O NaNO ₃
K	сильвин сильвинит карналлит каинит	KCl NaCl · KCl KCl · MgCl ₂ · 6H ₂ O KCl · MgSO ₄ · 3H ₂ O
Rb	содержатся в минералах калия	
Cs		

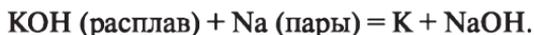
Способы получения натрия и калия

Основной промышленный метод получения натрия и калия — электролиз расплавленных хлоридов или щелочей. Так как хлориды имеют более высокую температуру плавления (600–650 °С), то чаще проводят электролиз расплавленных щелочей с добавкой к ним KCl, NaF, CaCl₂ и других веществ, которые снижают температуру плавления соли:



Одновременно с натрием и калием получают хлор.

Редко используют электролиз щелочей:



Химические свойства калия и натрия

Натрий и калий проявляют типичные металлические свойства и чрезвычайно химически активны (табл. 73). При

длительном контакте с атмосферой калий и натрий способны полностью разрушиться. Хранить щелочные металлы необходимо под слоем бензина, керосина или силикона, чтобы исключить контакт воздуха и воды с поверхностью металла.

Таблица 73

Химические свойства натрия и калия

Реагенты	Уравнения реакций	Примечание
Кислород	$2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$ (основной продукт, Na_2O — побочный) $\text{K} + \text{O}_2 = \text{KO}_2$	На воздухе легко окисляются, с образованием пероксидов, надпероксидов
Вода	$2\text{K} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{H}_2 \uparrow$ $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$	Реагируют очень бурно, реакция идет с выделением водорода, который может самовоспламениться или взорваться
Неметаллы	$2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$ $2\text{Na} + \text{Br}_2 = 2\text{NaBr}$ $2\text{Na} + \text{S} \xrightarrow{t^\circ} \text{Na}_2\text{S}$ $6\text{Na} + \text{N}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Na}_3\text{N}$ $2\text{K} + \text{H}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{KH}$ $2\text{K} + 2\text{C} \xrightarrow{t^\circ} \text{K}_2\text{C}_2$ (карбиды)	Взаимодействуют практически со всеми неметаллами; со фтором и хлором при обычных условиях самовоспламеняются, могут быть образованы также персульфиды типа $\text{Э}_2\text{S}_2$, $\text{Э}_2\text{S}_3$, $\text{Э}_2\text{S}_4$ и $\text{Э}_2\text{S}_5$
Кислоты	$2\text{Na} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2 \uparrow$ $2\text{Na} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб.})} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$ $8\text{Na} + 10\text{HNO}_{3(\text{конц.})} =$ $= \text{N}_2\text{O} \uparrow + 8\text{NaNO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ $8\text{Na} + 5\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} =$ $= \text{H}_2\text{S} \uparrow + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ $8\text{K} + 10\text{HNO}_{3(\text{разб.})} =$ $= 8\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	С кислотами, содержащими анион-окислитель, образуются продукты восстановления азота и серы
Органические вещества	$2\text{K} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OK} + \text{H}_2 \uparrow$ $2\text{Na} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} =$ $= 2\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2 \uparrow$	Алкоголяты щелочных металлов являются очень сильными основаниями и широко используются в органическом синтезе

Краткая характеристика свойств соединений натрия и калия представлена в табл. 74.

Таблица 74

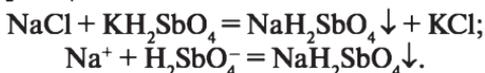
Химические свойства соединений натрия и калия

Название соединений	Химизм процессов	Примечание
Оксиды	$\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$ $\text{K}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3$	Оксиды натрия и калия хорошо растворимы в воде. Имеют ярко выраженный основной характер
Пероксиды.	$2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$ $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{K}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{O}_2$	Эти реакции используются для регенерации кислорода в автономных системах (подводных лодках, летательных аппаратах)
Гидроксиды	$2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{KOH} + \text{SiO}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Гидроксиды — сильные основания, в водных растворах диссоциируют полностью, являются сильными электролитами
Соли	$2\text{NaNO}_3 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2 \uparrow$ $2\text{KClO}_3 \xrightarrow[t, \text{MnO}_2]{t^\circ} 2\text{KCl} + 3\text{O}_2 \uparrow$ $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] \xrightarrow{t^\circ} \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Натрий и калий образуют хорошо растворимые в воде соли со всеми кислотами, натрий и калий образуют средние, кислые, двойные и комплексные соли. Большинство средних солей натрия и калия термически устойчивы и разлагаются только при очень высоких температурах

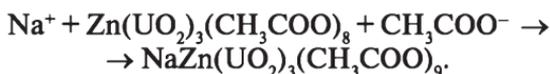
Качественные реакции на катионы натрия и калия

Качественные реакции иона натрия Na^+

1. **Дигидроантимонат калия KH_2SbO_4** образует с катионами натрия белый кристаллический осадок дигидроантимоната натрия NaN_2SbO_4 :



2. **Ацетат уранила-цинка:**



Образуются желтые тетраэдрические кристаллы.

3. **Окрашивание пламени.** Соли натрия окрашивают бесцветное пламя горелки в желтый цвет. Окраска устойчивая, не исчезает в течение нескольких секунд. Реакция очень чувствительная.

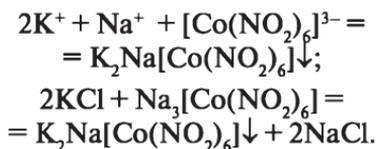
Качественные реакции иона калия K^+

1. **Гексанитрокупрат натрия свинца $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$** дает с ионами K^+ кристаллы характерной формы:



Образуются черные кубические кристаллы.

2. **Гексанитрокобальтат(III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$** (свеже-приготовленный раствор) дает с катионом калия желтый кристаллический осадок:



Определению мешает присутствие солей аммония.

3. **Окрашивание пламени.** Летучие соли калия окрашивают бесцветное пламя в бледно-фиолетовый цвет. Фиолетовое окрашивание лучше наблюдать через синее стекло.

Биологическая роль натрия и калия

В организме взрослого человека содержится 160–180 г калия (~0,23% от общей массы тела). Калий является основным внутриклеточным катионом, его концентрация в клетках примерно в 30 раз больше, чем вне их.

Главная функция калия — формирование трансмембранного потенциала ($K_{in}^+ > K_{out}^+$) и распространение изменения потенциала по клеточной мембране путем обмена с ионами натрия по градиенту концентраций. Высокие внутриклеточные концентрации ионов калия необходимы, прежде всего, для синтеза белка на рибосомах и активации ферментов, катализирующих окисление углеводов до пировиноградной или молочной кислоты.

Ионы калия участвуют в поддержании гомеостаза (ионное равновесие, осмотическое давление).

Пониженное содержание калия в организме увеличивает риск нарушений проводимости и обменных процессов в миокарде, сопровождается нарушениями регуляции артериального давления.

Гиперкалиеми́я (накопление калия в крови в количестве более 0,06%) приводит к тяжелым отравлениям, сопровождающимся параличом скелетных мышц: при концентрации калия в крови больше 0,1% наступает смерть.

Токсическая доза для человека — 6 г, а летальная — 14 г.

Содержание натрия в организме взрослого человека составляет 0,08% (55–60 г на 70 кг массы тела). Натрий распределяется по всему организму, около 40% натрия находится в костной ткани, в основном во внеклеточной жидкости, его концентрация во внеклеточной жидкости в 15 раз больше, чем внутри клетки.

Ионы натрия поддерживают осмотическое давление жидкостей организма, кислотно-щелочное равновесие, удерживают воду в организме (15 г NaCl задерживает до двух литров жидкости), оказывают значительное влияние на белковый обмен.

Внутри клеток натрий необходим для поддержания нейромышечной возбудимости и работы $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ насоса, обеспечивающего регуляцию клеточного обмена различных метаболитов, от него зависит транспорт аминокислот, сахаров, различных неорганических и органических анионов через мембраны клеток.

Недостаток хлористого натрия вызывает тяжелые расстройства, которые проявляются исхуданием, слабостью, выпадением волос, кожными сыпями, поносами, судорогами.

Избыточное поступление ионов Na^+ вызывает перегрузку соответствующих систем гомеостаза и нарушение метаболических процессов.

Токсичность хлорида натрия составляет 8,2 г/кг веса при пероральном введении (через рот).

Na^+ и K^+ , как правило, являются антагонистами, но в ряде случаев близость многих физико-химических свойств обуславливает их взаимозаменяемость в живых организмах. Так, например, при увеличении количества натрия усиливается выведение калия почками, т. е. наступает гипокалиеми́я, поэтому лечебная пищевая соль содержит хлорид калия.

Соединения натрия и калия, применяемые в медицине

В медицинской практике широкое применение находят следующие препараты.

1. **Изотонический раствор NaCl** (0,9%, 0,15M) используют для растворения или разбавления инъекционных препаратов, а также как самый простой кровезаменитель при больших потерях воды организмом или при отравлениях. **Гипертонические растворы NaCl** (3; 5 и 10%), которые вследствие большого осмотического давления обезвоживают клетки и способствуют плазмолизу бактерий (антимикробное действие), применяют наружно при лечении гнойных ран, воспалительных процессов в полости рта и в случаях обширных ожогов.

2. **Натрий гидрокарбонат NaHCO₃** (питьевая сода) в водном растворе в результате гидролиза по аниону проявляет слабощелочные свойства и антимикробное действие. 2%-й раствор применяют для понижения кислотности желудочного сока, для нейтрализации кислот, попавших на кожу и слизистые, как отхаркивающее средство (в микстурах), для ингаляции, а также для полоскания полости рта и глаз при воспалении слизистых. Следует иметь в виду, что применение NaHCO₃ для снижения кислотности в желудочно-кишечном тракте вызывает побочные эффекты. Выделяющийся при реакции оксид углерода CO₂ раздражает рецепторы слизистой оболочки и вызывает вторичное усиление секреции.

3. **Натрий тетраборатдекагидрат Na₂B₄O₇·10H₂O** (бура) применяют наружно как антисептическое средство для полосканий, спринцеваний и смазываний. Антисептическое действие буры связано с гидролизом этой соли в воде с образованием борной кислоты и щелочной реакцией среды.

4. **Натрий сульфатдекагидрат Na₂SO₄·10H₂O** (глауберова соль) применяют в качестве слабительного средства.

5. **Калий хлорид KCl** применяют при гипокалиемии (пониженное содержание калия в организме), которая возникает при рвоте, поносах, длительном применении мочегонных средств и после операций.

Тема 2.3. *d*-Элементы

Тема 2.3.1. Побочная подгруппа I группы ПСЭ

После изучения темы 2.3.1 студенты должны

знать: электронное строение атомов элементов, строение, состав, свойства и способы получения важнейших соединений элементов I-V группы, реакции, характеризующие свойства оксидов и гидроксидов меди, серебра и их соединений, получение и свойства комплексных соединений этих металлов, их биологическую роль, применение в медицине и фармации их соединений;

уметь: составлять уравнения реакций, описывающих способы получения и химические свойства меди, серебра и их соединений и производить на их основе расчеты.

§ 51. Общая характеристика элементов I группы побочной подгруппы ПСЭ Д. И. Менделеева.

Характеристика меди, золота и серебра,
распространение в природе, получение, свойства

Соединения меди: оксиды, гидроксиды,
комплексные соединения

Все элементы I-V группы известны людям с давних времен, так как и медь, и серебро, и золото встречаются в природе в самородном виде.

Среди элементов I-V группы наиболее распространена медь (кларк 0,0047%), серебро и золото — редкие элементы. Медь чаще всего встречается в составе оксидов и сульфидов (Cu_2S — медный блеск (халькозин), CuS — ковелин, Cu_2O — куприт, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ — малахит). Кроме аргентита Ag_2S серебро содержится в полиметаллических рудах.

Некоторые физико-химические характеристики элементов I-V группы представлены в табл. 75.

Таблица 75

Физико-химические характеристики *d*-элементов I-V группы

Характеристики	Cu	Ag	Au
Цвет	красный	белый	желтый
Температура плавления, °C	1084	962	1064
Температура кипения, °C	2540	2170	2947
Плотность, г/см ³	8,9	10,5	19,3
Строение внешнего электронного слоя	3 <i>d</i> ¹⁰ 4 <i>s</i> ¹	4 <i>d</i> ¹⁰ 5 <i>s</i> ¹	5 <i>d</i> ¹⁰ 6 <i>s</i> ¹
Энергия ионизации, эВ	7,73	7,58	9,23
Сродство атома к электрону, эВ	1,2	1,3	2,3
Относительная электроотрицательность (ОЭО)	1,50	1,48	1,93
Радиус атома, нм	0,128	0,144	0,144
Радиус иона Э ⁺ , нм	0,096	0,126	0,137
Степень окисления	+1, <u>+2</u> , +3	<u>+1</u> , +2	+1, <u>+2</u> , +3, +5
Координационное число	2, 4, 6	2	2, 4
Содержание в организме человека, %	1 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁶ –1 · 10 ⁻⁵	–
Содержание в земной коре, %	1,2 · 10 ⁻²	1 · 10 ⁻⁵	5 · 10 ⁻⁷

В атомах элементов подгруппы меди наблюдается «провал электрона» вследствие устойчивости *d*¹⁰-конфигурации. Благодаря наличию одного *s*-электрона во внешнем слое эти элементы имеют характерную степень окисления +1.

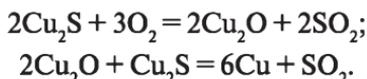
Энергия ионизации у элементов подгруппы меди существенно выше, чем у *s*-элементов I-A группы за счет проникновения внешнего *ns*-электрона под экран (n–1)*d*¹⁰-электронов, поэтому их восстановительные свойства существенно ниже. Причем здесь наблюдается вторичная периодичность: при переходе от Cu к Ag потенциал ионизации уменьшается за счет увеличения главного квантового числа «n», а затем увеличивается при переходе к Au, что обусловлено проникновением 6*s*-электрона не только под экран 5*d*¹⁰-электронов, но и под экран 4*f*¹⁴-электронов.

Немонотонно изменяются также и некоторые другие константы, например температуры кипения и плавления.

За счет особой стабильности $4d$ -оболочки, появляющейся уже у предшествующего серебра в ПСЭ палладия, s -электрон серебра менее подвержен эффекту проникновения, поэтому степень окисления 1 для серебра наиболее устойчива, а степени окисления +2 и +3 значительно менее устойчивы. Для меди наиболее устойчива степень окисления +2, а для золота — степень окисления +3.

Одним из основных свойств элементов I-V группы в любых степенях окисления является способность образовывать комплексные соединения. Их комплексообразующая способность при переходе от меди к золоту возрастает.

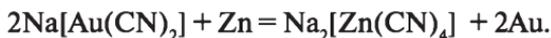
Для получения меди преимущественно используют пирометаллургический процесс, основанный на частичном окислении сернистых руд до оксидов меди, которые затем восстанавливаются, реагируя с избытком сульфида:



Для получения меди высокой чистоты применяют электролиз раствора сульфата меди с медным анодом.

Серебро получают при переработке сернистых руд цинка, свинца и меди. Золото от пустой породы отделяют промывкой водой, растворением в жидкой ртути с последующей разгонкой амальгамы.

 Лучшим методом выделения золота является цианидный метод, основанный на растворении Au раствором NaCN, перехода в анионный комплекс с последующим вытеснением золота цинком:

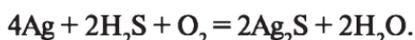


Физические и химические свойства простых веществ

Медь — блестящий металл розовато-красного цвета, очень мягкий (но значительно тверже щелочных металлов), пластичный, тепло- и электропроводен. Во влажной атмосфере медь покрывается рыхлым зеленоватым налетом основного карбоната $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

Серебро и золото — аналоги меди, но относятся к благородным металлам, что связано с их высокой устойчивостью к окислению. Это очень пластичные металлы, причем золото в большей степени. Благодаря мягкости, пластичности, ковкости, химической инертности золото активно использовалось в стоматологии для протезирования. Сплавы золота с другими благородными металлами широко применяются в приборостроении, в космической, электронной и медицинской промышленности.

Серебро — металл белого цвета, очень пластичный. Это самый тепло- и электропроводный металл. Он устойчив к действию кислорода, но покрывается сульфидной пленкой в присутствии сероводорода:



Это объясняет почернение серебра при длительном пребывании на воздухе.

Химические свойства простых веществ представлены в табл. 76.

Таблица 76

Химические свойства меди и серебра

Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
Кислород	$2\text{Cu} + \text{O}_2 \xrightarrow{t \sim 600^\circ\text{C}} 2\text{CuO}$ $4\text{Cu} + \text{O}_2 \xrightarrow{t \sim 1100^\circ\text{C}} 2\text{Cu}_2\text{O}$	Молекулярным кислородом окисляется только медь.
Озон	$4\text{Ag} + 4\text{O}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Ag}_2\text{O}_3 + 4\text{O}_2$	Серебро окисляется озоном
Галогены	$\text{Cu} + \text{Cl}_2 = \text{CuCl}_2$ $2\text{Ag} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{AgCl}$	Cu с Cl ₂ реагирует при комнатной температуре, а со F ₂ только при нагревании вследствие образования прочной защитной пленки фторида. Серебро окисляется всеми галогенами при повышенной температуре
Сера	$2\text{Cu} + \text{S} \xrightarrow{t^\circ} \text{Cu}_2\text{S};$ $2\text{Ag} + \text{S} \xrightarrow{t^\circ} \text{Ag}_2\text{S}$	Степень окисления металлов +1

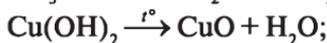
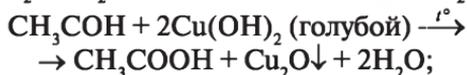
Окончание табл. 76

Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
Кислоты	$3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{3(разб.)}} \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{3(конц.)}} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{4(конц.)}} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	<p>Сu и Ag не вытесняют водород из растворов кислот, однако довольно легко растворяются в азотной кислоте. Сu с конц. серной кислотой взаимодействует при обычных условиях.</p> <p>Серебро окисляется HNO₃ при обычных условиях, а с конц. серной кислотой реагирует только при нагревании</p>
	$\text{Ag} + 2\text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{3(конц.)}} \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{3(разб.)}} \rightarrow 3\text{AgNO}_3 + \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{4(конц.)} \text{ } t^\circ} \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	

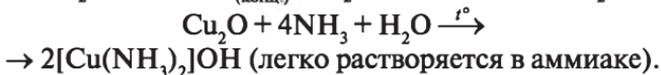
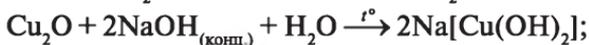
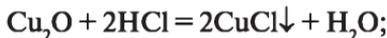
Химические свойства оксидов и гидроксидов меди, их получение

Медь образует два оксида, соответствующих степеням окисления +1 и +2. Оксид меди(I) Cu₂O — порошок желтого или красного цвета, оксид меди(II) CuO — твердое вещество черного цвета.

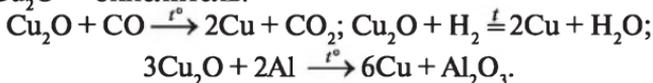
Получение оксидов:



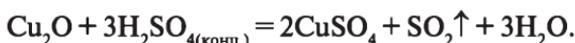
Cu₂O проявляет слабые *основные* свойства; в ОВР — окислительно-восстановительную двойственность. Cu₂O нерастворим в воде, растворяется в кислотах, концентрированных растворах щелочей и аммиака:



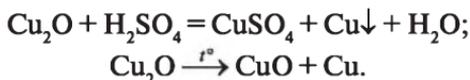
Cu_2O — окислитель:



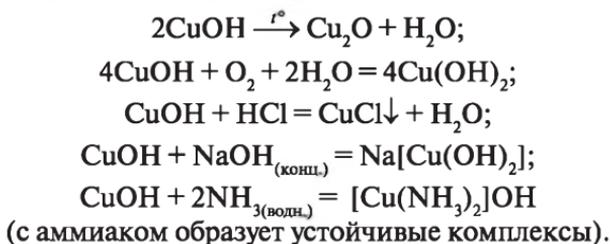
Cu_2O — восстановитель:



Cu_2O диспропорционирует:



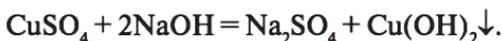
CuOH — соединение желтого цвета, неустойчивое, разлагается, легко окисляется, взаимодействует с кислотами и концентрированными растворами щелочей:



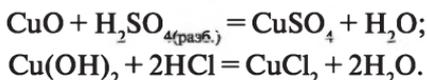
CuO проявляет слабые амфотерные свойства (основные преобладают), в воде нерастворим.

Cu(OH)₂ — аморфный порошок синего цвета, слабо амфотерный (с преобладанием основных свойств), в воде нерастворим.

Образуется при взаимодействии растворимых солей меди(II) со щелочами:



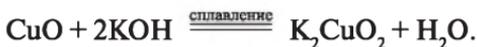
Проявляя *основные* свойства, оксид CuO и его гидроксид Cu(OH)₂ легко реагируют с большинством кислот, образуя соли меди(II):



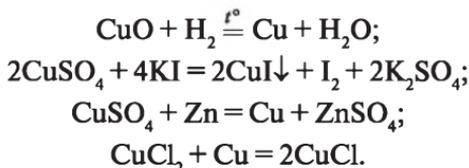
Являясь слабым основанием, Cu(OH)₂ образует соли, которые в водных растворах подвержены гидролизу по катиону:



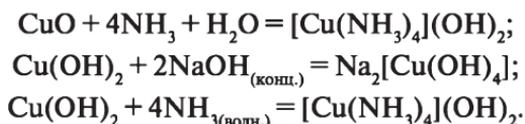
Кислотные свойства проявляются только при сплавлении:



В окислительно-восстановительных реакциях соединения меди(II) проявляют окислительные свойства:



Оксид и гидроксид меди(II) образуют комплексные соединения с концентрированными растворами щелочей и водным раствором аммиака:



При нагревании со слабыми восстановителями $\text{Cu}(\text{OH})_2$ может восстанавливаться до оксида меди(I). Эта реакция используется для качественного обнаружения альдегидов и муравьиной кислоты:



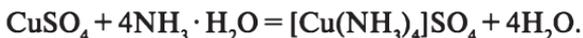
Соединения меди склонны к реакциям комплексообразования. Координационное число меди(I) равно 2:



меди(II) — 4, например $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$.

Комплексообразование проявляется даже в поведении ионов меди Cu^{2+} в воде. Безводный ион бесцветен, но при растворении безводной соли в воде образуется гидратный комплекс голубого цвета $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_2\}^{2+}$.

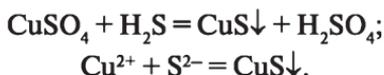
Если к раствору любой соли меди прилить раствор аммиака, то образуется комплекс аммиака ярко-синего цвета, хорошо растворимый в воде:



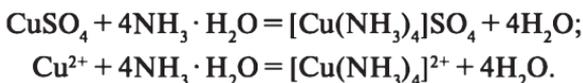
Из солей меди наиболее распространены медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, нитрат меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, сульфид меди(II) CuS .

Качественные реакции на ион Cu^{2+}

1. **Действие сероводорода.** Сероводород образует в подкисленных растворах солей меди черный осадок сульфида меди(II):



2. **Действие концентрированного раствора аммиака.** Гидрат аммония $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, взятый в избытке, образует с солями меди комплексный катион тетраамминмеди(II) интенсивно-синего цвета:



Эта реакция может быть использована для обнаружения меди в присутствии любых других ионов.

Мини-тренажер

✓ Техническую медь массой 4 г растворили в 20%-й азотной кислоте. Полученный раствор обработали щелочью, а выпавший осадок прокалили. В результате прокаливания образовалось 4,8 г оксида меди. Определите:

- массовую долю меди в техническом образце;
- объем выделившегося газа (н. у.);
- объем 20%-го раствора HNO_3 ($\rho = 1,12$ г/мл).

Решение.

1) Напишем уравнения реакций.

Взаимодействие меди с азотной кислотой:



Взаимодействие полученной соли со щелочью:



Прокаливание выпавшего осадка:



2) Рассчитаем количество оксида меди:

$$n(\text{CuO}) = m/M = 4,8/80 = 0,06 \text{ моль,}$$

По уравнению (3)

$$n(\text{Cu}) = n(\text{CuO}) = n(\text{Cu(OH)}_2) = 0,075 \text{ моль;}$$

следовательно, масса прореагировавшей меди составляет:

$$m(\text{Cu}) = n(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) = 0,06 \cdot 64 = 3,84 \text{ г.}$$

Массовая доля меди в техническом образце составит:

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{m(\text{образца})} = \frac{3,84}{4,8} = 0,8 \text{ или } 80\%.$$

3) По уравнению (1) количества реагирующих веществ относятся как:

$n(\text{Cu}) : n(\text{HNO}_3) : n(\text{NO}) = 3 : 8 : 2$; отсюда следует, что $n(\text{NO}) = 0,04$ моль, тогда

$$V(\text{NO}) = n(\text{NO}) \cdot V_M = 0,04 \cdot 22,4 = 0,896 \text{ л.}$$

4) По уравнению (1)

$$n(\text{HNO}_3) = n(\text{Cu}) \cdot 8/3 = 0,06 \cdot 8/3 = 0,16 \text{ моль,}$$

$$m(\text{HNO}_3) = n(\text{HNO}_3) \cdot M(\text{HNO}_3) = 0,16 \cdot 63 = 10,08 \text{ г,}$$

$$m_{\text{р-ра}}(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{NO}_3)}{\omega} = \frac{10,08}{0,2} = 50,4 \text{ г.}$$

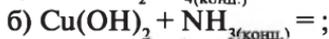
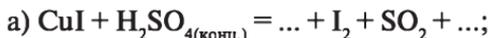
Объем раствора азотной кислоты равен:

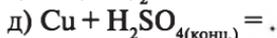
$$V_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-ра}}(\text{HNO}_3)/\rho = 50,4/1,12 = 45 \text{ мл.}$$

Ответ: 80%; 45 мл.

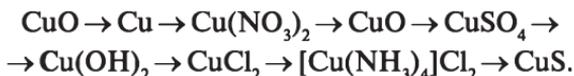
Вопросы и задания

1. Чем объяснить образование в атмосферных условиях зеленого налета на поверхности медных изделий? Какое соединение образуется на поверхности меди? Напишите уравнение реакции.
2. Закончите уравнения реакций и подберите коэффициенты:





3. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:



4. При обжиге в кислороде сульфида меди массой 16 г образовался оксид меди (II) массой 16 г и сернистый газ объемом 2,24 л (н. у.). Определите формулу сульфида меди.
Ответ: Cu_2S .

5. К раствору медного купороса массой 200 г добавили избыток раствора сульфида натрия. Масса образовавшегося осадка составила 4,8 г. Рассчитайте:

- а) массу и массовую долю сульфата меди в растворе медного купороса;
б) массу медного купороса, взятого для приготовления раствора.

Ответ: а) 8 г CuSO_4 ; 4%; б) 12,5 г медного купороса.

§ 52. Соединения серебра: оксид, нитрат.

Комплексные и коллоидные соединения серебра.

Биологическая роль меди и серебра,
применение соединений в медицине

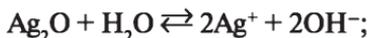
В соединениях серебро обычно проявляет степень окисления +1, реже +2. В комплексных соединениях координационное число серебра равно 2 (*sp*-гибридизация).

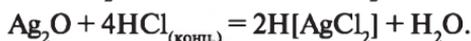
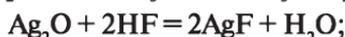
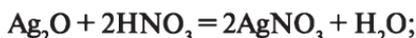
Ag_2O — оксид серебра(I), коричнево-черного цвета, плохо растворим в воде, образуется при обработке нитрата серебра растворами щелочей:



Оксид серебра(I) проявляет основной характер.

Ag_2O не растворяется в воде, но придает ей слабощелочную реакцию:

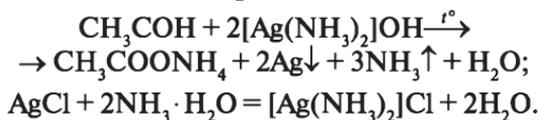




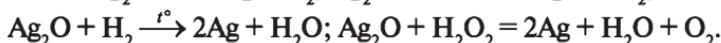
Оксид серебра(I), как и его соли, легко растворяется в аммиаке:



аммиачный раствор оксида серебра (реактив Толленса) применяется для качественной реакции на альдегиды:



Оксид серебра(I) разлагается даже при небольшом нагревании и восстанавливается до металла:

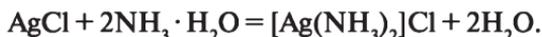


AgOH — гидроксид серебра(I), соединение неустойчивое, разлагается при комнатной температуре:

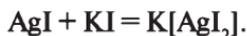


Соли. Галогениды серебра, кроме фторида, в воде не растворяются.

В ряду: $\text{AgF} \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow \text{AgBr} \rightarrow \text{AgI}$ растворимость солей в воде уменьшается. Однако AgCl и AgBr растворимы в в концентрированном растворе аммиака:



AgI нерастворим ни в воде, ни в растворе аммиака. AgI можно растворить в избытке йодида калия:



Галогениды серебра легко растворяются в тиосульфате натрия:



Галогениды серебра(I) легко разлагаются под действием света, нитраты — при нагревании:



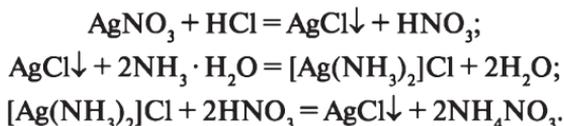
Специфическое химическое свойство серебра — способность образовывать *коллоидные* растворы, которые могут быть получены восстановлением суспензии Ag_2O водородом (или другими восстановителями) из галогенидов серебра конденсационными методами, а также путем создания электрической дуги в воде между двумя серебряными электродами.

Коллоидные растворы серебра окрашены в различные цвета — от фиолетового до оранжевого, в зависимости от размера частиц металла и способа получения золя. Для стабилизации коллоидных растворов серебра применяют белки, желатин, гуммиарабик, агар-агар и другие органические вещества, играющие роль защитных коллоидов.

Качественные реакции на ион Ag^+

Для обнаружения ионов серебра используют сочетание реакций осаждения и комплексообразования.

Соляная кислота и ее соли образуют с катионом серебра практически нерастворимый в воде белый осадок хлорида серебра AgCl , который хорошо растворяется в избытке концентрированного раствора аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При этом образуется растворимая в воде комплексная соль — хлорид диамминсеребра. При последующем действии азотной кислоты комплекс разрушается, и хлорид серебра вновь выпадает в осадок. Эти свойства солей серебра используются для его обнаружения:



Биологическая роль меди, серебра

Медь входит в число десяти элементов — «металлов жизни», являясь необходимым микроэлементом растительных и животных организмов. В организме взрослого человека содержится около 100 мг ионов меди в составе комплексных соединений. Медь концентрируется в печени, головном мозге и крови. Ионы меди образуют устойчивые комплексы с аминокислотами и белками, являются эффективными катализаторами и легко меняют степень окисления. Последнее свойство

благоприятствует ее метаболическим функциям при активации молекулы кислорода в реакциях окисления органических соединений. Известно около 30 медьсодержащих белков и ферментов.

Потребность человека в меди (2–3 мг в сутки) полностью обеспечивается пищей. Доказано, что медь влияет на действие витаминов А, Е, Р. Очень важным является влияние меди на активизацию иммунитета в организме. Механизм положительного действия меди связан с окислением токсинов, усилением действия антибиотиков. Ионы меди повышают эффективность действия ряда лекарств в результате образования с ними комплексов, проникающих через клеточные мембраны.

Доказано ростостимулирующее действие меди, которое обусловлено ее активизирующим влиянием на окислительные ферментные процессы в организме. Снижение процессов тканевого дыхания, вызванное снижением содержания меди, является наиболее вероятной причиной торможения роста.

Недостаточность меди приводит также к нарушению остеогенеза, к изменениям скелета, аналогичным при рахите.

Токсическая доза для человека: 250 мг и более. ПДК для аэрозолей меди составляет $0,003 \text{ мг/м}^3$, для питьевой воды — $1,0 \text{ мг/дм}^3$. Однако на сегодня в мировой медицинской практике не зарегистрировано ни одного случая отравления медью, несмотря на более чем тысячелетнюю историю использования медной посуды.

Серебро — ультрамикрэлемент: его содержание в организме составляет около 8 мг. Концентрируется серебро в печени, гипофизе, эритроцитах и пигментной оболочке глаза. Попадая в организм, оно оказывает токсическое действие, так как соединяется с серусодержащими белками, инактивирует ферменты, разрушает и свертывает белки, образуя нерастворимые альбуминаты. При длительном поступлении в организм препаратов серебра возникает аргирия («посиневший» больной), так как образующиеся альбуминаты и металлическое серебро придают коже темно-синее окрашивание.

Способность ионов серебра образовывать нерастворимые альбуминаты определяет и их бактерицидные свойства, которые проявляются уже при концентрации ионов серебра порядка 10^{-8} ммоль/л.

Применение соединений меди и серебра в медицине

1. Сульфат меди(II) CuSO_4 — применяют в качестве противомикробного и прижигающего средства.

2. Медь(II) сульфат (медный купорос) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — используется в качестве наружного антисептического, противовоспалительного средства, т. к. ионы меди образуют с белками нерастворимые бионеорганические хелаты — альбуминаты, т. е. свертывают белки; применяется при лечении глазных и кожных заболеваний (прижигающее действие).

3. Пентагидрат цитрата меди $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — антисептическое, противовоспалительное средство, применяется при лечении глазных заболеваний.

4. Купир (содержит ионы меди и витамин В₆) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{B}_6$ — используется при активации процессов кроветворения, при лечении туберкулеза, гепатита.

5. Серебра(I) нитрат (ляпис) AgNO_3 — применяется при воспалительных процессах как бактерицидное средство, т. к. соединяясь с серусодержащими белками, серебро инактивирует ферменты, разрушает и свертывает белки микроорганизмов. Бумага, марля, вата, пропитанные AgNO_3 и AgCl , — бактерицидный перевязочный материал. Карандаши из нитрата серебра применяют для прижигания бородавок, грануляций. Разбавленные растворы (0,1–0,25%) нитрата серебра используют как вяжущее и противомикробное средство для примочек, а также в качестве глазных капель.

6. Серебряная вода. Растворы, содержащие ионы серебра, используются в фармацевтической промышленности для стерилизации и увеличения сроков хранения лекарственных препаратов.

7. Протаргол — белковый (8% Ag) комплекс серебра, колларгол — коллоидное серебро (70% Ag) представляют собой мелкодисперсные порошки с металлическим блеском.

Каждая частица таких порошков представляет собой кристаллик восстановленного металлического серебра размером менее 1 мкм с белковой оболочкой из альбумина (протаргол) или коллагена (колларгол). Белковая оболочка защищает кристаллики серебра от слипания и обеспечивает их переход в водную среду (солюбилизует). Применяют протаргол и колларгол как бактерицидные средства при конъюнктивитах, инфекционных заболеваниях слизистых оболочек, для лечения кожных и венерических заболеваний.

8. Некоторые изотопы радиоактивного серебра нашли свое применение в лучевой терапии.

Вопросы и задания

1. Какую реакцию среды должны иметь растворы сульфата меди(II), нитрата серебра? Обоснуйте свой ответ уравнениями реакций.
2. Для комплексных соединений $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ укажите:
 - а) комплексообразователь;
 - б) координационное число комплексообразователя;
 - в) степень окисления комплексообразователя;
 - г) заряд комплексного иона.
3. Закончите уравнения реакций и подберите коэффициенты:
 - а) $\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} =$;
 - б) $\text{AgNO}_3 \xrightarrow{t^\circ}$;
 - в) $\text{AgCl} + \text{NH}_{3(\text{конц.})} =$;
 - г) $\text{Ag} + \text{HNO}_{3(\text{разб.})} =$.
4. Вычислите молярную концентрацию раствора соляной кислоты, если после добавления к 40 мл этого раствора некоторого количества AgNO_3 образовалось 0,574 г осадка AgCl . *Ответ:* 0,1М HCl .
5. Нитрат неизвестного металла прокалили, при этом происходило выделение двух газов. Твердый остаток после прокаливания обработали концентрированной азотной кислотой, при этом наблюдалось выделение бурого газа. Раствор образовавшейся соли разделили на две части. К одной части добавили раствор хлорида натрия, при этом выпал белый осадок. Ко второй части добавили

Йодид калия — выпал желтый осадок. Определите неизвестный металл. Какие его соединения являются фармацевтическими препаратами?

Тема 2.3.2. Побочная подгруппа II группы ПСЭ

После изучения темы 2.3.2 студенты должны

знать: состав, строение, свойства и способы получения важнейших соединений элементов II-B группы, реакции, характеризующие сходство и различие в свойствах оксидов и гидроксидов цинка и ртути, обусловленное различиями в строении их атомов, получение и свойства комплексных соединений этих металлов, их биологическую роль, применение в медицине и фармации их соединений;

уметь: составлять уравнения реакций, описывающих способы получения и химические свойства цинка и ртути, а также свойства их соединений, доказать амфотерность цинка и его соединений с помощью соответствующих реакций.

§ 53. Общая характеристика элементов II группы побочной подгруппы ПСЭ Д. И. Менделеева.

Характеристика цинка и ртути, распространение в природе, получение, свойства

В побочную подгруппу II группы ПСЭ входят цинк Zn, кадмий Cd и ртуть Hg.

Цинк — достаточно распространенный элемент (кларк 0,0083%). Важнейшими цинковыми рудами являются цинковая обманка ZnS (сфалерит), смитсонит, или галмей, $ZnCO_3$, цинкит ZnO.

Кадмий и **ртуть** в природе распространены незначительно, в виде сульфидных руд CdS (гриноцит), HgS (смитсонит, киноварь). Ртуть также встречается в самородном виде.

Некоторые физико-химические характеристики элементов II-B представлены в табл. 77.

Таблица 77

Физико-химические характеристики *d*-элементов II-B группы

Характеристики	Zn	Cd	Hg
Температура плавления, °C	420	320	-39
Температура кипения, °C	906	767	356,95
Плотность, г/см ³	7,1	8,7	13,6
Строение внешнего электронного слоя	3d ¹⁰ 4s ²	4d ¹⁰ 5s ²	5d ¹⁰ 6s ²
Энергия ионизации E _i , кДж/моль	9069	868	1007
Сродство атома к электрону, эВ	0,09	-0,27	-0,19
Относительная электроотрицательность (ОЭО)	1,59	1,46	1,71
Радиус атома, нм	0,139	0,156	0,160
Радиус иона Э ⁺ , нм	0,083	0,099	0,112
Степень окисления	+ 2	+ 2	+ 2
Координационное число	4	4, 6	2, 4
Содержание в организме человека, %	1 · 10 ⁻³	1,3 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁵
Содержание в земной коре, %	2 · 10 ⁻²	1,3 · 10 ⁻⁵	8,3 · 10 ⁻⁶

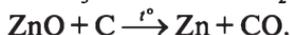
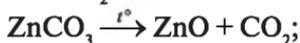
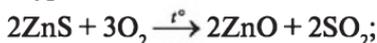
Эти элементы — полные электронные аналоги. Каждый из них в своем периоде является последним элементом *d*-семейства. Следовательно, у них завершен $(n-1)d^{10}$ -подуровень и ns^2 -подуровень. Отсюда их сходство с *s*-, *p*-элементами.

Zn и Cd проявляют только одну степень окисления, равную +2.

Ртуть обладает высоким ионизационным потенциалом. Она образует два ряда соединений: соединения ртути(II), содержащие Hg²⁺, и соединения ртути Hg₂²⁺, получаемые при действии металлической ртути на соединения Hg²⁺. В ионе Hg₂²⁺ атомы ртути связаны между собой ковалентной связью. Степень окисления ртути в этих соединениях принимают равной +1.

Цинк и кадмий получают из руд следующими способами.

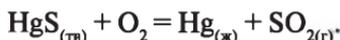
1. *Пирометаллургический метод:*



Аналогично получают кадмий.

2. *Гидрометаллургический метод:* оксид цинка, полученный при прокаливании цинкового шпата или цинковой обманки, растворяют в разбавленной серной кислоте и из полученного сульфата выделяют цинк электролизом. Кадмий из сульфатных растворов обычно вытесняют металлическим цинком.

Из-за малой устойчивости оксида ртути(II) получение ртути из сульфида ртути сводится к одной реакции:



В виде простых веществ цинк, кадмий и ртуть — серебристо-белые металлы. Во влажном воздухе они покрываются оксидными пленками и теряют блеск. Все три металла, особенно ртуть, достаточно легкоплавки.

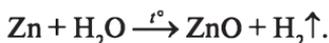
Ртуть образует амальгамы (сплавы) с большинством металлов. Амальгамы при обычных условиях жидкие или пастообразные. На растворимости золота в ртути с образованием амальгамы основан один из методов выделения золота из руд.

Цинк — активный металл, он энергично реагирует со многими веществами. Особенностью цинка является его амфотерность.

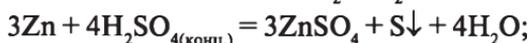
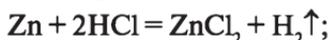
При нагревании цинк взаимодействует с неметаллами:

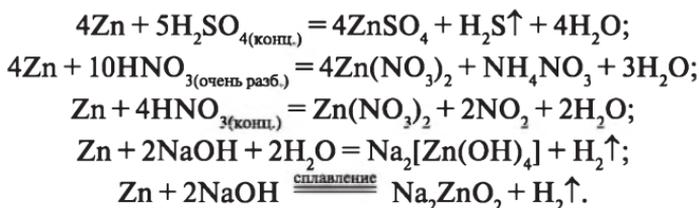


После разрушения оксидной пленки цинк взаимодействует с водой:

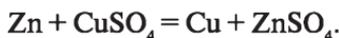


Цинк хорошо растворяется в кислотах и щелочах:





Цинк восстанавливает менее активные металлы из растворов их солей:



Цинк — единственный *d*-элемент, окисляющийся водным раствором аммиака в отсутствие кислорода:



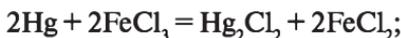
Ртуть — жидкий при обычных условиях металл, вследствие большого поверхностного натяжения ртуть не смачивает неметаллические поверхности, а собирается в круглые капли.

❗ *Пары ртути и ее растворимые соединения очень ядовиты!*

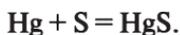
Для ликвидации загрязнения помещений металлической ртутью существует несколько способов:

1) окисление ртути в каломель подкисленным раствором перманганата калия;

2) более надежный способ — обработка 10–12%-м раствором FeCl_3 (в расчете на безводную соль), при этом ртуть превращается в хлориды, которые легко удаляются промыванием водой:



3) обработка поверхности элементарной серой с образованием сульфида ртути:



Ртуть — малоактивный металл, в электрохимическом ряду напряжений она стоит после водорода. С кислородом реагирует только при нагревании, а с хлором, серой, фосфором легче, чем цинк — при обычных условиях. Ртуть не растворима в соляной и разбавленной серной кислотах, но растворя-

ется в азотной кислоте, горячей концентрированной серной кислоте и «царской водке» (табл. 78).

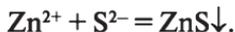
Таблица 78

Химические свойства ртути

Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
Кислород	$2\text{Hg} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{HgO}$	Реакция возможна только при нагревании
Сера	$\text{Hg} + \text{S} = \text{HgS}$	HgS получают при растирании в ступке серы с ртутью на холоду, т. к. жидкое состояние облегчает химическое взаимодействие
Кислоты	$\text{Hg} + 4\text{HNO}_{3(\text{конц.})} = \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $6\text{Hg} + 8\text{HNO}_{3(\text{разб.})} = 3\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$	Ртуть растворяется только в кислотах, содержащих анион-окислитель: при действии на Hg концентрированной HNO_3 образуется нитрат ртути(II), а при действии на избыток Hg разбавленной HNO_3 образуется $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$
Металлы	$3\text{Au} + \text{Hg} = \text{HgAu}_3$ $2\text{Au} + 3\text{Hg} = \text{Hg}_3\text{Au}_2$ $\text{K} + 2\text{Hg} = \text{KHg}_2$	Амалгамы можно получить растиранием или даже простым перемешиванием металла со ртутью. При этом может образоваться несколько интерметаллидов
Соли	$2\text{Hg} + 2\text{FeCl}_3 = 2\text{FeCl}_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$	Для ликвидации загрязнения помещений металлической ртутью применяется их обработка раствором FeCl_3

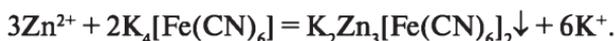
Качественные реакции на ионы Zn^{2+}

1. Реакция с сульфид-ионами. Катионы Zn^{2+} с сульфид-ионами S^{2-} образуют при $2 < \text{pH} < 9$ белый осадок сульфида цинка:



Осадок не растворяется в уксусной кислоте, но растворяется в минеральных кислотах.

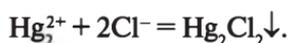
2. **Реакция с гексацианоферратом(II) $K_4[Fe(CN)_6]$** в нейтральной или слабокислой среде:



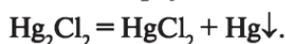
Выпадает белый осадок, нерастворимый в разбавленной HCl , но растворимый в щелочах.

Качественные реакции на катионы ртути Hg_2^{2+}

1. **Реакция с хлорид-ионами.** Катионы ртути(I) при взаимодействии с хлорид-ионами Cl^- образуют белый осадок каломели Hg_2Cl_2 :

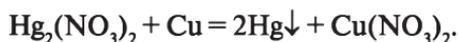


На свету осадок постепенно чернеет с выделением мелкодисперсной металлической ртути:



2. **Восстановление металлической медью иона Hg_2^{2+}**

Катионы ртути(I) восстанавливаются металлической медью до металлической ртути, образующей амальгаму меди:



Если на свежеччищенную медную поверхность (например, монету) нанести каплю раствора $Hg_2(NO_3)_2$, то через некоторое время на поверхности появится серое пятно амальгамы меди. После протирания сухой фильтровальной бумагой пятно становится блестящим.

Качественные реакции на катионы ртути Hg_2^{2+}

1. **Реакция с йодидом калия KI .** Катионы Hg_2^{2+} дают с йодид-ионами I^- в водном растворе красный осадок йодида ртути, который растворяется при избытке йодид-ионов с образованием бесцветного тетрайомеркурат(II)-иона $[HgI_4]^{2-}$:



2. **Реакция с сульфид-ионами S^{2-} .** Катионы Hg_2^{2+} осаждаются из водных растворов сульфид-ионами S^{2-} в виде черно-коричневого осадка сульфида ртути(II) HgS . Реакция протекает в несколько стадий. Вначале образуется белый осадок состава $HgS \cdot HgCl_2$, постепенно изменяющий окраску через

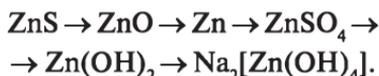
желто-красную и бурую на коричнево-черную при избытке сульфид-ионов:



коричнево-красный

Вопросы и задания

1. Дайте сравнительную характеристику элементов II-B группы. В чем сходство и различие простых веществ — металлов II-B группы?
2. Даны вещества: цинк, вода, гидроксид натрия (конц.), серная кислота (конц.). Напишите уравнения четырех возможных реакций между этими веществами.
3. Составьте уравнения реакций взаимодействия ртути с азотной кислотой разной концентрации.
4. Предложите способы обезвреживания ртути.
5. Напишите уравнения гидролиза соли ZnSO_4 в молекулярном и ионном виде.
6. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Назовите вещества, классы.

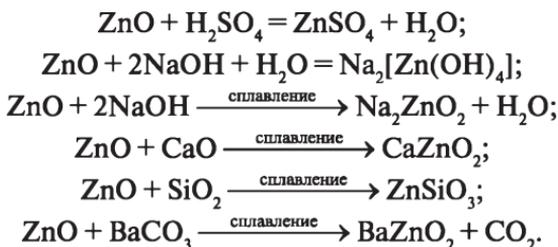
7. Сколько мл 80%-го раствора серной кислоты ($\rho = 1,73$ г/мл) потребуется для полного растворения 5 г металлического цинка? *Ответ:* 6,8 мл.

§ 54. Соединения цинка и ртути: оксиды, гидроксиды, соли. Биологическая роль цинка и ртути, применение их соединений в медицине

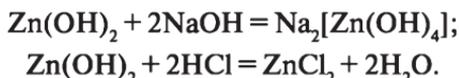
Оксид цинка ZnO — белые шелковистые блестящие иглы или призмы, при нагревании окрашиваются в желтый цвет, который при охлаждении исчезает. ZnO нерастворим в воде,

образуется или при непосредственном взаимодействии цинка с кислородом, или при разложении гидроксида цинка.

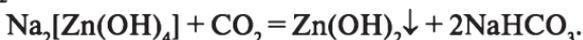
Оксид цинка ZnO — белый порошок, в воде практически нерастворим, обладает амфотерными свойствами:



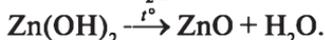
Гидроксид цинка $Zn(OH)_2$ — белый рыхлый порошок, нерастворим в воде, обладает амфотерными свойствами:



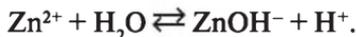
При подкислении раствора $Na_2[Zn(OH)_4]$ снова выпадает $Zn(OH)_2$:



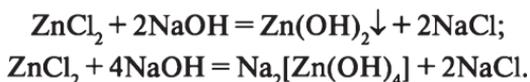
При нагревании $Zn(OH)_2$ разлагается:



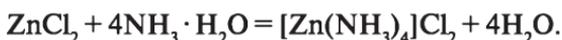
Соли сильных кислот и комплексные соли цинка обычно бесцветны, хорошо растворимы в воде, выделяются из растворов в виде кристаллогидратов. В водных растворах соли цинка гидролизуются по катиону:



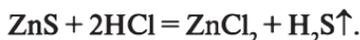
При взаимодействии растворимых солей цинка со щелочами образуется амфотерный гидроксид цинка, который в избытке щелочи растворяется с образованием комплексного соединения:



При взаимодействии солей цинка с аммиаком образуются аминокомплексы:

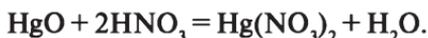


ZnS растворяется в разбавленных кислотах в отличие от других сульфидов элементов II-B группы:

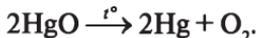


Ртуть с кислородом образует три соединения: черный оксид ртути(I) Hg_2O , желтый или красный оксид ртути(II) HgO и красный пероксид HgO_2 .

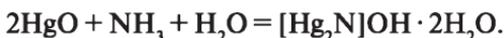
Наибольшее значение из них имеет **оксид ртути(II) HgO** — твердое вещество желтого или красного цвета, легко разлагается при нагревании. Обладает только основными свойствами, поэтому растворяется только в кислотах:



При нагревании до 400°C оксид ртути(II) разлагается:



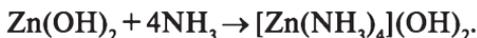
В щелочах HgO не растворяется, но растворяется в аммиаке:



В этом случае образуется желтое малорастворимое соединение, называемое основанием Миллона. Ион $[\text{Hg}_2\text{N}]^+$ можно рассматривать как ион NH_4^+ , в котором все четыре атома водорода заменены двумя атомами Hg.

Из растворимых в воде **солей ртути** чаще всего применяются нитраты $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, сульфаты HgSO_4 и Hg_2SO_4 , перхлораты $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$. Эти соли в водных растворах гидролизуются по катиону.

Катионы цинка и ртути — хорошие комплексообразователи, для цинка характерно координационное число 4, а для ртути — 4 и 6. Они образуют прочные аминокомплексы, причем комплексы цинка более устойчивы:



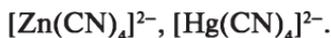
Особая устойчивость комплекса $[\text{HgI}_4]^{2-}$ дает возможность ртути растворяться в йодоводородной кислоте:



По этой же причине нерастворимый в воде HgS растворяется в избытке йодид-ионов:



Катионы цинка и ртути образуют устойчивые цианидные комплексы:



Биологическая роль цинка, ртути

Цинк — жизненно необходимый микроэлемент, входит в число 10 «металлов жизни». В организме взрослого человека содержится 1,8–3 г цинка. Он находится в костях, мышцах, крови, печени (депонируется), предстательной железе.

Цинк оказывает влияние на основные жизненные процессы: кроветворение, размножение, рост и развитие, обмен углеводов, жиров и белков, окислительно-восстановительные и энергетические процессы. Цинк входит в состав более 100 ферментов: карбоангидразы, карбоксипептидазы, щелочной фосфатазы и др., без которых невозможен гидролиз белков, полисахаридов, липидов, АТФ и т. д.

Цинк активирует биосинтез витаминов С и В, стимулирует фагоцитарную активность лейкоцитов.

Велико влияние цинка на углеводный обмен. Взаимодействие цинка с инсулином приводит к стабилизации молекулы инсулина, активации его гипогликемического действия, к угнетению процесса ферментативного разрушения инсулина в тканях.

Zn^{+2} может конкурировать с другими, имеющими такую же степень окисления, катионами (Fe^{+2} , Ca^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2}) в реакциях комплексообразования, поэтому в больших дозах соединения цинка токсичны.

Токсичность металлов II-V группы обусловлена также образованием устойчивых комплексов с биологически важными молекулами, содержащими SH-группы, что приводит к денатурации белков и ингибированию ферментов. Токсическая доза для человека составляет 600 мг/день. На промышленных предприятиях, где используются цинк и его соединения, возможны острые и хронические отравления (профессиональная вредность). Среднесуточная ПДК в воздухе рабочей зоны для оксида цинка составляет 0,05 мг/м³.

Ртуть. Биологическая роль ртути практически не изучена, но ртуть обнаружена во всех органах и тканях человека.

Есть сведения о положительном влиянии ее на фагоцитарную активность лейкоцитов и иммунологическую устойчивость организма. Ионы ртути попадают в организм человека с морской рыбой, морепродуктами и рисом, общим количеством до 0,2 мг/кг в сутки.

Негативная физиологическая активность ртути связана с образованием ее устойчивых комплексов с ферментами, что приводит к их ингибированию.

С точки зрения токсикологии наиболее важными являются метилртутные соединения, так как они могут образовываться в организме за счет метилирования биосубстратами поступивших соединений ртути. В отличие от неорганических солей ртути, они способны проникать в клеточные мембраны и накапливаться в жировой ткани.

Металлическая ртуть летуча при комнатной температуре. Попадая в ток крови, ртуть длительное время циркулирует в организме и депонируется в печени, почках, селезенке, мозге. Ртутное отравление приводит к поражению нервной системы, почек, печени, органов дыхания и кровообращения.

По санитарным нормам предельно допустимое содержание паров ртути в воздухе не должно превышать 0,0003 мг/м³.

Токсическое действие ионов ртути в организме может быть уменьшено за счет связывания ее в достаточно прочные соединения, которые могут быть выведены из организма в виде HgI₂, [HgI₄]²⁻, а также в соединениях с селеном. Для выведения ионов тяжелых металлов, в том числе ртути, из организма используют антидоты, например унитиол.

В медицине еще со времен Парацельса в фармакопее значатся глазные капли (0,25%-й раствор ZnSO₄), с давних времен в качестве присыпки применяется **стеарат цинка**.

Гептагидрат сульфата цинка ZnSO₄ · 7H₂O — антисептическое средство, применяется в глазной практике, при лечении ЛОР-заболеваний, в урологии и гинекологии.

Оксид цинка ZnO применяется наружно в виде присыпок, паст, мазей. Входит в состав готовых лекарственных средств «Гальманин», «Мазь цинковая», свечей «Анестезол» и «Неоанузол».

Цинк-инсулин — препарат для лечения сахарного диабета.

Хлорид цинка $ZnCl_2$ используется в качестве прижигающего средства в стоматологии.

В последние годы соединения цинка (глюконат, аспарагинат, пиколинат и др.) широко стали применяться в дерматологии, при лечении иммунодефицитных состояний.

В диагностических целях применяют **радиоизотопы цинка**.

Ртуть(II) оксид HgO — применяют в глазной практике в виде 2%-й мази.

Ртуть(II) хлорид (сулема) $HgCl_2$ — применяется в качестве дезинфицирующего средства в растворах (1:1000–2:1000) для дезинфекции белья, одежды, обмывания стен, предметов ухода и дезинфекции кожи. Разрушает белки микроорганизмов.

Ртуть(II) амидохлорид NH_2HgCl — применяется наружно в виде 5–10%-й мази (белая ртутная мазь) как антисептическое и противовоспалительное средство при заболеваниях кожи.

Ртуть(II) оксидцианид $Hg(CN)_2HgO$ — применяется как дезинфицирующее средство для промываний (1:5000–1:10 000) при гонорее, конъюнктивитах. Ядовит.

Ртуть(I) хлорид (каломель) Hg_2Cl_2 — нерастворимый в воде беловатый порошок. Сильный антисептик.

Металлическая ртуть Hg используется в некоторых измерительных приборах, в том числе медицинского назначения (термометры, высокоточные манометры и др.), как уникальный жидкий проводник незаменима в различных областях электротехники.

Вопросы и задания

1. С помощью химических реакций докажите амфотерный характер оксида и гидроксида цинка.
2. Напишите уравнения реакции гидролиза $HgCl_2$. Как можно:
 - а) усилить гидролиз;
 - б) подавить гидролиз этой соли?
3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
 - а) $HgSO_4 \rightarrow HgO \rightarrow HgCl_2 \rightarrow Hg \rightarrow Hg(NO_3)_2 \rightarrow HgCl_2$;

- б) $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{ZnCl}_2$.
4. Сколько мл 24%-го раствора азотной кислоты ($\rho = 1,14 \text{ г/мл}$) потребуется для полного растворения 5 г металлической ртути? Какой объем газа выделится при этом (н. у.)? *Ответ:* 15,3 мл раствора HNO_3 ; 371 мл газа.
5. При прокаливании 1,6 г смеси оксида цинка ZnO и карбоната цинка ZnCO_3 получено 1,25 г оксида цинка. Какова масса каждого из компонентов исходной смеси? *Ответ:* 0,99 г ZnCO_3 ; 0,61 г ZnO .

Тема 2.3.3. Побочная подгруппа VI группы ПСЭ

После изучения темы 2.3.3 студенты должны

знать: состав, строение, свойства и способы получения важнейших соединений элементов VI-B группы, реакции, характеризующие зависимость кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств оксидов и гидроксидов хрома от степени окисления, получение и свойства комплексных соединений хрома, биологическую роль хрома, применение его соединений;

уметь: составлять уравнения реакций, описывающих способы получения и химические свойства хрома, а также свойства его соединений.

§ 55. Общая характеристика элементов VI группы побочной подгруппы периодической системы Д. И. Менделеева. Характеристика хрома, получение, свойства. Соединения хрома

В побочную подгруппу VI группы входят хром Cr, молибден Mo, вольфрам W. Они образуют подгруппу хрома.

Хром в земной коре более распространен (кларк 0,0083%), чем молибден и вольфрам. Металлы VI-B группы образуют

собственные минералы. Самыми распространенными минералами хрома являются хромистый железняк (хромит) $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ и крокоит PbCrO_4 , молибденит MoS , вольфрамит (смесь FeWO_4 и MnWO_4)

Ниже приведены некоторые характеристики элементов (табл. 79).

Таблица 79

Физико-химические характеристики элементов VI-V группы

Характеристики	Cr	Mo	W
Температура плавления, °C	1890	2620	3420
Температура кипения, °C	2680	4600	5920
Плотность, г/см ³	7,19	10,2	19,3
Строение внешнего электронного слоя	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$5d^4 6s^2$
Энергия ионизации, эВ	6,77	7,10	7,98
Сродство атома к электрону, эВ	0,98	1,18	0,5
Относительная электроотрицательность (ОЭО)	1,29	1,38	1,42
Радиус атома, нм	0,127	0,139	0,140
Радиус иона Э^+ , нм	0,035	0,065	0,065
Степень окисления	+2, +3, +6	+6	+6
Координационное число	4, 6	4, 6	4, 6
Содержание в организме человека, %	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-5}$	–
Содержание в земной коре, %	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$

Элементы VI-V группы располагаются вблизи середины d -рядов. Конфигурация d^5 стабильна, поэтому у атомов первых двух элементов подгруппы — хрома и молибдена — наблюдается проскок одного электрона с ns на $(n-1)d$ -подуровень. У вольфрама валентной электронной конфигурации предшествует завершенная $4f^{14}$ -оболочка, поэтому $6s$ -электроны вольфрама проникают под двойной экран $5d$ - и $4f$ -электронов, что обуславливает его высокий ионизационный потенциал. Все три элемента имеют 6 валентных электронов, способных участвовать в образовании химической связи.

В соединениях с кислородом атом хрома проявляет степени окисления +2, +3 и +6; атомы молибдена — +4,

+5, +6; атомы вольфрама — +4, +6. Таким образом, в ряду Cr — Mo — W наблюдается повышение стабильности соединений элементов в высших степенях окисления, поэтому окислительная способность соединений, содержащих Me⁺⁶, уменьшается.

Хром, молибден и вольфрам — серовато-белые, блестящие, твердые, тугоплавкие металлы.

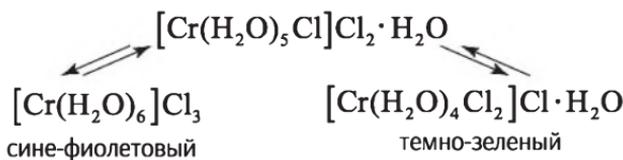
Все три элемента близки по химическим свойствам и очень устойчивы при обычных температурах. При нагревании реагируют с кислородом, галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом. Со многими тяжелыми металлами они образуют сплавы, имеющие широкое применение и обладающие ценными свойствами: твердостью, тугоплавкостью, коррозионной устойчивостью.

В электрохимическом ряду напряжений металлы стоят левее водорода, но отношение к кислотам у них разное. Хром растворяется в разбавленных серной и соляной кислотах, но не растворяется в азотной кислоте и «царской водке». Вольфрам растворяется только в «царской водке».

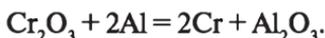
Расплавленные щелочи растворяют молибден и вольфрам, хром не взаимодействует с расплавленными щелочами.

Хром и его аналоги обладают высокой комплексообразующей способностью. Cr⁺² образует кристаллогидраты CrSO₄·7H₂O, которые представляют собой сверхкомплексные соединения: [Cr(H₂O)₆]SO₄·H₂O.

Твердый шестиводный кристаллогидрат CrCl₃·6H₂O в зависимости от ориентации воды и хлорид-ионов имеет различные изомерные формы:



Относительно чистый хром получают методом алюминиотермии:



Чистый хром получают электролизом водных растворов солей хрома:



Хром на воздухе покрывается прочной оксидной пленкой, поэтому при обычных условиях он очень инертен. При нагревании его активность резко возрастает. Химические свойства хрома представлены в табл. 80.

Таблица 80

Химические свойства хрома

Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
Неметаллы	$4\text{Cr} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ $2\text{Cr} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{CrCl}_3$ $\text{Cr} + \text{S} \xrightarrow{t^\circ} \text{CrS}$ $2\text{Cr} + \text{N}_2 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{CrN}$	При нагревании взаимодействует практически со всеми неметаллами
Вода	$2\text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$	Пары воды — окислитель
Кислоты-неокислители	$\text{Cr} + 2\text{HCl} = \text{CrCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ $\text{Cr} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CrSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$ $4\text{Cr} + 12\text{HCl} + 3\text{O}_2 = 4\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	Отсутствие кислорода В присутствии кислорода
Кислоты-окислители	$\text{Cr} + 4\text{HNO}_{3(\text{разб.})} = \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O};$ $2\text{Cr} + 6\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr} + 6\text{HNO}_{3(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ} \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$	Конц. H_2SO_4 , HNO_3 на холоду пассивируют металл, взаимодействие только при нагревании
Соли	$\text{Cr} + \text{CuSO}_4 = \text{CrSO}_4 + \text{Cu}$ $\text{Cr} + 2\text{CrCl}_3 \xrightarrow{t^\circ} 3\text{CrCl}_2$	Хром вытесняет менее активные металлы из растворов их солей

Вопросы и задания

1. Дайте физико-химическую характеристику элементов VI-V групп ПСЭ. Что представляют собой металлы этой группы?
2. Объясните, в чем заключается особенность строения атома хрома. Составьте электронные и электронно-графиче-

ские формулы атома хрома с разной степенью окисления:
 Cr^0 , Cr^{+2} , Cr^{+3} , Cr^{+6} .

3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
 а) $\text{Cr}^0 \rightarrow \text{Cr}^{+3}$; б) $\text{Cr}^0 \rightarrow \text{Cr}^{+2}$.
4. Напишите уравнения реакция взаимодействия хрома с кислотами. Укажите условия их протекания.

§ 56. Соединения хрома. Оксиды, гидроксиды. Соли. Биологическая роль хрома

Хром образует оксиды и гидроксиды, в которых он проявляет степени окисления +2, +3, +6. С возрастанием степени окисления характер оксидов меняется с основного до кислотного. В табл. 81 представлены соединения хрома, соответствующие различным степеням окисления.

Таблица 81

Соединения хрома	Cr^{+2}	Cr^{+3}		Cr^{+6}
Оксиды	CrO основный	Cr_2O_3 амфотерный		CrO_3 кислотный
Гидроксиды	$\text{Cr}(\text{OH})_2$ слабое основание	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{HCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ амфотерный гидроксид		$2\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ сильные кислоты
Соли	CrCl_2 , CrSO_4	CrCl_3 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	NaCrO_2 $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{OH})_6]$	K_2CrO_4 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Окислительно-восстановительные свойства	Сильные восстановители	Восстановители и окислители		Сильные окислители

Оксиды хрома

CrO — кристаллы черного цвета, нерастворимые в воде.

CrO — основной оксид, поэтому легко растворяется в кислотах:

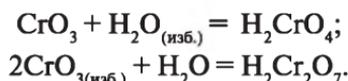


Cr_2O_3 — порошкообразное вещество зеленого цвета, нерастворимое в воде.

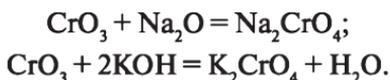
Cr_2O_3 — амфотерный оксид, взаимодействует с кислотами и щелочами:



CrO_3 — кислотный оксид, кристаллическое вещество красного цвета, растворимое в воде, при этом образуются хромовые кислоты:

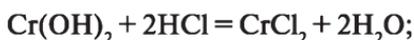


При взаимодействии с основными оксидами и щелочами образуются соли хромовой кислоты — хроматы:

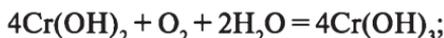


Гидроксиды хрома

Основной гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$ — вещество желтого цвета, вступает во взаимодействие с разбавленными кислотами:



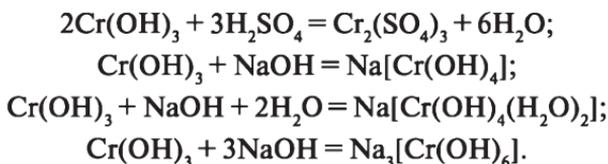
легко окисляется кислородом воздуха:



при нагревании разлагается:



Амфотерный гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ растворяется в кислотах и щелочах с образованием солей. При взаимодействии со щелочами может образовывать комплексные соединения различного состава в зависимости от концентрации щелочи:

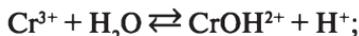


Гидроксокомплексы хрома(III) устойчивы только в водном растворе, содержащем избыток щелочи.

При сплавлении $\text{Cr}(\text{OH})_3$, как и Cr_2O_3 , с оксидами щелочных металлов, щелочами и карбонатами щелочных металлов образуются зеленые метахромиты:



Соли хрома(II) и (III), аналогично солям железа(II) и (III), подвергаются гидролизу:

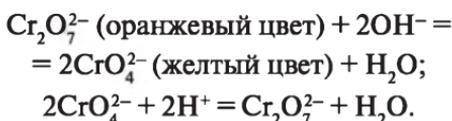


соли хрома(III), образованные слабыми кислотами, подвергаются необратимому гидролизу:



Кислотные гидроксиды H_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — неустойчивые соединения, существуют только в водных растворах, образуют соли хроматы и дихроматы соответственно, по первой ступени обе кислоты диссоциируют как сильные электролиты.

Хроматы существуют в щелочной среде, дихроматы — в кислой:



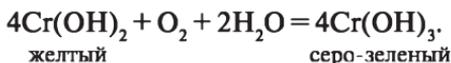
Окислительно-восстановительные свойства соединений хрома

Соединения хрома(II) — восстановители.

Оксид хрома(II) диспропорционирует при небольшом нагревании:



гидроксид хрома(II) легко окисляется кислородом воздуха:

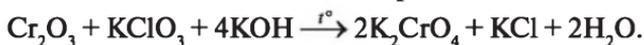


Соли Cr(II) — сильные восстановители, в растворах так же легко, как и $\text{Cr}(\text{OH})_2$, окисляются кислородом воздуха:

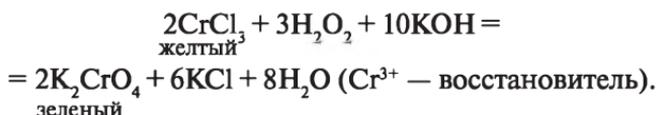


Соединения хрома(III) проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

Cr_2O_3 проявляет восстановительные свойства при сплавлении с окислителями в щелочной среде:



Соли хрома(III) обладают окислительно-восстановительной двойственностью:



Эта реакция является качественной на катион Cr^{3+} . Специфичность реакции придает дальнейший перевод хромат-иона на оксид-дипероксид хрома ярко-синего цвета в кислой среде:



Оксид-дипероксид хрома быстро разрушается в водном растворе, поэтому его экстрагируют в амиловый спирт, образующий верхний слой ярко-синего цвета, который не смешивается с водой.

Соединения хрома(VI) — сильные окислители.

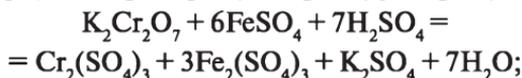
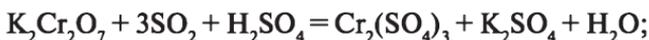
CrO_3 — сильный окислитель:



(реакция используется для обнаружения спирта в выдыхаемом воздухе в присутствии H_2SO_4 — экспресс-метод экспертизы алкогольного опьянения).

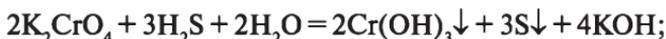
Соли хромовых кислот — хроматы и дихроматы — также являются сильными окислителями.

Наибольшая окислительная активность дихроматов наблюдается в кислой среде:

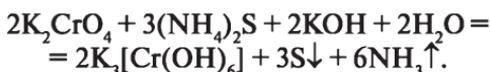




В нейтральной среде обычно образуется гидроксид хрома(III):



В щелочной среде хромат восстанавливается до гидроксохромата(III):



⚠ Хромовые кислоты и их соли очень ядовиты. Они поражают дыхательные пути, кожу, вызывают воспаление глаз, поэтому при работе с ними следует соблюдать осторожность.

Биологическая роль хрома

Хром является условно эссенциальным элементом. В организме человека содержится около 6 мг хрома, а в сутки потребность человеческого организма в хrome составляет 50–200 мкг.

Биологическое действие хрома объясняется в основном его способностью образовывать комплексные соединения. Наибольшая комплексообразующая способность у Cr^{3+} .

Хром участвует в регуляции синтеза жиров и обмена углеводов, способствует превращению избыточного количества углеводов в жиры, участвует также в регуляции работы сердечной мышцы и функционировании кровеносных сосудов, в стабилизации структур нуклеиновых кислот, в тканевом дыхании, активизирует пероксидазу, влияет на содержание аскорбиновой кислоты, способствует насыщению трансферина сыворотки крови железом, оказывает влияние на иммунные свойства организма. Соединения хрома(VI) являются сильными канцерогенами, способными повреждать клеточные структуры, проникая через клеточные мембраны. Доказано, что хром(VI) проникает в эритроциты, а хром(III) прочно связывается с плазменными белками. Это требует особых мер предосторожности на производствах, связанных с применением хрома и его соединений (гальваника, красильные цехи текстильных производств, кожевенные заводы, химические

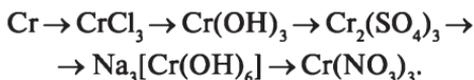
предприятия). Результатом хронического отравления соединениями хрома являются фиброз и рак легких. Смертельная доза от 1 до 8 г. Сточные воды этих производств должны подвергаться тщательной очистке, ПДК (предельно допустимая концентрация) хрома 0,1 мг/л.

В медицине отдельные изотопы хрома используют в радиоизотопной диагностике. Пиколинат, аспарагинат хрома применяют в качестве биологически активной добавки к пище, а также как компонент витаминно-минеральных комплексов.

В народном хозяйстве широко используются как металлургический хром, так и его соединения. Добавление хрома в сплавы увеличивает их твердость и устойчивость к коррозии. Соединения хрома широко используются в сталелитейной промышленности, при производстве стекла, резины, керамики, при крашении тканей и т. д.

Вопросы и задания

1. Как меняется характер оксидов и гидроксидов хрома с изменением степени окисления? Приведите примеры.
2. Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты, назовите вещества:
 - а) $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow$;
 - б) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow$;
 - в) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$;
 - г) $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$.
3. Какие вещества образуются при гидролизе сульфата и сульфида хрома(III)? Напишите уравнения реакций.
4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения, укажите условия их протекания:



Назовите вещества, классы.

5. Смесь хрома и железа массой 1,6 г полностью прореагировала с газом (н. у.), выделившимся при электроли-

зе 30,4 г 20%-го раствора хлорида меди(II). Определите массовые доли металлов в смеси. *Ответ:* 65,0% Cr; 35,0% Fe.

6. Какой объем 0,1М раствора $K_2Cr_2O_7$ потребуется для окисления 10 г KI в кислой среде?

Ответ: 100 мл.

Тема 2.3.4. Побочная подгруппа VII группы ПСЭ

После изучения темы 2.3.4 студенты должны

знать: состав, строение, свойства и способы получения важнейших соединений элементов VII-B группы, реакции, характеризующие зависимость кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств оксидов и гидроксидов марганца от степени окисления, биологическую роль марганца, применение калия перманганата в медицине;

уметь: составлять уравнения реакций, описывающих способы получения и химические свойства марганца, а также свойства его соединений.

§ 57. Общая характеристика элементов VII группы побочной подгруппы ПСЭ Д. И. Менделеева.

Характеристика марганца, распространение в природе, получение. Соединения марганца(II)

В VII-B группу входят марганец Mn, технеций Tc, рений Re.

Марганец — распространенный элемент в земной коре (кларк 0,1%). Основными природными минералами марганца являются *пирролюзит* MnO_2 , *родохрозит* $MnCO_3$, браунит Mn_2O_3 и гаусманит Mn_3O_4 . Сравнительно недавно открыт минерал рения *джезказгенит*. Существование технеция было

предсказано Д. И. Менделеевым в 1871 году. Технеций — первый элемент, полученный искусственным путем, что и отражается в его названии.

Ниже приведены некоторые характеристики элементов (табл. 82).

Таблица 82

Физико-химические характеристики *d*-элементов VII-B группы

Характеристики	Mn	Tc	Re
Температура плавления, °C	1245	2200	3190
Температура кипения, °C	2080	4600	5600
Плотность, г/см ³	7,29	11,49	21,03
Строение внешнего электронного слоя	3d ⁵ 4s ²	4d ⁵ 5s ²	5d ⁵ 6s ²
Энергия ионизации, эВ	7,44	7,28	7,88
Сродство атома к электрону, эВ	-0,97	1,00	0,15
Относительная электроотрицательность (ОЭО)	1,08	1,38	1,34
Радиус атома, нм	0,130	0,136	0,137
Радиус иона M ⁷⁺ , нм	0,046	0,056	0,056
Степень окисления	+2, +4, +6, +7	+7	+7
Координационное число	4, 6	4, 6, 7, 8	4, 6, 7, 8
Содержание в организме человека, %	1 · 10 ⁻⁵	—	—
Содержание в земной коре, %	9 · 10 ⁻²	следы	1 · 10 ⁻⁷

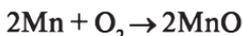
Mn, Tc, Re завершают первые пятерки вставных декад *d*-элементов. Их валентная электронная конфигурация $(n-1)d^5s^2$ свидетельствует об относительной стабильности степени окисления +2, т. к. наполовину заполненная *d*-оболочка отличается повышенной устойчивостью. Это положение особенно характерно для марганца в силу заметной энергетической неравноценности 4*s*- и 3*d*-состояний.

Для марганца характерны степени окисления +2, +4, +6 и +7, однако существуют и соединения марганца, в которых он проявляет степень окисления 0 (карбонилы). Для технеция и рения устойчива высшая степень окисления +7.

Увеличение устойчивости высших степеней окисления вызывает тенденцию элементов к образованию кислотных оксидов и кислот.

Марганец — серебристо-белый металл, похожий на железо, но более твердый и хрупкий. На воздухе он покрывается оксидной пленкой, предохраняющей его от дальнейшего окисления. Марганец относится к довольно активным металлам. В электрохимическом ряду напряжений он стоит между алюминием и цинком.

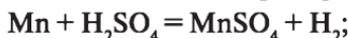
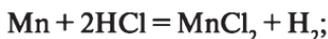
На воздухе марганец пассивируется из-за образования оксидной пленки, но в мелкораздробленном состоянии реагирует со многими неметаллами при нагревании (кроме хлора):



или MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 (состав оксидов зависит от температуры);



с кислотами-неокислителями и разбавленной азотной кислотой (без нагревания):



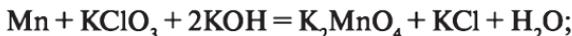
с серной и азотной концентрированными кислотами при нагревании:



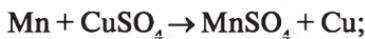
с водой при нагревании (при обычной температуре очень медленно):



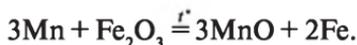
с щелочными расплавами окислителей:



с растворами солей:



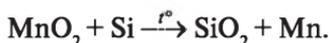
с оксидами металлов:



Основные способы получения чистого марганца — электролиз водного раствора сульфата марганца(II):



и восстановлением из его оксидов MnO_2 , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO кремнием:



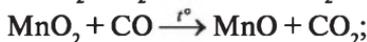
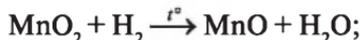
Марганец образует ряд оксидов и гидроксидов, в которых он проявляет степени окисления от +2 до +7, кислотные свойства которых зависят от степени окисления марганца; они представлены в табл. 83.

Таблица 83

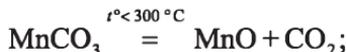
Оксиды и гидроксиды марганца

Степени окисления	Оксиды	Гидроксиды	Свойства
+ 2	MnO — бледно-зеленые кристаллы	$Mn(OH)_2$ — белый, не растворимый	Основные
+ 3	Mn_2O_3 — кристаллы от коричневого до черного цвета	$Mn(OH)_3$ — очень неустойчив, диспропорционирует	Амфотерные
+ 4	MnO_2 — черные кристаллы	$MnO(OH)_2$ — темно-бурый, нерастворимый	Амфотерные
+ 6	MnO_3 в свободном виде не получен	H_2MnO_4 в свободном виде не получена	Кислотные
+ 7	Mn_2O_7 — темно-зеленая маслянистая жидкость	$HMnO_4$ — устойчива только в растворе, фиолетового цвета	Кислотные

Оксид марганца(II) MnO получают восстановлением водородом, CO других оксидов:



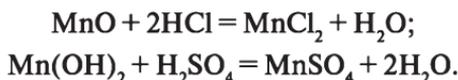
разложением термически неустойчивых соединений в инертной среде:



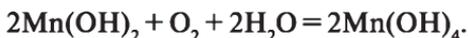
В воде оксид нерастворим, поэтому гидроксид марганца(II) получают, действуя щелочами на растворимые соли марганца(II):



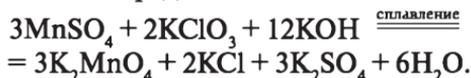
Основные свойства оксида и гидроксида марганца(II) проявляются в реакциях с кислотами:



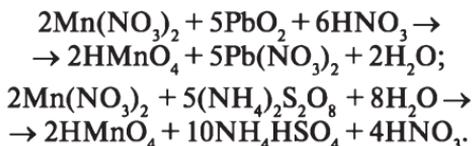
Восстановительные свойства у соединений марганца(II) преобладают. Так, например, при стоянии на воздухе $\text{Mn}(\text{OH})_2$ быстро темнеет, а затем буреет, окисляясь до гидроксида марганца(IV):



В сильнощелочной среде соединения $\text{Mn}(\text{II})$ окисляются до устойчивых в этой среде манганатов:

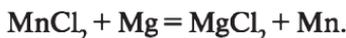


Сильные окислители в кислой среде переводят соединения марганца(II) в перманганаты:



Эти реакции используются как *качественные на соединения марганца(II)*.

Окислительные свойства соединения марганца(II) проявляют с сильными восстановителями:



Большинство солей марганца(II) растворимы в воде, их растворы имеют слабо-розовую окраску.

Вопросы и задания

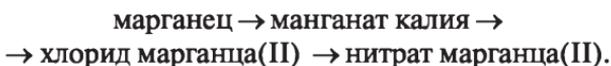
1. Составьте электронные и электронно-графические формулы атомов марганца с разной степенью окисления: Mn^0 , Mn^{+4} , Mn^{+7} .
2. Сопоставьте электронные структуры атомов марганца и хлора. В чем проявляется сходство и различие свойств этих элементов в различных степенях окисления?

3. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса:



Укажите процессы окисления, восстановления, окислитель, восстановитель.

4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



5. Свежеприготовленный гидроксид марганца(II) массой 20,03 г оставили на воздухе. Через некоторое время масса осадка увеличилась на 7,14 г. Сколько процентов гидроксида марганца(II) прореагировало? *Ответ:* 93,33%.

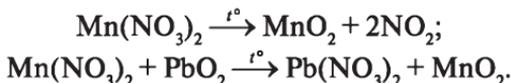
§ 58. Соединения марганца(IV).

Соединения марганца(VI). Соединения марганца(VII).

Биологическая роль марганца

Соединения марганца(IV)

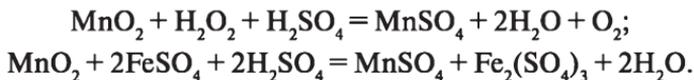
Диоксид марганца(IV) MnO_2 получают либо термическим разложением солей, либо в результате ОВР:



Оксид и гидроксид марганца(IV) проявляют амфотерные свойства. Однако и кислотные, и основные свойства выражены слабо. Например, при взаимодействии с кислотами MnO_2 проявляет окислительные свойства, восстанавливается до Mn^{2+} :



Оксид марганца(IV) обладает выраженными окислительными свойствами:

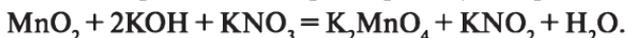
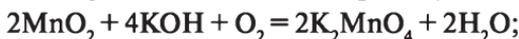


Кислотные свойства проявляются при сплавлении со щелочами или оксидами активных металлов:





При действии сильных окислителей в щелочной среде MnO_2 окисляется до устойчивых в этой среде манганатов:



При действии сильных окислителей в кислой среде MnO_2 окисляется до устойчивых в этой среде перманганатов:

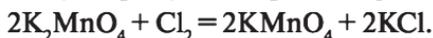


Соединения марганца(VI)

Соединения марганца(VI) немногочисленны, наиболее устойчивы соли марганцовистой кислоты — манганаты K_2MnO_4 и др. В твердом состоянии — это темно-зеленые кристаллические вещества. Наиболее устойчивы эти вещества в щелочных растворах. В водном растворе K_2MnO_4 медленно разлагается, при подкислении разложение идет быстрее:



Манганаты проявляют окислительные свойства, наиболее выраженные в кислой среде: $\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. При взаимодействии с сильными окислителями они проявляют восстановительные свойства, окисляясь до Mn^{7+} :



Соединения марганца(VII)

Соединения марганца(VII) являются сильными окислителями.

Оксид марганца(VII) Mn_2O_7 — зеленовато-черная маслянистая жидкость, при слабом нагревании разлагается:



Mn_2O_7 — кислотный оксид, при взаимодействии с водой образует марганцевую кислоту HMnO_4 , которая устойчива

только в разбавленных растворах (до 20%). HMnO_4 — одна из самых сильных кислот.

Mn_2O_7 — очень сильный окислитель, при соприкосновении с ним органические вещества воспламеняются.

Среди соединений марганца(VII) наибольшее практическое значение имеет перманганат калия KMnO_4 . Он является очень сильным окислителем. Наиболее сильно окислительные свойства KMnO_4 проявляются в кислой среде, наименее — в щелочной. Степень восстановления перманганата калия зависит от среды, в которой происходит окислительно-восстановительная реакция (табл. 84).

Таблица 84

Химические свойства соединений марганца(VII)

Реагенты, условия	Уравнения реакций	Примечания
Нагревание	$2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 \downarrow + \text{O}_2 \uparrow$	Перманганаты разлагаются при нагревании
Восстановители	$10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 10\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ $10\text{KI} + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{I}_2 + 2\text{MnSO}_4 + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$	<p>В зависимости от характера среды KMnO_4 проявляет различную окислительную способность. В кислой среде KMnO_4 проявляет максимальные окислительные свойства. Он обесцвечивается, восстанавливаясь до Mn^{+2}:</p> $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}) = +1,51 \text{ В}$
	$3\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH}$ $3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KMnO}_4 = 3\text{O}_2 \uparrow + 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	<p>В нейтральной среде перманганат-анион восстанавливается до MnO_2, представляющего собой осадок бурого цвета:</p> $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = +0,6 \text{ В}$
	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{KOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{KOH} = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	<p>В щелочной среде перманганат-анион восстанавливается до манганат-аниона</p> $\text{MnO}_4^- + 1\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ $\varphi^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) = +0,56 \text{ В}$

Биологическая роль марганца

Марганец является эссенциальным элементом для человека и животных, его незначительные количества имеются во всех растительных и животных организмах. Его нет только в белке куриного яйца и очень мало — в молоке. В организме человека содержится около 12 мг марганца, 43% этого количества находится в костях, остальное в мягких тканях.

Марганец является хорошим комплексообразователем с кислород- и азотсодержащими лигандами, координационное число равно 6. Активно участвует в процессе биохимического окисления за счет изменения степени окисления. Доказано участие марганца в важных физиологических процессах: кроветворении, формировании костной ткани, размножении, росте, белковом, углеводном и жировом обменах, тканевом дыхании; он повышает защитные функции организма, стабилизирует структуру нуклеиновых кислот, участвует в синтезе РНК, влияет на синтез витаминов С и В₁. Свое влияние на эти функции марганец осуществляет за счет образования связей с ферментами, гормонами и витаминами.

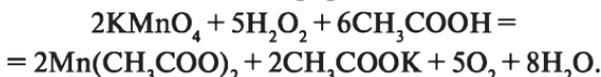
Токсическая доза для человека — 40 мг/день. Среднесуточная ПДК в расчете на марганец для воздуха 0,01 мг/м³.

В медицине в качестве антисептического средства широко применяют **перманганат калия (KMnO₄)** в виде водных растворов для полосканий, спринцеваний, смазывания язвенных и ожоговых поверхностей, промывания мочевого пузыря и мочевыводящих путей. Массовая доля KMnO₄ в применяемых водных растворах равна от 0,01 до 5%. В качестве кровоостанавливающего средства применяют 5%-й раствор KMnO₄.

Образующаяся при обработке ран плотная пленка оксида марганца(IV) предохраняет раневую поверхность от инфицирования.

Как окислитель KMnO₄ используется для промывания желудка при пищевых токсикоинфекциях, отравлениях растениями, содержащими атропин, органическими растворителями.

Для лечения же острых отравлений перманганатом калия используются 3%-й раствор H_2O_2 в уксуснокислой среде:



При лечении малокровия используют **сульфат MnSO_4** и **хлорид марганца(II) MnCl_2** . Радиоактивные изотопы марганца применяют в исследовательских целях.

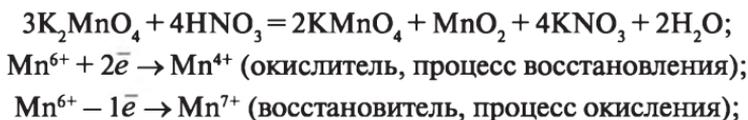
Мини-тренажер

✓ 1. Напишите уравнения реакций, в которых манганат калия проявляет:

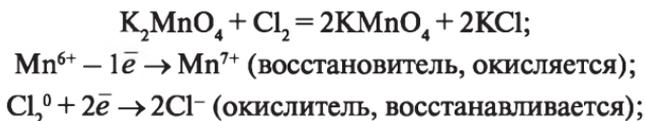
- а) одновременно и окислительные, и восстановительные свойства;
- б) только восстановительные свойства;
- в) только окислительные свойства.

Решение.

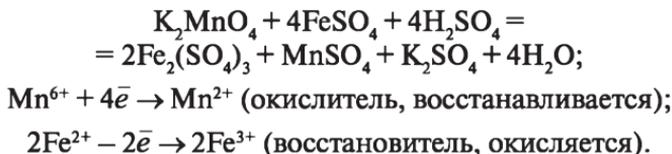
а) манганаты диспропорционируют (проявляют одновременно и окислительные свойства, и восстановительные):



б) манганаты являются восстановителями по отношению к хлору:



в) манганаты являются окислителями по отношению к S, H_2S , SO_2 , солям железа(II):

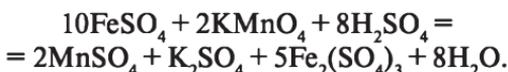


✓ 2. К раствору, содержащему 3,16 г перманганата калия, прибавили раствор, содержащий 22,8 г сульфата железа(II) и

19,6 г серной кислоты. Определите количественный состав образовавшегося раствора.

Решение.

1. Запишем уравнение реакции:



2. Рассчитаем исходные количество веществ KMnO_4 , FeSO_4 и H_2SO_4 :

$$n(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{M(\text{KMnO}_4)};$$

$$n(\text{KMnO}_4) = \frac{3,16 \text{ г}}{158 \text{ г/моль}} = 0,02 \text{ моль};$$

$$n(\text{FeSO}_4) = \frac{m(\text{FeSO}_4)}{M(\text{FeSO}_4)}; \quad n(\text{FeSO}_4) = \frac{22,8 \text{ г}}{152 \text{ г/моль}} = 0,15 \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}; \quad n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{19,6 \text{ г}}{98 \text{ г/моль}} = 0,2 \text{ моль}.$$

3. Определим избыток и недостаток исходных веществ: $n(\text{FeSO}_4) : n(\text{KMnO}_4) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 : 2 : 8 = 5 : 1 : 4$ — по уравнению реакции, а по условию $n(\text{FeSO}_4) : n(\text{KMnO}_4) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,15 : 0,02 : 0,2 = 7,5 : 1 : 10$, следовательно в недостатке KMnO_4 (т. е. прореагирует полностью), а в избытке FeSO_4 и H_2SO_4 .

4. Рассчитаем количество вещества MnSO_4 , K_2SO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:

$$n(\text{MnSO}_4) = n(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ моль};$$

$$n(\text{K}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} n(\text{MnSO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 0,02 \text{ моль} = 0,01 \text{ моль};$$

$$n(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{n(\text{KMnO}_4) \cdot 5}{2} = \frac{0,02 \text{ моль} \cdot 5}{2} = 0,05 \text{ моль}$$

5. Определим количество вещества FeSO_4 , вступившего в реакцию, и количество вещества FeSO_4 , оставшегося после реакции:

$$n_{\text{прор.}}(\text{FeSO}_4) = \frac{n(\text{KMnO}_4) \cdot 10}{2} = \frac{0,02 \text{ моль} \cdot 10}{2} = 0,10 \text{ моль};$$

$$n_{\text{ост.}}(\text{FeSO}_4) = n_{\text{иск.}}(\text{FeSO}_4) - n_{\text{прор.}}(\text{FeSO}_4) = \\ = 0,15 \text{ моль} - 0,10 \text{ моль} = 0,05 \text{ моль.}$$

6. Определим количество вещества H_2SO_4 , вступившего в реакцию, и количество вещества H_2SO_4 , оставшегося после реакции:

$$n_{\text{прор.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{KMnO}_4) \cdot 8}{2} = \frac{0,02 \text{ моль} \cdot 8}{2} = 0,08 \text{ моль};$$

$$n_{\text{ост.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = n_{\text{иск.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) - n_{\text{прор.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \\ = 0,2 \text{ моль} - 0,08 \text{ моль} = 0,12 \text{ моль.}$$

Ответ: $n(\text{MnSO}_4) = 0,02$ моль; $n(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,01$ моль;
 $n(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,05$ моль; $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,12$ моль.

Вопросы и задания

1. Приведите уравнения реакций, в которых диоксид марганца MnO_2 выступает:

- а) как окислитель;
- б) как восстановитель.

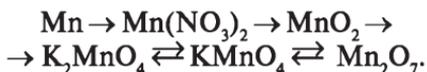
С чем связаны его двойственные окислительно-восстановительные свойства?

2. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующим превращениям:

- а) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$;
- б) $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^-$;
- в) $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$.

3. Объясните, как зависят окислительно-восстановительные свойства соединений марганца от степени его окисления. Расположите соединения K_2MnO_4 , MnO_2 , MnCl_2 , Mn_2O_3 , Mn , KMnO_4 в порядке увеличения окислительных свойств. Напишите уравнения реакций, описывающие взаимодействие между перманганатом калия и сероводородом в кислой, щелочной и нейтральной средах.

4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



5. Для смачивания обожженной кожи используется раствор перманганата калия с массовой долей 4%. Какой объем воды необходимо добавить к 100 г раствора перманганата калия с массовой долей 25%, чтобы получить раствор необходимой концентрации? *Ответ:* 525 мл.
6. Рассчитайте объем газа, который выделится (н. у.) при проведении реакции между перманганатом калия и пероксидом водорода в сернокислой среде, если израсходовано 25 мл 0,1 М раствора окислителя. *Ответ:* 0,14 л.

Тема 2.3.5. Побочная подгруппа VIII группы ПСЭ

После изучения темы 2.3.5 студенты должны

знать: состав, строение, свойства и способы получения важнейших соединений элементов VIII-B группы, реакции, характеризующие свойства оксидов и гидроксидов железа, обусловленные различиями в степени окисления, получение и свойства комплексных соединений, качественные реакции ионов железа Fe^{2+} и Fe^{3+} , их биологическую роль, применение в медицине соединений железа;

уметь: составлять уравнения реакций, описывающих способы получения и химические свойства железа и его соединений, решать расчетные задачи с участием соединений железа.

§ 59. Общая характеристика элементов VIII группы побочной подгруппы ПСЭ Д. И. Менделеева. Характеристика железа, распространение в природе, получение, свойства

В VIII-B группу периодической системы Д. И. Менделеева входят 9 *d*-элементов, которые составляют три подгруппы:
– подгруппу железа (железо Fe, рутений Ru, осмий Os);

- подгруппу кобальта (кобальт Co, родий Rh, иридий Ir);
- подгруппу никеля (никель Ni, палладий Pd, платина Pt).

По распространенности в природе железо занимает четвертое место среди элементов (после кислорода, кремния и алюминия) и второе — среди металлов (кларк 4,6%).

Железо очень редко встречается в самородном виде. Оно входит в состав многочисленных минералов, образующих скопления железных руд. Основные формы рудоносных минералов — оксиды и сульфиды: красные железняки (гематит) Fe_2O_3 , магнитные железняки (магнетит) Fe_3O_4 , бурые железняки (лимонит) $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, железный колчедан или пирит FeS_2 , сидерит $FeCO_3$.

Ниже приведены некоторые характеристики элементов (табл. 85).

Таблица 85

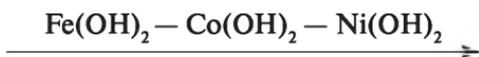
Физико-химические характеристики *d*-элементов VIII-V группы (подгруппа железа)

Характеристики	Fe	Co	Ni
Температура плавления, °C	1539	1492	1455
Температура кипения, °C	3200	2960	2900
Плотность, г/см ³	7,87	8,83	8,90
Строение внешнего электронного слоя	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$
Энергия ионизации, эВ	7,89	7,87	7,63
Сродство атома к электрону, эВ	0,58	0,94	1,10
Относительная электроотрицательность (ОЭО)	1,42	1,47	1,46
Радиус атома, нм	0,126	0,125	0,124
Радиус иона Ξ^{2+} , нм	0,080	0,078	0,071
Степень окисления	+2, +3, +6	+2, +3, +4	+2, +4
Координационное число	4, 6	4, 6	4, 6
Содержание в организме человека, %	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Содержание в земной коре, %	5,1	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$

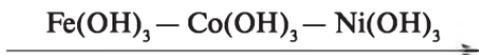
По мере заполнения электронами $(n-1)d$ -подуровня происходит его стабилизация. Это приводит к уменьшению устойчивости высоких степеней окисления: для железа наиболее характерны степени окисления +2 и +3, менее ха-

рактерна степень окисления +6. Степень окисления +3 для кобальта и никеля менее характерна, чем для железа. Если кобальт может иметь степень окисления +3 и +2, то никель — практически только +2.

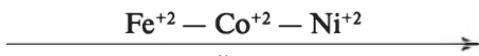
Соединения, содержащие Fe, Co и Ni в одинаковых степенях окисления, очень похожи по структуре и термодинамическим характеристикам. Особенно большое сходство имеют Co и Ni. Но при общем сходстве свойств рассматриваемых элементов и их соединений имеется определенная закономерность в их изменении от Fe к Ni. Так, химическая активность металлов снижается от железа к никелю. В рядах:



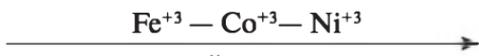
Основные свойства уменьшаются



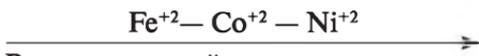
Амфотерные свойства уменьшаются



Восстановительные свойства уменьшаются, так как возрастает устойчивость степени окисления +2



Окислительные свойства возрастают, так как уменьшается устойчивость степени окисления +3

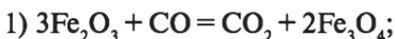


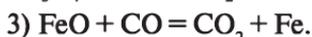
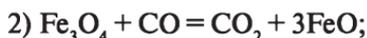
Возрастает устойчивость комплексов

В водных растворах ионы Fe^{+2} , Co^{+2} и Ni^{+2} образуют октаэдрические комплексные и сверхкомплексные соединения, например: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (светло-зеленый), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (розовый), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ (красно-фиолетовый), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ярко-зеленый).

Получение железа

Железо получают преимущественно восстановлением оксидных руд в доменных печах коксом (углеродом). Восстановление происходит постепенно, в три этапа:





В результате доменного процесса образуется чугун, содержащий до 5% углерода.

В зависимости от содержания углерода в железе различают:

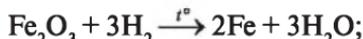
- *чугун* (содержание углерода до 4,5%; кремния — 0,5–2%; марганца — 1–3%; серы — 0,005–0,08%; фосфора — 0,02–2,5%). Серый чугун содержит углерод в виде графита, а белый — в виде цементита Fe_3C . Белый чугун идет на переработку в сталь;

- *сталь*, содержит до 2,06% углерода (твердая сталь — 0,3–2,06%; мягкая сталь — до 0,3%; легированная сталь содержит легирующие добавки Cr, Ni, Mn, Mo, V и др.).

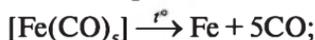
Чугун получают в доменных печах, стали — в конверторах и электропечах.

Особо чистое железо получают:

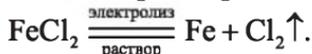
1) восстанавливая его водородом из оксида при 700 °С:



2) разложением пентакарбонила железа при 150 °С:



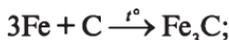
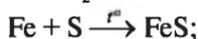
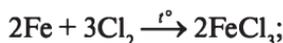
3) электролизом водных растворов солей железа(II):

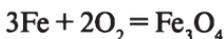


Железо — серебристо-белый металл, не отличается высокой тепло- и электропроводностью, но очень пластичен, легко намагничивается и размагничивается.

В химическом отношении железо является металлом средней активности:

а) при нагревании (в особенности в мелкораздробленном состоянии) взаимодействует с неметаллами. Сильными окислителями окисляется до Fe^{3+} , менее сильными — до Fe^{2+} :

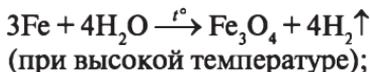




(образуется смешанный оксид $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) — в сухом воздухе;

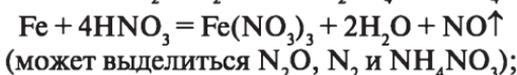
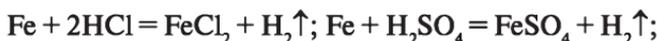
б) взаимодействие со сложными веществами:

— с водой:



(на воздухе в присутствии влаги — ржавление);

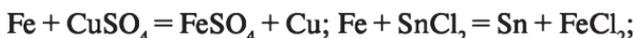
— с кислотами: 1) разбавленными:



2) концентрированными H_2SO_4 и HNO_3 только при нагревании:

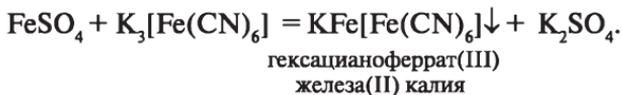


— с солями, вытесняет менее активные металлы:



Качественные реакции на катионы Fe^{2+} и Fe^{3+}

Для качественного обнаружения иона Fe^{2+} применяют раствор **гексацианоферрата(III) калия** $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (так называемая красная кровяная соль). В присутствии ионов Fe^{2+} образуется темно-синий осадок «турнбулевой сини». Он нерастворим в кислотах, но разлагается щелочами с образованием осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Поэтому реакция проводится в кислой среде:



Для качественного обнаружения иона Fe^{3+} используют **гексацианоферрат(II) калия** $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (желтая кровяная соль). При их взаимодействии образуется темно-синий осадок «берлинской лазури». Осадок нерастворим в кислотах,

но растворяется в щелочах и избытке реагента. Реакцию проводят в кислой среде:



Также *реактивом* на Fe^{3+} является **тиоцианат**-ион, называемый также роданид-ионом CNS^- . При их взаимодействии образуется кроваво-красное окрашивание раствора, обусловленное образованием комплексного соединения:



Реакция обратима, поэтому следует брать избыток реагента.

Мини-тренажер

☑ Имеется смесь порошков Fe, S и Ag. Основываясь на различии в физических свойствах, разделите смесь на индивидуальные компоненты.

Решение.

1. Заливаем смесь водой, железо и серебро останутся на дне стакана, а сера всплывет.
2. Сливаем воду с серой через фильтр, сера остается на фильтре.
3. Железо обладает магнитными свойствами, а серебро нет, поэтому с помощью магнита отделяем железо.

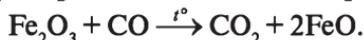
Вопросы и задания

1. Напишите электронную и электронно-графическую формулу следующих частиц: Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+} . В какой частице большее число неспаренных электронов?
2. С какими из перечисленных веществ будет реагировать железо: O_2 , Cl_2 , S, NaOH, HCl, H_2SO_4 (разб.), HNO_3 (разб.), HNO_3 (конц.), K_2SO_4 , CuBr_2 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$? Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия проведения реакций.

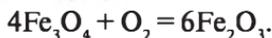
3. Сколько атомов железа содержится в гемоглобине крови среднего человека, если масса этих атомов равна 3 г?
Ответ: $3,23 \cdot 10^{22}$ атомов Fe.
4. На завод в железной цистерне была доставлена серная кислота. После выгрузки кислоты опорожненная цистерна была оставлена для ремонта. Ночью прошел дождь. Утром, когда электросварщик начал ремонт, произошел взрыв. Объясните причину взрыва.
5. Сколько кг железа можно восстановить алюминием из оксида железа(III) массой 3 кг с массовой долей примесей 10%? *Ответ:* 1,89 кг.
6. Железо массой 4,2 г сплавляли с серой массой 1,6 г. Какой объем газа (н. у.) выделится при обработке полученной смеси избытком раствора соляной кислоты?
Ответ: 1,68 л.
7. Составьте реферат о применении сплавов железа в медицине, народном хозяйстве.

§ 60. Оксиды, гидроксиды и соли железа. Биологическая роль железа

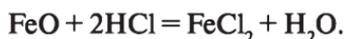
Оксид железа(II) FeO — черный порошок, нерастворимый в воде, проявляет в реакциях основной характер. Получают его разложением оксалата железа(II) нагреванием или восстановлением Fe_2O_3 :



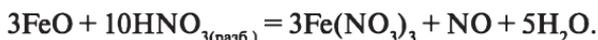
FeO легко окисляется кислородом:



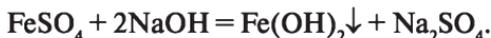
FeO — основной оксид, реагирует с кислотами. Разбавленные растворы кислот HCl и H_2SO_4 не окисляют соединения Fe(II):



Разбавленные и концентрированные растворы HNO_3 окисляют соединения Fe(II) и Fe(II, III) до более устойчивой степени окисления +3:



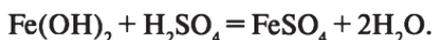
Гидроксид железа(II) Fe(OH)_2 можно получить действием щелочи на растворимую соль железа(II):



Свежевыпавший осадок имеет зеленоватую окраску, но быстро темнеет, а затем буреет вследствие окисления кислородом воздуха:



Гидроксид железа(II) — слабое основание основного характера, взаимодействует с кислотами:



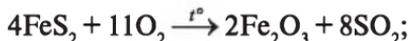
Оксид железа(III) Fe_2O_3 — красно-бурый порошок, термически устойчив к высоким температурам, в воде нерастворим. В реакциях проявляет амфотерный характер с преобладанием основных свойств.

Fe_2O_3 может быть получен разными способами:

1) разложение гидроксида железа(III) при нагревании:



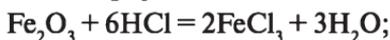
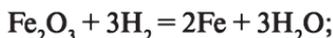
2) обжиг пирита при 800°C :



3) разложение нитрата при нагревании:



Fe_2O_3 восстанавливается монооксидом углерода, водородом, расплавленным железом, медленно реагирует с кислотами. В водных растворах щелочей он не растворяется, но при сплавлении с твердыми щелочами и карбонатами происходит образование ферритов:

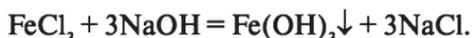




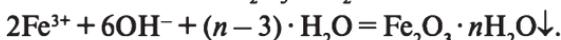
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ — смешанный оксид, твердое вещество черного цвета, нерастворимое в воде и обладающее магнитными свойствами, образуется при взаимодействии Fe с O_2 в сухом воздухе, при взаимодействии с кислотами образуется смесь солей:



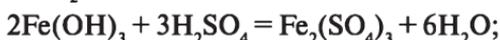
Гидроксид железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ осаждается из раствора в виде бурого аморфного осадка состава, характеризуется очень низкой растворимостью в воде:



Гидроксид состава $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не существует, так как при осаждении из водного раствора образуется гидрат железа(III) неопределенного состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ обладает слабыми амфотерными свойствами с преобладанием основных, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — более слабое основание, чем $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



в растворах щелочей образует комплексные гидроксоферриты:

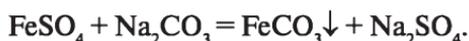


а при сплавлении — ферриты:



Двум степеням окисления железа соответствует два ряда солей. Соли Fe^{3+} значительно устойчивее солей Fe^{2+} . Последние легко окисляются даже при обычных условиях кислородом воздуха, превращаясь в соли железа Fe^{3+} . Соли железа Fe^{2+} в водных растворах окрашены в светло-зеленый цвет. Соли железа(II) гидролизуются незначительно, поэтому на протекании реакций с участием иона Fe^{2+} гидролиз не сказыв-

вается. Из раствора FeSO_4 при добавлении карбоната натрия выпадает белый осадок карбоната железа(II):

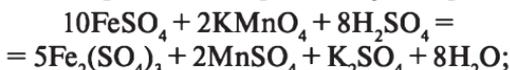
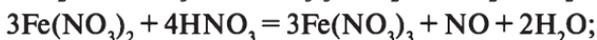


Растворимые соли участвуют в реакциях обмена с образованием осадков. Соли кислородсодержащих кислот железа(II) из растворов выделяются обычно в виде кристаллогидратов: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (железный купорос) или $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Это отражает способность железа к реакциям комплексообразования. Кристаллогидраты представляют собой типичные аквакомплексы, к которым относятся также двойные соли, из которых наиболее известны соль Мора $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и железоаммонийные квасцы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Они имеют широкое применение в химической практике.

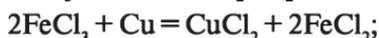
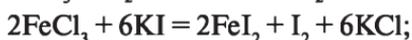
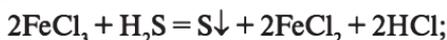
Соли железа(III) в твердом состоянии имеют различную окраску, в нейтральных водных растворах они гидролизуются значительно, в результате чего растворы приобретают желто-коричневую окраску. Гидролиз обуславливает сильноокислую среду в растворах солей Fe^{3+} . Соли Fe^{3+} , образованные слабыми кислотами, подвергаются в водных растворах необратимому гидролизу.

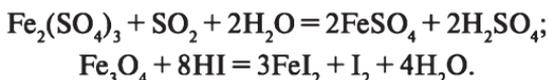
Рассмотрим окислительно-восстановительные свойства соединений железа.

Соединения железа(II) — сильные восстановители:

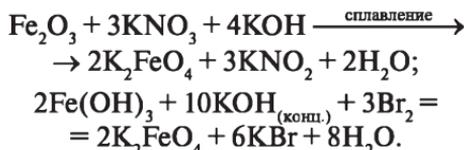


Соединения железа(III) — слабые окислители, поэтому FeI_3 и Fe_2S_3 в растворе получить нельзя:





При действии сильных окислителей соединения железа(III) проявляют восстановительные свойства и переходят в соединения(VI) (ферраты):



Ферраты устойчивы только в щелочной среде.



Феррат калия – соль красно-фиолетового цвета, разлагается горячей водой, в результате чего железо(VI) восстанавливается до железа(III). В этой реакции проявляются сильные окислительные свойства феррата калия. Он разлагает воду, окисляя кислород:



Феррат калия проявляет более сильные окислительные свойства, чем перманганат калия, он, например, способен окислять аммиак до азота:



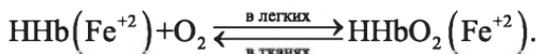
Биологическая роль железа

В организме взрослого человека содержится около 5 г железа, из которых две трети этой массы входит в состав гемоглобина. Считается, что оптимальная интенсивность поступления железа составляет 10–20 мг/сутки. Наиболее богаты им печень, мясо, яйца, бобовые, хлеб, крупы, свекла. Суточная потребность человека в железе зависит от возраста, пола и составляет: дети — от 4 до 18 мг, взрослые мужчины — 10 мг, взрослые женщины — 18 мг, беременные женщины во второй половине беременности — 33 мг. У женщин потребность в железе выше, чем у мужчин. Если поступление этого элемента в организме будет менее 1 мг/сутки, то может развиться дефицит железа. Порог токсичности железа составляет 200 мг/сутки.

Основной функцией железа в организме является перенос кислорода и участие в окислительных процессах (посредством десятков железосодержащих ферментов). Железо входит в состав гемоглобина, миоглобина, цитохромов, пероксидазы, каталазы. Много железа содержится в клетках мозга. Гемоглобин обеспечивает внешнее дыхание, являясь переносчиком кислорода от легких к тканям. Миоглобин, цитохромы, каталаза обеспечивают клеточное дыхание.

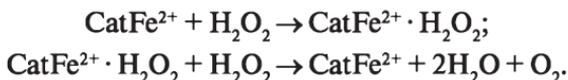
Гемоглобин (Hb) состоит из белковой части молекулы — глобина и небелковой — гема, комплексного соединения железа(II) с порфирином.

В легких гемоглобин присоединяет молекулы O_2 , превращаясь в оксигемоглобин, который переносит O_2 от легких к тканям:



Следует отметить, что связывание гемоглобином кислорода является реакцией обмена лигандов (например: $H_2O \xrightleftharpoons[\text{в тканях}]{\text{в легких}} O_2$), не сопровождающейся изменением степенной окисления.

К гемсодержащим ферментам относят каталазу и пероксидазу, в которых роль комплексообразователя выполняют ионы Fe^{3+} . Эти ферменты играют защитную роль, предохраняют клетки и ткани от вредного действия пероксида водорода, образующегося в результате биохимического окисления и являющегося токсичным веществом:



Пероксидаза разрушает H_2O_2 путем переноса атомов водорода с субстрата на пероксид.

20–25% железа в организме является резервным и входит в состав соединений, не содержащих гема (ферритин, трансферрин и др.).

Ферритин — растворимый белок, резервная форма Fe(III) в тканях. Главной функцией трансферрина является транспорт железа, всосавшегося из кровеносного русла, в ткани.

Всасывание железа через слизистую кишечника регулируется степенью насыщения железом трансферрина крови. При переносе железа из трансферрина в гем ион Fe^{3+} восстанавливается в Fe^{2+} .

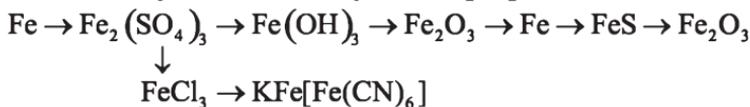
В медицине в качестве лекарственных препаратов применяют хлорид железа(II), сульфат железа(II), но более эффективны бионеорганические комплексы железа с сахарами, никотинамидом и другими органическими веществами.

Аскорбинат железа(II), лактат железа(II), глицерофосфат железа(II), сульфат железа(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ферроплекс, гематоген, гемостимулин, сироп алоэ с железом, ферроцерон, ферковен — препараты на основе железа, применяемые для лечения железодефицитных анемий различной этиологии.

Гексагидрат хлорида железа(III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — кровеостанавливающее средство. Радиоактивные изотопы железа используют для диагностики анемий.

Вопросы и задания

1. Как изменяется характер оксидов, гидроксидов железа с повышением степени окисления? Подтвердите уравнениями реакций.
2. Приведите уравнения реакций получения: а) сульфата железа(II) (не менее 4-х способов); б) оксида железа(III) (не менее 3-х способов).
3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



4. Соли железа подвергаются гидролизу. В растворе какой соли: FeSO_4 или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ среда будет более кислой и почему? Напишите уравнения соответствующих реакций. При сливании растворов FeCl_3 и Na_2CO_3 выделяется газ и образуется осадок. Объясните данные явления и напишите уравнения соответствующих реакций.

5. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, укажите условия их протекания и роль соединений двух- и трехвалентного железа:
- а) $\text{FeBr}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$; б) $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$;
в) $\text{FeCl}_3 + \text{Cu} \rightarrow$; г) $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$;
д) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow$; ж) $\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow$;
з) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{KOH} + \text{Br}_2 \rightarrow$; и) $\text{FeCl}_3 + \text{KI} \rightarrow$;
к) $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$.
6. Определите формулу оксида железа, если массовая доля железа в нем 69,9%. *Ответ:* Fe_2O_3 .
7. При растворении 13,9 г кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в воде массой 86,1 г образовался раствор с массовой долей FeSO_4 7,6%. Определите формулу кристаллогидрата. *Ответ:* $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

РАЗДЕЛ 3. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ И ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ

Тема: Теория строения вещества

Задания

1. Определите содержание элементарных частиц в атомах калия, магния, железа, цинка, аргона.

2. Электронная оболочка атома — 34 электрона. Какой это элемент и чему равен заряд ядра атома?

3. Атом элемента имеет следующую электронную конфигурацию: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$. Укажите:

а) заряд ядра;

б) число завершенных энергетических уровней в электронной оболочке этого атома;

в) максимально возможную степень окисления;

г) валентность атома в соединении с водородом.

4. Напишите электронные формулы ионов Br^- , S^{2-} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} .

5. По положению элементов в ПСЭ определите число энергетических уровней, число электронов на внешнем энергетическом уровне и число валентных электронов в атомах хлора, марганца, стронция, ксенона. Напишите для каждого из этих элементов их электронно-графические формулы. К какому электронному семейству относятся эти элементы?

6. С точки зрения электронного строения предложите возможные валентности для атомов фтора и брома. Чем объясняется различие свойств этих элементов?

7. Объясните, почему хром и серу помещают в одну группу ПСЭ, но в разные подгруппы.

8. Назовите элементы, атомы которых в основном состоянии имеют три неспаренных электрона: 1) на $3d$ -подуровне; 2) на $5p$ -подуровне.

9. Приведите примеры, когда один и тот же элемент образует ковалентную полярную и ковалентную неполярную связи.

10. Какая из связей C—S, I—Cl, F—O является наиболее полярной? К какому из атомов смещено электронное облако связи?

11. В каком соединении больше всего выражена полярность связи: CH_4 , NH_3 , H_2O , HF ? Обоснуйте ответ.

12. Приведите примеры молекул, в которых связь между атомами осуществляется одной и несколькими парами электронов. Укажите в них число σ - и π -связей.

13. Изобразите схемы перекрывания электронных облаков в молекулах BeF_2 , BCl_3 , CCl_4 , H_2O , PH_3 . Укажите валентный угол и форму молекулы.

14. Даны вещества: фторид калия, серебро, алмаз, ромбическая сера, лед, оксид натрия, «сухой лед» (твердый CO_2), графит, железо, гидрид натрия. Среди них укажите вещества с атомной, молекулярной, ионной и металлической кристаллическими решетками.

Тема: Классы неорганических соединений

Задания

1. Классифицируйте следующие оксиды по подклассам и дайте им названия: SO_2 , Na_2O , CaO , MnO_2 , Cr_2O_3 , Ag_2O , V_2O_5 , P_2O_5 , CO , ZnO , N_2O , FeO , CrO_3 , SiO , Mn_2O_7 , Cl_2O .

2. Напишите формулы оксидов по их названиям: оксид серы(IV), оксид серы(VI), оксид железа(III), оксид марганца(II), оксид хлора(VII), оксид углерода(IV).

3. Напишите уравнения реакций (не менее четырех) получения оксида серы(IV), оксида алюминия, оксида бария.

4. С какими из следующих веществ будет реагировать оксид серы(IV): CaO , NaCl , KOH , AgNO_3 , ZnO , P_2O_5 ?

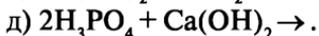
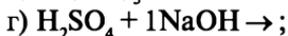
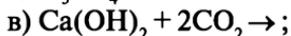
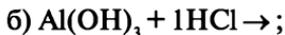
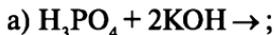
5. Составьте уравнения электролитической диссоциации следующих гидроксидов: HClO_4 , H_3PO_4 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$.

6. С какими из следующих веществ будет реагировать разбавленная соляная кислота: KCl , K_2SO_4 , ZnO , KOH , Cu , Fe , Ag , CaO ?

7. Какие из указанных веществ реагируют с гидроксидом натрия: HNO_3 , CaO , CO_2 , CuSO_4 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, P_2O_5 ? Напишите уравнения реакций.

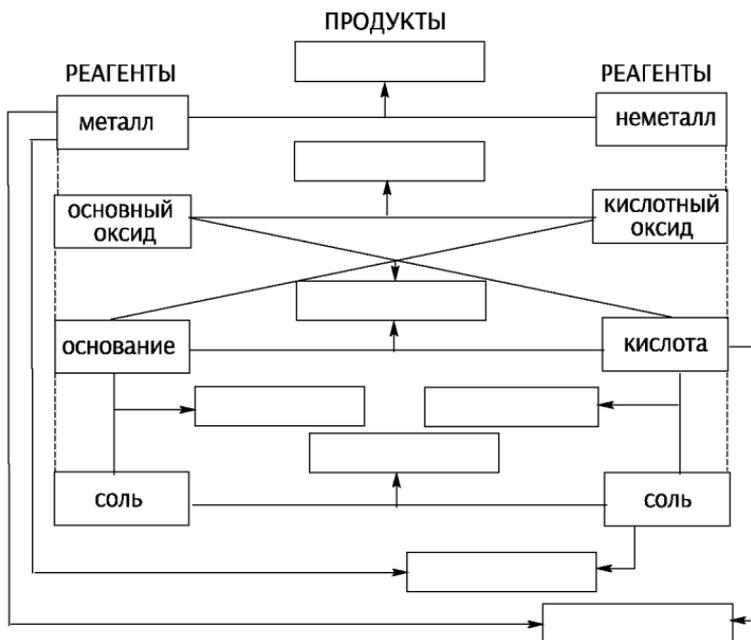
8. С помощью каких реакций можно доказать амфотерность гидроксида алюминия?

9. Составьте уравнения реакций, не изменяя коэффициенты к исходным веществам:



Назовите полученные продукты.

10. Заполните схему: в пустых клетках укажите продукты реакции.



Лабораторные опыты

Цель работы: ознакомление с важнейшими классами неорганических соединений: оксидами, основаниями, кислотами и солями; способами их получения и свойствами.

1. Свойства оксидов

⚠ Опыт 1. Взаимодействие основных оксидов с водой
Реактивы и оборудование: CaO (в кусочках), CuO(II) (гранулы), вода, фенолфталеин, фарфоровая чашка, пробирки.

Порядок выполнения

1. В фарфоровую чашку положите несколько кусочков оксида кальция и приливайте к нему порциями воду. Как меняется объем содержимого? Происходит ли выделение или поглощение тепла? Напишите уравнение реакции. После остывания возьмите некоторое количество образовавшегося вещества и внесите в пробирку, тщательно смешайте с водой и добавьте 2–3 капли фенолфталеина. Является ли реакция среды щелочной? Почему?

2. Прделайте тот же опыт, но вместо оксида кальция возьмите гранулированный оксид меди(II). Обнаружили ли вы взаимодействие оксида меди(II) с водой? Объясните, в чем различие в отношении к воде оксида кальция и оксида меди(II). Чем оно объясняется?

Вывод:

⚠ Опыт 2. Взаимодействие кислотных оксидов с водой
Реактивы и оборудование: вода, P₂O₅(V), пробирка, микрошпатель, стеклянная палочка, лакмусовая бумажка.

Порядок выполнения

В пробирку поместите 10 капель воды и насыпьте аккуратно 1 микрошпатель оксида фосфора(V). Опишите наблюдения за ходом реакции. Возьмите стеклянной палочкой пробу на лакмусовую бумажку. Изменяется ли окраска лакмуса? Почему? Напишите уравнение реакции образования метафосфорной кислоты HPO₃ в молекулярной и ионной формах.

Вывод:

⚗ Опыт 3. Взаимодействие основных оксидов с кислотами
Реактивы и оборудование: CuO(II) (гранулы), H_2SO_4 (2 н.), HNO_3 (2 н.); пробирки, штатив, спиртовка.

Порядок выполнения

1. Поместите в пробирку несколько крупинок гранулированного оксида меди(II) и добавьте 10 капель разбавленной серной кислоты. Пробирку укрепите в штативе слегка наклонно и нагревайте высоко над пламенем горелки. После того как жидкость закипит, уберите горелку. Наблюдайте за изменением цвета раствора из бесцветного в голубой.

Напишите уравнение протекающей реакции в молекулярной и ионных формах. Объясните, почему раствор приобрел голубую окраску.

2. Проведите тот же опыт, только заменив разбавленную серную кислоту разбавленной азотной. Отличается ли окраска полученного раствора от окраски раствора в первом случае? Каков состав полученных веществ?

Составьте уравнения реакции в молекулярной и ионной формах. Чем объясняется сходство окраски полученных растворов? Объясните это с точки зрения теории электролитической диссоциации. Какой ион придает окраску растворам, полученным в обоих случаях? В чем сходство взаимодействия с кислотами основных оксидов и оснований?

Вывод:

2. Свойства кислот

⚗ Опыт 1. Действие кислот на индикаторы
Реактивы и оборудование: метилоранж, фенолфталеин, лакмус, дистиллированная вода, раствор HCl (1М); пробирки.

Порядок выполнения

Налейте в три пробирки по 5–6 капель воды, затем добавьте в одну пробирку 1–2 капли лакмуса, во вторую — 1–2 капли фенолфталеина, в третью — 1–2 капли метилоранжа. Отметьте цвет индикаторов.

В каждую из пробирок добавьте по 3 капли соляной кислоты. Как изменился цвет индикаторов?

Вывод:

 **Опыт 2.** Отношение металлов (Zn, Al, Fe, Cu) к разбавленной серной кислоте

Реактивы и оборудование: штатив с пробирками, шпатель (или ложечка), спиртовка, держатель для пробирок, спички; раствор серной кислоты, гранулированный цинк, гранулированный алюминий, железные стружки, медные опилки.

Порядок выполнения

1. В четыре пробирки поместите: в первую — 2–3 гранулы цинка, во вторую — 2–3 гранулы алюминия, в третью — железные стружки на кончике шпателя, в четвертую — медные опилки на кончике шпателя.

2. Во все пробирки прилейте 1–2 мл раствора серной кислоты. Что наблюдаете?

3. Если в какой-либо пробирке не происходит реакция, слегка подогрейте содержимое пробирки в пламени спиртовки.

Какой из металлов, взятый для опытов, не реагирует с раствором серной кислоты? Почему?

Все ли металлы вытесняют водород из кислот?

Вывод:

 **Опыт 3.** Взаимодействие кислот с солями

Реактивы и оборудование: растворы HCl (2н.), AgNO₃ (0,1 н.), H₂SO₄ (2 н.), BaCl₂ (0,1 н.), MgCO₃, FeSO₄ (свежеприготовленный раствор), CaCO₃ (мел); микрошпатель, пробирки.

Порядок выполнения

1. Налейте в пробирку 3 капли разбавленной хлороводородной кислоты и добавьте каплю раствора нитрата серебра. Какие изменения наблюдаются? Напишите уравнение протекающей реакции в молекулярной и ионной форме. Каков состав выпадающего осадка?

2. Налейте в пробирку 3 капли разбавленной серной кислоты, а затем каплю раствора хлорида бария. Какой признак реакции наблюдается? Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной форме. Каков состав выпадающего осадка?

3. Насыпьте в пробирку карбонат магния слоем 1 мм и добавьте каплю разбавленной хлороводородной кислоты. Что

образуется в результате реакции? Напишите ее уравнение в молекулярной и ионной форме и объясните, какой газ выделяется и почему.

4. Налейте в пробирку 3 капли сульфата железа(II) и добавьте каплю разбавленной хлороводородной кислоты.

Наблюдаются ли какие-нибудь изменения в растворе? Почему? Сделайте вывод о том, могут ли кислоты реагировать с солями и в каких случаях такие реакции возможны.

5. Поместите в 1-ю пробирку микрошпатель карбоната магния, а во 2-ю — столько же карбоната кальция. Добавьте в обе пробирки по 5 капель разбавленной серной кислоты. Есть ли разница в протекании обеих реакций? Дайте объяснение наблюдаемым явлениям и составьте химические уравнения в молекулярной и ионной формах

Вывод:

3. Свойства оснований

 Опыт 1. Взаимодействие растворимых оснований с солями (образование нерастворимых оснований)

Реактивы и оборудование: растворы CuSO_4 (0,5 н.), NaOH (0,1М), FeCl_3 (0,5 н.), KOH (2 н.), FeSO_4 (свежеприготовленный раствор); пробирки.

Порядок выполнения

1. Налейте в пробирку 5 капель раствора сульфата меди(II) и прибавьте каплю раствора гидроксида натрия.

2. Проведите такой же опыт с растворами хлорида железа(III) и гидроксида калия.

3. Проведите реакцию с растворами сульфата железа(II) и гидроксида натрия. Что наблюдается в каждом случае? Напишите уравнения протекающих реакций. Какие вещества выпадают в осадок?

Сделайте вывод: могут ли щелочи реагировать с солями, и при каких условиях, и какие вещества образуются в результате такого взаимодействия? Каким способом могут быть получены нерастворимые основания?

Вывод:

 Опыт 2. Реакция нейтрализации (взаимодействие оснований с кислотами)

Реактивы и оборудование: раствор NaOH (0,1M), лакмус, раствор хлороводородной кислоты (0,1M), H_2SO_4 (2 н.), HNO_3 (2 н.); пробирки, стеклянные палочки.

Порядок выполнения

1. Налейте в пробирку 10 капель раствора гидроксида натрия концентрации 0,1 моль/л, добавьте каплю лакмуса (какого он цвета в щелочи?), осторожно, по каплям, добавляйте раствор хлороводородной кислоты, стараясь уловить переход окраски лакмуса в фиолетовую. Пробирку с раствором все время встряхивайте. После изменения окраски лакмуса приливание кислоты прекратите.

2. Возьмите пробирку с полученными в опыте 1 нерастворимыми основаниями и добавьте к гидроксиду меди(II) 3 капли разбавленной хлороводородной кислоты, к гидроксиду железа(III) — 3 капли разбавленной серной кислоты и к гидроксиду железа(II) — 3 капли разбавленной азотной кислоты. Размешайте содержимое пробирок стеклянными палочками. О чем говорит изменение окраски индикатора? Обоснуйте свой ответ уравнением реакции в молекулярной и ионной форме. Что происходит с осадками? Почему?

Вывод:

4. Свойства солей

 Опыт 1. Взаимодействие солей между собой

Реактивы и оборудование: растворы $Ba(NO_3)_2$ (0,1 н.), $MgSO_4$ (0,5 н.), $BaCl_2$ (0,1 н.), $CuSO_4$ (0,5 н.), $FeCl_3$ (0,5 н.), $AgNO_3$ (0,1 н.), $NaCl$ (0,5 н.); пробирки.

Порядок выполнения

1. Поместите в пробирку 2 капли раствора нитрата бария, а затем добавьте 2 капли раствора сульфата магния. Протекает ли реакция? Напишите ее уравнение в молекулярной и ионной формах. Каков состав осадка?

2. Налейте в пробирку 2 капли раствора хлорида бария и добавьте 2 капли раствора сульфата меди(II). Какой признак реакции наблюдается? Напишите уравнение реакции.

3. Поместите в пробирку 2 капли раствора хлорида железа(III) и добавьте 2 капли раствора нитрата серебра. Укажите признак реакции и напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

4. Смешайте в пробирке по несколько капель хлорида натрия и сульфата меди(II). Наблюдается ли реакция? Сделайте вывод о том, при каких условиях соли могут взаимодействовать друг с другом.

Вывод:

Δ Опыт 2. Свойства солей азотистой кислоты

Реактивы и оборудование: растворы: $K_2Cr_2O_7$ (0,05M), $KMnO_4$ (0,05M), H_2SO_4 (2 н.), KI (0,05M), $NaNO_2$ (0,1M), KBr (0,05M); спиртовка, пробирки.

Порядок выполнения

1. В две пробирки внесите: в 1-ю — 4–6 капель раствора дихромата калия, а во 2-ю — 4–6 капель раствора перманганата калия. В обе пробирки добавьте по 2–3 капли раствора серной кислоты и по 4–6 капель раствора нитрита натрия.

Пробирку с дихроматом калия слегка нагрейте. Что наблюдаете? Отметьте изменение окраски. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций.

2. В пробирку внесите 4–6 капель раствора нитрита натрия и 2–3 капли раствора серной кислоты, добавьте 4–6 капель раствора йодида калия. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакции, имея в виду выделение йода и газа (NO). Повторите опыт с раствором бромида калия. Идет ли в этом случае реакция?

Вывод:

5. Свойства амфотерных оксидов и гидроксидов

Δ Опыт 1. Свойства амфотерных оксидов

Реактивы и оборудование: ZnO , HCl (конц.), $NaOH$ (конц.); пробирки, микрошпатель.

Порядок выполнения

В две пробирки поместите по 1 микрошпателью оксида цинка. В первую пробирку добавьте 10–15 капель соляной

кислоты, а в другую — столько же концентрированного раствора щелочи. Встряхивайте содержимое пробирок до растворения осадков в обеих пробирках. Напишите уравнения реакций.

Вывод:

✓ Опыт 2. Получение и свойства амфотерных гидроксидов
Реактивы и оборудование: $ZnSO_4$ (0,5 н.), $NaOH$ (2 н.), $NaOH$ (конц.), соляная кислота HCl (конц.); пробирки.

Порядок выполнения

Налейте в пробирку 1–2 мл раствора сульфата цинка. Добавьте по каплям разбавленный раствор гидроксида натрия до образования осадка. Содержимое пробирки разделите на 2 пробирки. В одну добавьте несколько капель концентрированного раствора гидроксида натрия, в другую — концентрированной соляной кислоты. Отметьте наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакций.

Вывод:

Тема: Комплексные соединения

Задания

1. Укажите координационное число, заряд внутренней сферы и степень окисления центрального атома металла в следующих координационных соединениях:



2. Назовите каждое из следующих соединений:



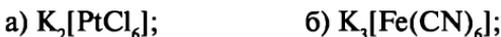
3. Напишите формулы соединений по их названиям:

а) тетрацианоникколат(II) калия;

б) бромид дибромотетраамминхрома(III);

в) хлорид тетраамминкальция.

4. Для указанных комплексных соединений определите заряд лигандов и их дентатность:



5. Как образуется донорно-акцепторная связь в комплексном соединении? Объясните на примере образования комплексного иона $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Лабораторные опыты

Цель работы: изучение некоторых свойств комплексных соединений, реакций комплексообразования.

Δ Опыт 1. Образование аммиачных комплексов катионов *d*-элементов
Реактивы и оборудование: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (разб.), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (конц.), 0,5 н. р-р CuSO_4 , 0,5 н. р-р $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 0,05М р-р AgNO_3 ; пробирки.

Порядок выполнения

Приготовьте таблицу для записи наблюдений по форме.

В три пробирки внесите по 2–3 капли солей указанных катионов. Затем прибавьте в каждую пробирку по 1–2 капли разбавленного водного раствора аммиака. Отметьте цвет образовавшегося осадка гидроксида. Затем в те же пробирки прибавьте по 5–8 капель концентрированного водного раствора аммиака. Что наблюдаете?

Пробирка	Катион	Реактив		Наблюдение
		$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (разб.)	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (конц.)	
1.	Cu^{2+}			
2.	Zn^{2+}			
3.	Ag^+			

Произошло ли растворение осадка с образованием комплексного аммиаката? Каков цвет полученного раствора?

Напишите уравнения образования аммиачных комплексов, их диссоциацию, математическое выражение $K_{\text{д}}$. Пользуясь справочными данными, определите, какой комплекс наиболее прочный.

Вывод:

Δ Опыт 2. Влияние природы лиганда на окраску комплекса
Реактивы и оборудование: CuSO_4 (крист.), конц. р-р $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, шпатель и пробирки.

Порядок выполнения

Возьмите на кончике шпателя кристаллической соли CuSO_4 и перенесите в пробирку. Прилейте в эту пробирку

3–4 мл воды. Отлейте 1–2 мл полученного раствора в другую пробирку и добавьте в нее 5–10 капель аммиака. Что наблюдаете? Сравните окраску кристаллической соли CuSO_4 , медного купороса и аммиаката меди.

Заполните таблицу:

Соединение	Формула	Лиганд	Окраска соединения
Сульфат меди	CuSO_4		
Медный купорос	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
Аммиакат меди	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		

Почему безводный сульфат меди(II), медный купорос и аммиакат меди(II) имеют разную окраску?

Вывод:

⚗ Опыт 3. Исследование прочности комплексного иона

Реактивы и оборудование: 1%-й р-р $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 0,5 н. р-р FeCl_3 , 1%-й р-р NH_4CSN ; пробирки.

Порядок выполнения

Возьмите две пробирки, в первую налейте 2–3 капли раствора гексацианоферрата(III) калия, во вторую — 1–2 капли раствора FeCl_3 . В обе пробирки прибавьте по 1 капле раствора роданида аммония. Укажите признаки реакции. В какой пробирке наблюдается эффект реакции на ион железа(III)? Почему? Напишите молекулярное и ионное уравнения качественной реакции на Fe^{3+} . Напишите уравнение диссоциации $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и математическое выражение $K_{\text{н}}$ комплексного иона, объясните его строение с точки зрения метода ВС.

Вывод:

⚗ Опыт 4. Обменные реакции в растворах комплексных соединений

Реактивы и оборудование: 0,1 н. CuSO_4 , 0,1 н. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; пробирки.

Порядок выполнения

К 4–5 каплям раствора сульфата меди добавьте такой же объем раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Отметьте цвет образовавшегося

осадка гексацианоферрата(II) меди. Напишите уравнение реакции.

Вывод:

Тема: Растворы

Задания

1. В 300 г раствора при 50 °С содержится 81 г хлорида натрия. Рассчитайте растворимость соли при данной температуре и массовую долю хлорида натрия в этом растворе.

2. Коэффициент растворимости перманганата калия при 65 °С равен 25 г/на 100 г воды. Рассчитайте массовую долю KMnO_4 (%) в насыщенном растворе.

3. В воде массой 100 г при температуре 20 °С растворяется гидроксид натрия массой 108,7 г. Какую массу NaOH и воды надо взять для приготовления насыщенного при температуре 20 °С раствора щелочи массой 40 г?

4. Сколько г соли нужно растворить в 250 мл воды, чтобы получить раствор с массовой долей соли 6%?

5. Из 600 г раствора с $\omega(\text{соли})$ равной 10%, выпарили 100 г воды. Определите $\omega(\text{соли})$ в оставшемся растворе.

6. К 500 г раствора с массовой долей NaCl , равной 10%, добавили 50 г соли. Какова массовая доля соли в полученном растворе?

7. В медицинской практике часто используют 0,9%-й раствор хлорида натрия (его называют изотоническим или физиологическим). Сколько г соли получит больной при введении 400 мл этого раствора? Какова молярная концентрация этого раствора, если плотность раствора равна 1,1 г/мл?

8. В медицинской практике применяют водные растворы перманганата калия разной концентрации. Рассчитайте массу KMnO_4 и объем воды, необходимые для приготовления 100 г 3%-го раствора перманганата калия.

9. Растворы H_2O_2 используют для полоскания горла, полости рта. Для приготовления растворов H_2O_2 удобно пользоваться гидроперитом — комплексным соединением H_2O_2 с карбамидом (мочевинной) состава $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

Рассчитайте массовую долю пероксида водорода в гидроперите.

10. Определите, сколько г каждого из веществ нужно взять фармацевту для приготовления 500 г 5%-го спиртового раствора йода? Для смягчения действия этот раствор также должен содержать 1% глицерина.

11. Для оттока раневого содержимого наружно используют 3%, 5% или 10%-е растворы хлорида натрия. Вычислите, сколько мл воды нужно добавить к 50 г 20%-го раствора хлорида натрия для получения: а) 3%-го; б) 5%-го; в) 10%-го растворов NaCl.

12. Нашатырный спирт — это 10%-й водный раствор аммиака, применяемый ингаляционно, наружно и внутрь. Сколько л аммиака (н. у.) надо растворить в 300 г воды для получения нашатырного спирта?

13. Какая масса хлорида калия необходима для приготовления 0,4 л 0,3М раствора?

14. Какой объем 6М раствора соляной кислоты нужно взять для приготовления 250 мл 2,5М раствора кислоты?

15. Какие объемы растворов с массовой долей гидроксида калия 50% ($\rho = 1,51$ г/мл) и с массовой долей KOH 10% ($\rho = 1,1$ г/мл) потребуются для приготовления 1 л раствора с массовой долей KOH 20% ($\rho = 1,19$ г/мл)?

16. 350 мл раствора с молярной концентрацией азотной кислоты 0,15 моль/л смешали со 100 мл раствора с концентрацией серной кислоты 0,20 моль/л. Определите молярные концентрации кислот в образовавшемся растворе. Плотности растворов принять равными 1 г/мл.

17. К этиловому спирту объемом 90 мл ($\rho = 0,8$ г/мл) прилили 160 мл воды ($\rho = 1,0$ г/мл) и получили раствор плотностью 0,9 г/мл. Вычислите объемную долю этанола в полученном растворе.

18. Вычислите массу вещества, содержащегося в заданном количестве вещества эквивалента: а) 0,5 моль эквивалентов $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; б) 0,2 моль эквивалентов $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

19. Рассчитайте молярную и молярную концентрацию эквивалента мышьяковой кислоты в растворе, если массовая доля H_3AsO_4 равна 9%, а плотность раствора 1,08 г/мл.

20. Как приготовить 250 мл 0,1 н. раствора ортофосфорной кислоты из концентрированного раствора с массовой долей H_3PO_4 , равной 70,07%, и плотностью, равной 1,52 г/мл?

21. В 100 мл раствора содержится 2,94 г $K_2Cr_2O_7$. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента бихромата калия при использовании его в окислительно-восстановительных процессах в кислой среде. Расчет обоснуйте.

22. Раствор с массовой долей хлорида кальция 10% имеет плотность 1,0835 г/мл. Определите, чему равна $c(1/2 CaCl_2)$.

Практическая работа

«Приготовление растворов заданной концентрации»

В фармацевтической, биохимической, лабораторной, аналитической, санитарно-гигиенической практике фармацевту, исследователю, врачу приходится готовить различные растворы.

Для правильного приготовления растворов заданной концентрации необходимо владеть определенными знаниями и умениями.

Основной операцией в приготовлении растворов является измерение объема раствора, выполненное с помощью измерительной посуды определенной вместимости.

Существует 3 способа приготовления растворов заданных концентраций:

- 1) из навески твердого вещества;
- 2) разбавлением более концентрированного раствора;
- 3) из фиксаля.

Химическая посуда, используемая
для приготовления растворов

Химические реакции проводят в пробирках, стаканах, колбах, на специальных стеклах.

Для точного измерения объема применяют мерные колбы, пипетки и бюретки (рис. 26).

Мерные колбы предназначены для измерения объема, приготовления стандартных растворов, а также для разбавления анализируемых проб.

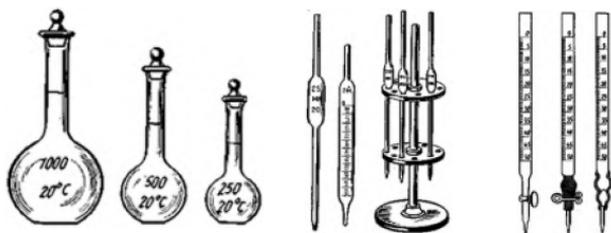


Рис. 26. Мерные колбы, пипетки, бюретки

Пипетки — узкие трубки с калибровочными метками и оттянутым концом, предназначенные для отмеривания небольших объемов растворов и переноса их из одного сосуда в другой.

Бюретки — узкие градуированные стеклянные трубки, предназначенные для измерения выливаемого объема раствора.

Измерительные **цилиндры** и **мензурки** (рис. 27) используют для менее точных измерений объема растворов (точность измерения 2–5%).

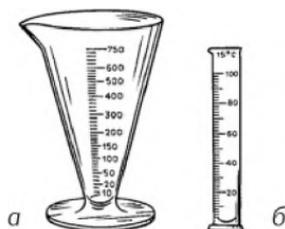


Рис. 27. Мензурка (а), цилиндр (б)

Для приготовления растворов используют и немерную посуду, например немерные колбы (рис. 28).



Рис. 28. Немерные колбы

Ареометр. Техника работы с ареометром

Ареометр — прибор для измерения плотности жидкостей, принцип работы которого основан на законе Архимеда.

Считается, что ареометр изобрела Гипатия (Ипáтия) Александрийская (др. греч. 370 (?) — 415) — женщина-ученый греческого происхождения, философ, математик, астроном).

Ареометр (денсиметр) — это стеклянная трубка, расширяющаяся внизу и имеющая на конце стеклянный резервуар, заполненный дробью или специальной массой (рис. 29). В верхней узкой части ареометра имеется шкала с делениями. Чем меньше относительная плотность жидкости, тем глубже погружается в нее ареометр. Поэтому наименьшее значение относительной плотности нанесено сверху, а наибольшее — внизу.



Рис. 29. Ареометры

Например, у ареометров для жидкостей с относительной плотностью меньше единицы внизу стоит значение 1,000, выше 0,990 и еще выше 0,980 и т. д.

Если температура раствора не соответствует 20 °С, то необходимо вводить температурную поправку к плотности.

Для определения относительной плотности жидкости ее наливают в стеклянный цилиндр, размер которого должен соответствовать размеру ареометра.

Внимание! Наливать жидкость в цилиндр до краев не следует, так как при погружении ареометра она может перелиться через край, что опасно при измерении плотности концентрированных растворов кислот, щелочей и др.

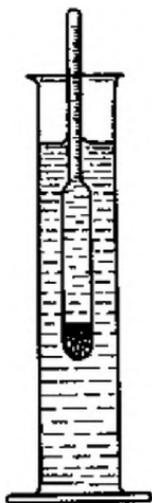


Рис. 30. Правильное положение ареометра при измерении плотности

Погружать ареометр в жидкость следует осторожно, не выпуская его из рук до тех пор, пока не станет очевидным, что он плавает. Тогда руку осторожно отпускают, ареометр принимает нужное положение. Ареометр должен находиться в центре цилиндра и ни в коем случае не касаться дна и стенок и не располагаться к ним очень близко, так как его положение в цилиндре отражается на точности показаний (рис. 30). Отсчет проводят по делениям шкалы ареометра, не забывая, что читать ее необходимо сверху вниз. Деление, против которого установился *верхний* мениск жидкости, характеризует величину плотности.

После измерения плотности ареометр обмывают водой (если определялась плотность водных растворов), вытирают салфеткой и убирают в специальный футляр.

Лабораторная работа «Приготовление раствора заданной концентрации (массовая доля) методом разбавления»

Порядок выполнения

1. Определить с помощью ареометра плотность исходного (концентрированного) раствора.
2. Определить массовую долю вещества, используя таблицы зависимости плотности раствора от концентрации вещества в растворе (см. Приложение).
3. По формуле разбавления:

$$\omega_1(X) \cdot \rho_{\text{р-ра}(1)} \cdot V_1 = \omega_2(X) \cdot \rho_{\text{р-ра}(2)} \cdot V_2$$

рассчитать объем концентрированного раствора (V_1), необходимый для приготовления нужного объема раствора заданной концентрации.

4. Рассчитать объем воды, необходимый для приготовления раствора.

5. С помощью цилиндра отмерить рассчитанный объем исходного (концентрированного) раствора (по нижнему мениску).

6. С помощью цилиндра отмерить рассчитанный объем дистиллированной воды (по нижнему мениску).

7. Из цилиндров перелить концентрированный раствор и воду в чистую немерную колбу.

8. Закрыть колбу пробкой и тщательно перемешать приготовленный раствор.

Пример.

Из концентрированного раствора хлорида натрия с массовой долей ω_1 (ρ_1) приготовьте 200 мл (V_2) раствора с массовой долей 3% (ω_2) и плотностью 1,02 г/мл (ρ_2).

Решение.

ρ_1 — определяем с помощью ареометра — 1,144 г/мл;

ω_1 — находим по таблице плотностей, используя значение ρ_1 — 19,5%;

По формуле разведения находим объем концентрированного раствора:

$$\omega_1 \cdot V_1 \cdot \rho_1 = \omega_2 \cdot V_2 \cdot \rho_2 \Rightarrow V_1 = \frac{\omega_2 \cdot V_2 \cdot \rho_2}{\omega_1 \cdot \rho_1}, \text{ мл};$$

$$V_1 = \frac{3 \cdot 200 \cdot 1,02}{19,5 \cdot 1,144} = 27,43 \text{ мл},$$

округляем до 27 мл, так как градуировка цилиндра не позволяет отмерять десятые и сотые доли мл.

В связи с тем, что складывать и вычитать можно только массы водных растворов, а не объемы, определяем массы концентрированного раствора (m_1), воды и приготовленного раствора (m_2):

$$m_1 = V_1 \cdot \rho_1 = 27,43 \text{ мл} \cdot 1,144 \text{ г/мл} = 31,38 \text{ г};$$

$$m_2 = V_2 \cdot \rho_2 = 200 \text{ мл} \cdot 1,02 \text{ г/мл} = 204 \text{ г};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_2 - m_1 = 204 \text{ г} - 31,38 \text{ г} = 173,62 \text{ г}.$$

Плотность воды равна 1 г/мл, поэтому $V(\text{H}_2\text{O}) = 173,62 \text{ мл}$, округляем до 174 мл.

С помощью цилиндров отмеряем объемы концентрированного раствора соли и воды (по нижнему мениску). Сливаем отмеренные объемы в немерную колбу (рис. 31).



Рис. 31. Приготовление раствора методом разбавления

Лабораторная работа

Приготовление растворов заданных концентраций

Цель работы: научиться производить расчеты, необходимые для приготовления растворов; готовить растворы требуемых концентраций методом разбавления; приобрести навыки работы с химической посудой.

Необходимая посуда и реактивы: мерные цилиндры вместимостью 250, 100 и 50 мл; колбы плоскодонные немерные вместимостью 500 мл; ареометры; концентрированный раствор NaCl.

Порядок выполнения

1. Получите у преподавателя индивидуальное задание на выполнение экспериментальной задачи.
2. С помощью ареометра определите плотность концентрированного раствора, по таблице плотностей установите, какой концентрации он соответствует.
3. Выполните теоретический расчет к заданию и покажите его преподавателю.
4. Получив допуск к выполнению работы, приготовьте раствор заданной концентрации и определите его плотность с помощью ареометра.

5. На основании полученных результатов измерений рассчитайте абсолютную и относительную ошибки:

$$d_{\text{абс.}} = \omega_3 - \omega_2, \quad d_{\text{отн.}} = \frac{d_{\text{абс.}} \cdot 100\%}{\omega_2},$$

где ω_3 — практически установленная концентрация раствора по результатам измерений (см. п. 4);

ω_2 — теоретически заданная концентрация раствора.

План оформления отчета

1. Дата и название работы.
2. Цель работы.
3. Условие экспериментальной задачи.
4. Решение задачи.
5. Ход приготовления раствора.
6. Контроль приготовленного раствора по определению плотности.
7. Расчет абсолютной и относительной ошибки.
8. Выводы по работе.

Тема: Теория электролитической диссоциации. Гидролиз солей

Задания

1. Составьте уравнения диссоциации электролитов CrCl_3 , KClO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, HClO_4 , NaClO , MgOHCl . Какие из этих электролитов образуют в водном растворе хлорид-ионы?

2. Могут ли сосуществовать в растворе следующие пары веществ:

- | | |
|---|---|
| а) KOH и P_2O_3 ; | б) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и CO_2 ; |
| в) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и HCl ; | г) KOH и NaOH ; |
| д) FeSO_4 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; | е) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и KOH ; |
| ж) CuCl_2 и AgNO_3 ? | |

Ответ поясните, записав молекулярные и ионные уравнения реакций.

3. Чему равна концентрация ионов водорода в 1М растворе HCl , если $\alpha = 0,9$?

4. Определите молярную концентрацию гидроксид-ионов:
- а) в растворе с $\text{pH} = 4$;
 - б) в растворе с $\text{pH} = 12$;
 - в) в $0,001\text{M}$ растворе NaOH ($\alpha = 1$);
 - г) в $0,001\text{M}$ растворе $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ($\alpha = 1$);
 - д) в $0,002\text{M}$ растворе HNO_3 ($\alpha = 1$);
 - е) в $0,002\text{M}$ растворе H_2SO_4 ($\alpha = 1$).
5. Смешали 50 мл раствора с концентрацией HCl $0,2$ моль/л и 300 мл раствора с концентрацией HCl $0,02$ моль/л. Вычислите pH полученного раствора, принимая, что степень диссоциации HCl равна $0,9$.
6. С помощью какого одного реактива можно различить растворы хлорида калия, хлорида цинка и сульфита калия? Напишите уравнения реакций.
7. К водному раствору, содержащему $3,17$ г хлорида хрома(III), прилили раствор, содержащий $3,85$ г сульфида калия. Какое вещество образуется? Какова его масса?

Лабораторные опыты

Цель работы: экспериментально изучить гидролиз солей как реакцию ионного обмена.

 Опыт 1. Реакции ионного обмена. Гидролиз карбоната и гидрокарбоната натрия

Реактивы и оборудование: CaCO_3 , NaHCO_3 , H_2O , фенолфталеин; микрошпатель, пробирки.

Порядок выполнения

Внесите по 1 микрошпателью: в 1 -ю пробирку — карбоната натрия, во 2 -ю — гидрокарбоната натрия. Затем в обе пробирки добавьте 8 – 10 капель воды и по 1 капле раствора фенолфталеина. Что наблюдаете? Отметьте различие в окраске растворов. Напишите уравнения реакций гидролиза солей. Рассчитайте степень гидролиза. В какой пробирке гидролиз протекает слабее?

Вывод:

 Опыт 2. Гидролиз солей алюминия

Реактивы и оборудование: раствор лакмуса; 0,5 н. раствор AlCl_3 ; 0,5 н. растворы Na_2CO_3 , Na_2S , H_2SO_4 , NaOH .

Порядок выполнения

1. Гидролиз хлорида алюминия.

В пробирку с нейтральным раствором лакмуса внесите 2–3 капли 0,5 н. раствора соли алюминия. Отметьте изменение цвета лакмуса. Напишите уравнение реакции гидролиза в молекулярном и ионном видах и объясните наблюдаемые явления.

2. Гидролиз солей алюминия в присутствии карбоната и сульфида натрия.

В две пробирки внесите по 3–4 капли 0,5 н. раствора хлорида алюминия.

В 1-ю пробирку добавьте 3–4 капли 0,5 н. раствора Na_2CO_3 , во 2-ю — 3–4 капли 0,5 н. раствора Na_2S . Что наблюдаете? Составьте уравнения реакций совместного гидролиза в молекулярном и ионном виде.

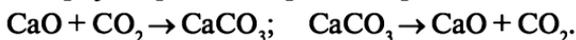
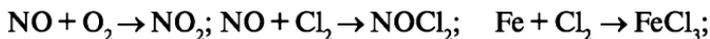
Докажите характер полученного осадка соответствующими реакциями: для этого содержимое 1-й и 2-й пробирок разделите на две части и в каждую добавьте по каплям 0,5М раствор H_2SO_4 и 0,5М раствор NaOH до растворения осадка. Составьте уравнения соответствующих уравнений в молекулярном и ионном виде.

Вывод:

Тема: Химические реакции

Задания

1. Напишите выражение закона действующих масс (кинетические уравнения) для следующих реакций, предварительно расставив коэффициенты, предполагая, что они являются простыми:



2. В результате некоторой реакции в единице объема в единицу времени образовалось 3,4 г аммиака, а в результате другой реакции в тех же условиях — 3,4 г фосфина. Одинаковы ли скорости этих реакций?

3. Как изменится скорость прямой одностадийной реакции $2\text{HI}_{(г)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)}$, если концентрацию йодоводорода увеличить в 3 раза?

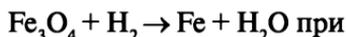
4. Во сколько раз изменится скорость реакции $\text{HBr} + \text{HBrO} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при разбавлении реагирующей смеси в 6 раз?

5. На сколько градусов надо повысить температуру газообразных реагирующих веществ, чтобы скорость реакции увеличилась в 125 раз, если температурный коэффициент равен 5?

6. Во сколько раз следует увеличить концентрацию кислорода, чтобы при одновременном понижении температуры на 30°C ($\gamma = 2$) скорость реакции: $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ осталась неизменной?

7. Растворение образца железа в серной кислоте при 20°C заканчивается через 15 мин, а при 30°C такой же образец металла растворяется за 6 мин. За какое время данный образец железа растворяется при 35°C ?

8. Рассчитайте, как изменится скорость реакции:



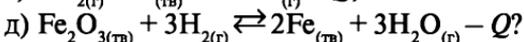
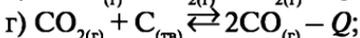
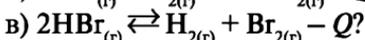
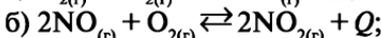
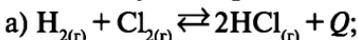
а) повышении концентрации исходного вещества в 3 раза;

б) повышении давления в 2 раза;

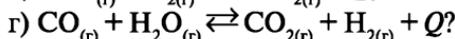
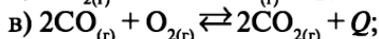
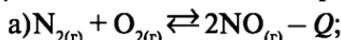
в) понижении температуры на 30°C ($\gamma = 3$).

Предварительно расставьте коэффициенты в уравнении реакции.

9. Как влияет увеличение температуры на состояние равновесия в следующих реакциях:

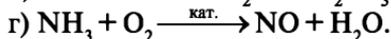
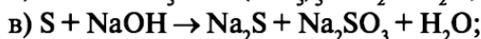
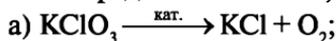


10. Для каких из указанных реакций уменьшение объема сосуда приведет к смещению равновесия в том же направлении, что и понижение температуры:

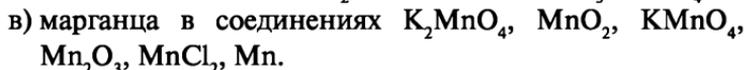
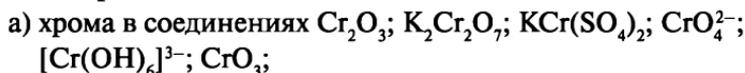


11. В системе $CO_{(r)} + Cl_{2(r)} \rightleftharpoons COCl_{2(r)}$ равновесие установилось при следующих концентрациях: $[Cl_2] = 0,3$ моль/л; $[CO] = 0,2$ моль/л; $[COCl_2] = 1,2$ моль/л. Вычислите исходные концентрации хлора, оксида углерода(II) и константу равновесия реакции.

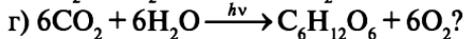
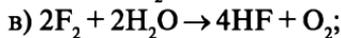
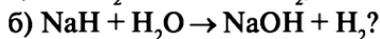
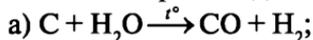
12. Определите тип ОВР, расставьте коэффициенты:



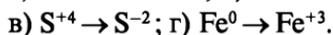
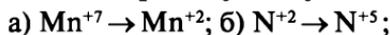
13. Определите степень окисления:



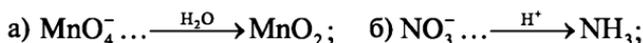
14. Какова роль воды в реакциях:

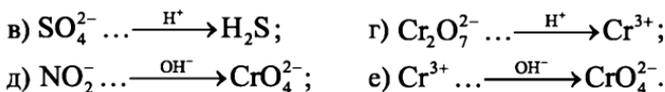


15. Какой процесс отражают приведенные схемы? Сколько электронов участвуют в данных процессах?

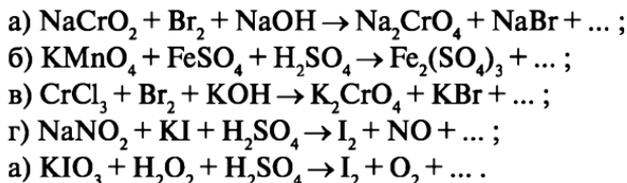


16. Составьте схемы полуреакций ионно-электронным методом, определите, окисление или восстановление отражает схема:





17. Составьте уравнения ОВ-реакций ионно-электронным методом или методом электронного баланса и рассчитайте молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя:



Лабораторные опыты

Цель работы: экспериментально изучить зависимость скорости реакции от концентрации реагентов и наличия катализатора.

 **Опыт 1.** Зависимость скорости реакции от концентрации
Реактивы и оборудование: 1 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2O , 0,5 н. H_2SO_4 ;
пробирки, секундомер.

Порядок выполнения

Приготовьте три раствора различной концентрации. Для этого возьмите три сухие пробирки, внесите в первую 4 капли 1 н. раствора тиосульфата натрия и 8 капель воды, во вторую — 8 капель 1 н. раствора тиосульфата натрия и 4 капли воды, в третью — 12 капель 1 н. раствора тиосульфата натрия.

Первую и вторую пробирку осторожно встряхните. Добавьте в первую пробирку одну каплю 0,5 н. раствора серной кислоты, одновременно включите секундомер. Измерьте время от момента добавления кислоты до появления в растворе заметного помутнения. То же проделайте со второй и третьей пробирками.

Постройте график зависимости скорости V (ось ординат) от концентрации c (ось абсцисс). Согласно закону действия масс зависимость скорости реакции от концентрации должна выражаться прямой линией, проходящей через начало коор-

динат. Сделайте вывод о зависимости скорости реакции от концентрации.

Вывод:



Опыт 2. Влияние катализатора на скорость реакции

Реактивы и оборудование: 10%-й раствор H_2O_2 , MnO_2 (крист.); пробирки.

Порядок выполнения

В пробирку внесите 10%-й раствор пероксида водорода. Отметьте, что в обычных условиях заметного разложения пероксида водорода не наблюдается. Добавьте в пробирку несколько крупинок диоксида марганца. Наблюдайте энергичное выделение газа и с помощью тлеющей лучинки убедитесь, что это кислород. Составьте уравнение реакции.

Вывод:

Тема: Свойства галогенов и их соединений

Задания

1. Напишите химические формулы молекул галогенов.
2. Составьте схему строения атома галогена — брома (покажите распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням, определите количество электронов, протонов и нейтронов).
3. Определите тип химической связи в молекуле предложенного вам галогена — брома (ковалентная полярная, ковалентная неполярная, металлическая или ионная), напишите схему образования химической связи.
4. Определите коэффициенты в предложенной реакции получения галогена:



Для этого расставьте степени окисления элементов и покажите переход электронов, определите окислитель и восстановитель.

5. Напишите химические реакции взаимодействия предложенного вам галогена — брома с: а) металлами; б) неметаллами; в) водой; г) щелочами.

Для каждой реакции определите окислитель и восстановитель, покажите переход электронов.

6. Для предложенного вам галогена — брома напишите области, в которых он применяется.

7. Рассчитайте массу 1 л фтора и хлора при н. у. Найдите их относительную плотность по водороду и воздуху.

8. Вычислите объем хлороводорода, который образуется при взаимодействии 150 л хлора с 200 л водорода. Какой газ взят в избытке? Вычислите объем, который займет избыток этого газа.

Лабораторные опыты

Цель работы: теоретически и экспериментально изучить химические свойства элементов VII-A группы; научиться объяснять зависимость свойств этих элементов и их соединений от строения атомов и молекул.

⚗ Опыт 1. Взаимодействие галогенов с сероводородом

Реактивы и оборудование: растворы: сероводородная вода, хлорная, бромная, йодная вода; пробирки.

Порядок выполнения

В три пробирки внесите по 4–5 капель сероводородной воды. Добавьте по 3–4 капли: в первую — хлорной воды, во вторую — бромной воды, в третью — йодной воды. Что наблюдаете? Отметьте происходящие в пробирках изменения. Напишите соответствующие уравнения химических реакций.

Вывод:

⚗ Опыт 2. Изучение свойств галогенидов

Реактивы и оборудование: растворы: 0,5 н. KCl; 0,5 н. KBr, 0,5 н. KI, 0,1 н. AgNO₃, конц. NH₃ · H₂O, 0,5 н. Na₂S₂O₃; пробирки.

Порядок выполнения

1. В три пробирки внесите по 4–5 капель 0,5 н. растворов: в первую — хлорида калия, во вторую — бромиды калия,

в третью — йодида калия. Добавьте в каждую пробирку по 3–4 капли 0,1 н. раствора AgNO_3 . Что наблюдаете? Отметьте цвет выпавших осадков. К полученным галогенидам добавьте по каплям концентрированный раствор аммиака. Что наблюдаете? В каких пробирках произошло растворение осадков? Напишите уравнения осуществимых реакций растворения галогенидов серебра в аммиаке, схемы первичной и вторичной диссоциации аммиачных комплексов серебра, математическое выражение констант нестойкости для комплексных соединений.

2. Повторите опыты получения галогенидов серебра и добавьте в каждую пробирку по 3–4 капли тиосульфата натрия. Напишите соответствующие уравнения реакций.

Вывод:

Тема: Свойства халькогенов и их соединений

Задания

1. При пропускании кислорода через озонатор его объем уменьшился на 5 мл. Определите объемы вступившего в реакцию кислорода и образовавшегося озона.

2. Какой объем озонированного кислорода, содержащего 30% озона, потребуется для сжигания 90 л смеси, содержащей метан и пропилен, с плотностью по водороду, равной 15,82?

3. В результате взаимодействия сероводорода с оксидом серы(IV) образовалось 100 г серы. Вычислите объем (н. у.) сероводорода, вступившего в реакцию.

4. В 400 мл воды растворили 200 г серного ангидрида. Чему равна массовая доля вещества в растворе?

5. Чему равна массовая доля вещества в растворе, полученном при растворении 100 г серного ангидрида в 400 мл 60%-го раствора серной кислоты с плотностью 1,7 г/мл?

6. Чему равна массовая доля вещества в растворе, полученном при смешивании 100 г 30%-го олеума

и 120 мл 40%-го раствора серной кислоты с плотностью 1,25 г/мл?

7. Отметьте ряды, в которых окислительная способность элементов уменьшается:

1) O, Se, Te; 2) O, Se, S;

3) S, Se, Te; 4) Se, S, O.

8. Объем озонированного кислорода, содержащего 25% озона, необходимый для сжигания 90 л смеси оксида углерода(II) и водорода, с плотностью по водороду 11,1, равен:

1) 24 л; 2) 65 л;

3) 40 л; 4) 50 л.

9. Объем воздуха, необходимый для полного сгорания 4,4 г сероводорода, равен:

1) 18,9 л; 2) 21,7 л;

3) 16,8 л; 4) 22,5 л.

10. К 40 г 12%-го раствора серной кислоты добавили 4 г оксида серы(VI). Массовая доля кислоты в полученном растворе равна:

1) 19%; 2) 28%;

3) 22%; 4) 34%.

11. Определите, какую массу оксида серы(VI) необходимо добавить к 100 г 91%-го раствора серной кислоты для того, чтобы получить 30%-й олеум.

1) 100 г; 2) 90 г;

3) 120 г; 4) 80 г.

12. Смешали 100 г 20%-го раствора серной кислоты и 40 г 50%-го раствора той же кислоты. Массовая доля кислоты в полученном растворе равна:

1) 19,7%; 2) 24,6%;

3) 27,5%; 4) 30,2%.

13. Сероводород, образовавшийся при взаимодействии избытка концентрированной серной кислоты с 14,4 г магния, пропустили через 160 г 12%-го раствора брома. Масса выпавшего осадка равна:

1) 2,3 г; 2) 5,5 г;

3) 4,8 г; 4) 3,84 г.

14. 20,8 г смеси сульфида железа(II) и пирита подвергли обжигу, в результате чего образовалось 16 г твердого остатка. Объем (н. у.) выделившегося газа равен:

- 1) 6,72 л; 2) 8,96 л;
3) 11,2 л; 4) 13,44 л.

15. Объем кислорода, содержащего озон, в результате разложения озона увеличился на 2%. Объемная доля озона в озонированном кислороде равна:

- 1) 6%; 2) 4%;
3) 7%; 4) 10%.

16. При нагревании растворили медь в 98%-м растворе серной кислоты, после чего массовая доля кислоты снизилась до 86,5%. Определите массовую долю сульфата меди в полученном растворе.

- 1) 6,4%; 2) 7,4%;
3) 8,4%; 4) 9,4%.

17. Определите массу 61,25%-го раствора серной кислоты, в которой необходимо растворить 40 г серного ангидрида, для получения 73,5%-го раствора серной кислоты.

- 1) 100 г; 2) 160 г;
3) 140 г; 4) 200 г.

18. Какие металлы при определенных условиях реагируют с концентрированной серной кислотой, но не реагируют с разбавленной серной кислотой?

- 1) медь; 2) железо;
3) алюминий; 4) серебро.

Лабораторные опыты

Цель работы: теоретически и экспериментально изучить химические свойства элементов VI-A группы; научиться объяснять зависимость свойств этих элементов и их соединений от строения их атомов, молекул.

 Опыт 1. Восстановительные свойства сероводорода

Реактивы и оборудование: растворы: 0,5 н. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ или FeCl_3 , 2 н. H_2SO_4 , насыщенная сероводородная вода, 0,5 н. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; пробирки.

Порядок выполнения

1. В пробирку внесите по 3–4 капли 0,5 н. раствора соли железа(III) и 2 н. раствора серной кислоты, затем добавьте по каплям сероводородную воду. Что наблюдаете?

2. В пробирку внесите 3–4 капли 0,5 н. раствора дихромата калия, 2–3 капли 2 н. раствора серной кислоты и добавьте по каплям насыщенный раствор сероводородной воды до изменения цвета раствора и образования осадка.

Напишите уравнения реакций.

Вывод:

⚗ Опыт 2. Химические свойства сульфитов

Реактивы и оборудование: 0,5 н. $K_2Cr_2O_7$, 0,5 н. Na_2SO_3 (K_2SO_3), 0,5 н. $KMnO_4$, 2 н. H_2SO_4 , 0,5 н. $NaNO_2$, 0,5 н. $BaCl_2$; пробирки.

Порядок выполнения

1. В две пробирки внесите отдельно по 4–5 капель 0,5 н. растворов дихромата калия и перманганата калия, добавьте в обе пробирки по 2–3 капли 2 н. раствора серной кислоты и 4–5 капель 0,5 н. раствора сульфита натрия (калия). Отметьте изменение цвета растворов в пробирках. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций, укажите роль сульфита.

2. В пробирку внесите 4–5 капель 0,5 н. раствора сульфита натрия (калия), 2–3 капли 2 н. раствора серной кислоты и 4–5 капель 0,5 н. раствора нитрита натрия. Что наблюдаете? С помощью 0,5 н. раствора хлорида бария установите присутствие в продуктах реакции сульфат-ионов. Напишите уравнение реакции окисления сульфита натрия нитритом натрия в кислой среде и уравнение качественной реакции на присутствие сульфат-ионов в растворе в молекулярном и ионном виде.

Вывод:

⚗ Опыт 3. Свойства тиосульфата натрия

Реактивы и оборудование: 0,5 н. $Na_2S_2O_3$, 2 н. H_2SO_4 , хлорная вода, йодная вода; пробирки.

Порядок выполнения. В три пробирки внесите по 5–6 капель 0,5 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и добавьте отдельно по 3–4 капли: в первую — 2 н. раствора серной кислоты, во вторую — хлорную воду, в третью — йодную воду. Что наблюдаете?

Отметьте выпадение осадка, выделение газа и обесцвечивание раствора. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций.

Вывод:

Тема: Свойства соединений элементов V группы главной подгруппы

Задания

1. Напишите уравнение реакции аммиака с серной и фосфорной кислотами в молекулярной и ионной форме.

2. 200 г 25%-го раствора аммиака прокипятили, при этом 20 г аммиака улетучилось. Какой стала массовая доля аммиака в растворе? Какая масса хлороводорода потребуется для его нейтрализации?

3. В концентрированную азотную кислоту поместили смесь меди и оксида меди(II) общей массой 32 г. Массовая доля меди в смеси 20%. Какой газ и в каком объеме при этом выделится? Какое количество вещества соли при этом получится?

4. Какую массу 10%-го раствора можно приготовить из азотной кислоты, полученной взаимодействием 2,02 кг нитрата калия с избытком серной кислоты?

5. Определите молярную концентрацию 63%-го раствора азотной кислоты ($\rho = 1,382$ г/мл).

6. Какую массу азотной кислоты можно получить из 1 кг аммиака при 70%-м выходе?

7. Напишите уравнения следующих реакций в молекулярной, ионной и сокращенной ионной формах:

- а) дигидрофосфат кальция + гидроксид кальция;
- б) фосфат кальция + фосфорная кислота;
- в) фосфат кальция + серная кислота;
- г) фосфат кальция + нитрат бария.

8. Напишите в молекулярной и ионной форме уравнения реакций мышьяковистой кислоты: а) с хлороводородной кислотой; б) с едким натром.

Лабораторные опыты

Цель работы: теоретически и экспериментально изучить химические свойства элементов V-A группы; научиться объяснять зависимость свойств соединений от их строения.

⚗ Опыт 1. Свойства аммиака и ионов аммония

Реактивы и оборудование: бромная вода, KMnO_4 (0,5M), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (конц.); спиртовка, пробирки.

Порядок выполнения

1. В пробирку внесите 2–3 капли бромной воды и 2–3 капли концентрированного раствора аммиака. Что наблюдаете? Как изменяется окраска бромной воды? Напишите уравнение реакции, учитывая, что аммиак окисляется до свободного азота.

2. Внесите в пробирку 2–3 капли 0,5M раствора перманганата калия и 3–5 капель концентрированного раствора аммиака. Полученную смесь слегка нагрейте. Как изменяется окраска раствора? Напишите уравнение реакции, учитывая, что аммиак окисляется до свободного азота, а перманганат калия в щелочной среде восстанавливается до оксида марганца(IV).

Вывод:

⚗ Опыт 2. Свойства солей азотистой кислоты

Реактивы и оборудование: растворы: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,05M), KMnO_4 (0,5M), H_2SO_4 (2 н.), KI (0,05M); NaNO_2 (0,1M), KBr (0,05M); спиртовка, пробирки.

Порядок выполнения

1. В две пробирки внесите: в 1-ю — 4–6 капель 0,05M раствора дихромата калия, а во 2-ю — 4–6 капель 0,05M раствора перманганата калия. В обе пробирки добавьте по 2–3 капли 2 н. раствора серной кислоты и по 4–6 капель 0,1M раствора нитрита натрия.

Пробирку с дихроматом калия слегка нагрейте. Что наблюдаете? Отметьте изменение окраски. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций.

2. В пробирку внесите 4–6 капель 0,1М раствора нитрита натрия и 2–3 капли 2 н. раствора серной кислоты, добавьте 4–6 капель 0,05М раствора йодида калия. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакции, имея в виду выделение йода и газа (NO). Повторите опыт с 0,05М раствором бромида калия. Идет ли в этом случае реакция?

Вывод:

⚠ Демонстрационный опыт. Реакция бурого кольца (коричневая кольцевая проба на нитраты)

Нитрат калия KNO_3 растворите в воде. Прилейте раствор нитрата калия в пробирку, наполненную на четверть раствором сульфата железа(II) $FeSO_4$. Затем осторожно, по каплям, добавьте в пробирку концентрированную серную кислоту так, чтобы, стекая по стенке пробирки, она образовала два слоя жидкости. Нитрат калия реагирует с серной кислотой, образуя азотную кислоту HNO_3 , которая взаимодействует с $FeSO_4$, образуя комплекс $[Fe(H_2O)_5NO]^{2+}$, что приводит к появлению коричневого (бурого) кольца между двумя слоями жидкости в пробирке (рис. 32).

Водный раствор, проверяемый на наличие нитратов и сульфата железа(II).

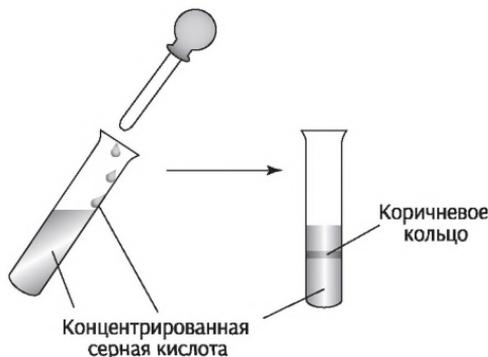


Рис. 32. Коричневая кольцевая проба на нитраты

Тема: Свойства соединений элементов IV группы главной подгруппы

Задания

1. Какую массу меди можно восстановить из ее оксида с помощью 24 кг углерода, если потери меди составляют 5%?
2. Какой объем водяного газа (н. у.) можно получить при пропускании водяного пара через 5 моль углерода?
3. Нитрат меди(II) прокалили до полного прекращения выделения бурого газа, после чего смешали с измельченным углем и снова прокалили. Что получилось в результате реакции? Обоснуйте ответ уравнениями реакций.
4. Какой объем оксида углерода(IV) можно получить при сжигании 112 л оксида углерода(II)?
5. Какой объем оксида углерода(IV) (н. у.) можно получить при разложении 250 г известняка с массовой долей примесей 20%, если выход CO_2 равен 80% от теоретического?
6. Карбонат кальция массой 2 кг подвергли прокаливанию. Масса остатка после прокаливания оказалась равной 1,8 кг. Какова массовая доля (%) карбоната, подвергшегося разложению?
7. Оксидом углерода(II), полученным из 5 кг угля, восстановили оксид железа(III). Какая масса железа при этом получена?
8. Через йодную воду пропустили смесь газов, состоящую из оксида углерода(IV), сероводорода и сернистого газа. Каков состав газовой смеси на выходе? Что содержится в растворе?

Лабораторные опыты

Цель работы: теоретически и экспериментально изучить химические свойства элементов IV-A группы; научиться объяснять зависимость свойств соединений от их строения.

А Опыт 1. Адсорбционная способность активированного угля ($S_{\text{актив}}$)
Реактивы и оборудование: водные растворы фуксина, метилоранжевого и метилфиолетового; 0,01 н. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 0,1 н.

KI, гранулы или порошок активированного угля; стеклянная палочка, микрошпатель, пипетка, резиновые пробки.

Порядок выполнения

1. Адсорбция красящих веществ.

В три пробирки внесите приблизительно на 1/4 объема растворы фуксина, метилоранжевого, метилфиолетового и добавьте в каждую пробирку по 2 микрошпателя активированного угля.

Пробирки закройте пробками, несколько раз энергично встряхните и оставьте в штативе на 2–3 мин. Что наблюдаете?

2. Адсорбция ионов из раствора.

В две пробирки внесите по 10 капель 0,01 н. раствора нитрата свинца(II).

В первую пробирку добавьте 1–2 капли 0,1 н. раствора KI. Образуется желтый осадок PbI_2 . Содержимое пробирки оставьте для сравнения.

Во вторую пробирку внесите 1 микрошпатель активированного угля, перемешайте стеклянной палочкой и оставьте в штативе на 1–2 мин. После этого жидкую фазу перенесите пипеткой в другую чистую пробирку и добавьте 1 каплю 0,1 н. раствора KI. Что наблюдаете? Поясните, почему выпавшего осадка меньше, чем в первой пробирке? Напишите уравнение реакции образования PbI_2 в молекулярном и ионном виде.

Вывод:

 Опыт 2. Получение оксида углерода(IV)

Реактивы и оборудование: $CaCO_3$ (крошка мела или мрамора), H_2O (дист.), HCl (конц.), раствор лакмуса; газоотводная трубка, пробирки.

Порядок выполнения

В пробирку внесите маленький кусочек мела или мрамора, добавьте 5–6 капель воды и 10–12 капель концентрированного раствора соляной кислоты. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в пробирку с водой. Пропускайте газ в течение 3-х мин., после чего добавьте в пробирку с водой 1 каплю лакмуса. Что наблюдаете? Почему? Напишите уравнение реакции получения оксида

углерода(IV). Какое равновесие устанавливается в растворе оксида углерода(IV) в воде? Как смещается это равновесие при добавлении: а) щелочи, б) кислоты? Почему?

Вывод:

Тема: Свойства соединений элементов III группы главной подгруппы

Задания

1. Электронное строение атома алюминия и его свойства. Как изменяются свойства у элементов III-A группы с ростом порядкового номера? Почему?

2. Чем определяется большая коррозионная стойкость алюминия? Опишите отношение алюминия к воде, кислотам и щелочам.

3. Алюминий растворили в соляной кислоте. Раствор разделили на две части. К одной из них прилили избыток раствора гидроксида калия, а к другой — избыток водного раствора аммиака. Будет ли отличаться содержимое пробирок? Составьте уравнения реакций.

4. Имеется смесь порошков железа, алюминия и меди массой 16 г. На половину смеси подействовали избытком раствора KOH, получив газ объемом 3,36 л (н. у.). К другой половине смеси добавили раствор соляной кислоты, выделился газ объемом 4,48 л (н. у.). Определите массовые доли металлов в смеси.

5. К раствору, в котором находится нитрат алюминия массой 42,6 г, прилили раствор, содержащий карбонат натрия массой 37,2 г. Осадок прокалили. Определите массу осадка после прокаливания.

6. Смесь порошка алюминия и меди массой 15 г обрабатывали раствором HCl ($\rho = 1,155$ г/мл) с массовой долей 30,55%, при этом выделилось 5,25 л газа (н. у.). Определите массовые доли металлов в смеси и объем раствора HCl, участвующий в реакции.

7. Какой объем раствора аммиака с $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2$ моль/л был взят для осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$ из 200 мл раствора

хлорида алюминия с массовой долей 30% ($\rho = 1,3$ г/мл)? Какой объем раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,5 моль/л потребуется для его полного растворения?

8. Какие продукты образуются при сливании растворов:
а) нитрата алюминия и карбоната калия; б) сульфата алюминия и сульфида калия? Почему?

9. Написать уравнения реакций:

- металлический алюминий + щелочной раствор нитрата калия;
- нитрид алюминия + горячий раствор гидроксида калия;
- нитрат алюминия + раствор сульфида натрия;
- карбид алюминия + концентрированный раствор щелочи.

Лабораторные опыты

Цель работы: теоретически и экспериментально изучить химические свойства элементов III-A группы; научиться объяснять зависимость свойств соединений от их строения, а также от строения атомов этих элементов.

 Опыт 1. Взаимодействие алюминия с разбавленными и концентрированными кислотами

Реактивы и оборудование: 2 н. растворы H_2SO_4 и HNO_3 ; конц. растворы кислот HCl , H_2SO_4 и HNO_3 ; алюминиевая фольга, спиртовка, пробирки.

Порядок выполнения

В три пробирки внесите по 3–4 капли 2 н. растворов кислот HCl , H_2SO_4 и HNO_3 . В каждую из них добавьте по небольшому кусочку алюминиевой фольги. Отметьте, в какой пробирке реакция протекает более энергично. Нагрейте пробирки. Сравните активность взаимодействия алюминия с этими кислотами при комнатной температуре и при нагревании. Составьте уравнения реакций.

Аналогично проделайте опыты с растворами концентрированных кислот. С какими кислотами реакция на холоду не протекает? Почему? Напишите уравнения реакций

взаимодействия алюминия с концентрированными кислотами на холоду и при нагревании на основании положения алюминия в электрохимическом ряду напряжения металлов, сделайте вывод о возможности взаимодействия его с разбавленными и концентрированными кислотами.

Вывод:

 **Опыт 2. Взаимодействие алюминия с раствором гидроксида натрия**

Реактивы и оборудование: 2 н. раствор NaOH; алюминиевая фольга, пробирки.

Порядок выполнения

В пробирку с кусочком алюминиевой фольги внесите 5–6 капель 2 н. раствора NaOH. Наблюдаете выделение газа?

Составьте уравнение реакции и подберите коэффициенты ионно-электронным методом.

Вывод:

 **Опыт 3. Получение и свойства гидроксида алюминия**

Реактивы и оборудование: 0,5 н. раствор соли алюминия, 0,5 н. раствор NaOH (KOH); пробирки.

Порядок выполнения

В две пробирки внесите по 5–6 капель 0,5 н. раствора соли алюминия и добавляйте по каплям 0,5 н. раствор гидроксида натрия (калия) до образования осадка.

В 1-ю пробирку добавьте избыток щелочи, а во 2-ю — 2 н. раствор HCl до растворения осадка.

Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, имея в виду, что алюминат образуется в форме гидросокомплекса $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Вывод:

Тема: Свойства соединений элементов II группы главной подгруппы

Задания

1. Как изменяются свойства гидроксидов у *s*-элементов II группы? К раствору, содержащему соли бериллия и магния, добавили избыток раствора гидроксида калия. Какое вещество выпало в осадок? Какие ионы оказались в растворе? Напишите уравнения реакций.

2. Почему гидроксид магния растворяется в воде в присутствии хлорида аммония и не растворяется в присутствии хлорида натрия?

3. Известковую воду разделили на две одинаковые порции. Через одну пропустили диоксид углерода до растворения выпавшего осадка. Затем обе порции вновь слили. Что произошло?

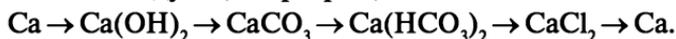
4. Объясните, почему при пропускании диоксида углерода через раствор хлорида или нитрата кальция осадок не выпадает, а при действии CO_2 на известковую воду — выпадает?

5. В 100 мл насыщенного раствора содержится $1,5 \cdot 10^{-6}$ г BaCrO_4 . Рассчитайте произведение растворимости хромата бария.

6. Напишите уравнения реакций, протекающих при осуществлении следующих превращений:



7. Напишите уравнения реакций, протекающих при осуществлении следующих превращений:



8. Определите массовую долю примесей в техническом карбиде кальция, если при полном разложении 1,8 кг образца образовалось 560 л ацетилена (н. у.).

Лабораторные работы

Цель работы: теоретически и экспериментально изучить химические свойства элементов II-A группы; научиться объяснять зависимость свойств соединений от их строения, а также от строения атомов этих элементов.



Опыт 1. Взаимодействие металлического магния с кислотами

Реактивы и оборудование: магниевая лента или порошок магния, 2 н. раствор HCl, 2 н. раствор HNO₃, конц. раствор H₂SO₄; пробирки, микрошпатель.

Порядок выполнения

В три пробирки внесите по небольшому кусочку магниевой ленты или добавьте по 1 микрошпателю порошка магния.

В одну пробирку добавьте несколько капель 2 н. раствора соляной кислоты, во вторую — несколько капель 2 н. раствора азотной кислоты, в третью — 2–3 капли концентрированного раствора серной кислоты. Что наблюдаете? Напишите уравнения протекающих при этом реакций.

Вывод:



Опыт 2. Получение и исследование свойств гидроксида магния

Реактивы и оборудование: 0,5 н. раствор MgCl₂, 2 н. раствор NaOH, 2 н. раствор HCl, 2 н. раствор NH₄Cl; пробирки.

Порядок выполнения

В три пробирки внесите по 3–4 капли 0,5 н. раствора хлорида магния и 2–3 капли 2 н. раствора гидроксида натрия. Отметьте образование осадков.

В 1-ю пробирку добавьте несколько капель 2 н. раствора соляной кислоты, во 2-ю — несколько капель 2 н. раствора хлорида аммония. Что наблюдаете? В 3-ю пробирку добавьте избыток 2 н. раствора гидроксида натрия. Отметьте наблюдаемое явление. Растворяется ли осадок?

Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионном видах.

Вывод:



Опыт 3. Образование и разложение гидрокарбоната кальция

Реактивы и оборудование: тонкорастертый мел (карбонат кальция), дистиллированная вода, 2 н. раствор HCl; газоотводная трубка с пробкой, спиртовка, микрошпатель, пробирки.

Порядок выполнения

В две пробирки внесите по 1 микрошпателю тонкорастертого мела (карбоната кальция); в 1-ю пробирку добавьте

10 капель дистиллированной воды, а во 2-ю — 10 капель 2 н. раствора соляной кислоты. Вторую пробирку с выделяющимся CO_2 закройте пробкой с газоотводной трубкой и опустите ее в суспензию карбоната кальция. Через некоторое время карбонат кальция растворится вследствие образования гидрокарбоната кальция. Полученный раствор гидрокарбоната кальция разделите на три части, растворы в двух пробирках оставьте для следующего опыта (пробирки 1 и 2), а раствор в третьей пробирке прокипятите и отметьте вновь образование осадка карбоната кальция. Напишите уравнения реакций. Какой вид жесткости воды можно устранить кипячением?

Вывод:

Тема: Свойства соединений элементов I группы главной подгруппы

Задания

1. Какой из гидроксидов щелочных металлов является наиболее слабым, а какой — наиболее сильным основанием? Почему?
2. Назовите сходные и отличительные черты щелочных и щелочноземельных металлов.
3. Какая соль получится, если через 100 мл 32%-го раствора гидроксида калия ($\rho = 1,31$ г/мл) пропустить весь диоксид углерода, который образовался при сжигании 18 л метана (н. у.)? Определите массу соли.
4. При электролизе 250 г 30%-го раствора хлорида натрия выделилось 10 л водорода (н. у.). Определите, какая массовая доля хлорида натрия разложилась и сколько г гидроксида натрия образовалось?
6. Почему натрий нельзя хранить на воздухе? Как правильно хранить натрий?
7. В сосуд с 45 мл воды поместили кусочек натрия массой 2,3 г. Какова массовая доля гидроксида натрия в образовавшемся растворе по окончании реакции?

Лабораторные опыты

Цель работы: теоретически и экспериментально изучить химические свойства элементов I-A группы; научиться объяснять зависимость свойств соединений от их строения, а также от строения атомов этих элементов.

 Опыт 1. Окрашивание пламени солями щелочных металлов

Реактивы и оборудование: насыщенные растворы солей щелочных металлов, конц. раствор HCl, стальная проволоочка; спиртовка, пробирки.

Порядок выполнения

Перед началом опыта прокалите петлю стальной проволоочки в пламени горелки до тех пор, пока цвет пламени не перестанет изменяться (если проволоочка после прокаливания все же меняет окраску пламени, то обмакните ее в концентрированный раствор соляной кислоты и снова прокалите в пламени горелки). На очищенной проволоочке внесите в пламя горелки каплю раствора соли исследуемых металлов в следующей последовательности: соли лития, калия, рубидия и натрия.

Отметьте изменение окраски пламени. Занесите наблюдения в таблицу.

Катион металла	Окраска пламени
Литий Li ⁺	
Калий K ⁺	
Рубидий Rb ⁺	
Натрий Na ⁺	

Вывод:

Опыт 2. Взаимодействие металлов со щелочами

Реактивы и оборудование: NaOH или KOH 2 н., алюминий (метал.), цинк (метал.); спиртовка, водяная баня, пробирки.

Порядок выполнения

В две пробирки налейте по 5–10 капель раствора NaOH или KOH и опустите кусочки алюминия и цинка. Обе пробир-

ки слегка нагрейте на водяной бане. Наблюдайте выделение водорода. Составьте уравнения реакций, учитывая, что получаются соответствующие гидроксокомплексы (координационное число алюминия и цинка равно 4).

Вывод:

Тема: Свойства соединений *d*-элементов I группы

Задания

1. Какую степень окисления проявляют в соединениях медь, серебро и золото? Какая степень окисления наиболее характерна для каждого из них? В чем можно растворить данные металлы? Составьте уравнения соответствующих реакций.

2. Почему температуры плавления и кипения металлов подгруппы меди значительно выше, чем щелочных металлов?

3. Почему хлорид серебра растворяется в концентрированных растворах аммиака, поваренной соли и тиосульфата натрия? Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций.

4. Почему нерастворимые соли меди(I) и серебра растворяются: а) в растворах аммиака; б) в концентрированных растворах галогеноводородных кислот или их солей со щелочными металлами? Покажите это на примере реакций:



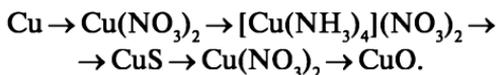
5. Через 1 л раствора сульфата меди(II) с массовой долей соли 18% ($\rho = 1,12$ г/мл) пропустили 23,2 л сероводорода (н. у.). Какое вещество выпало в осадок? Какова его масса?

6. Какой объем 20%-го раствора азотной кислоты ($\rho = 1,115$ г/мл) потребуется для полного растворения 20 г меди?

7. Составьте уравнения реакций, протекающих при осуществлении следующих превращений:



8. Составьте уравнения реакций, протекающих при осуществлении следующих превращений:



9. Закончите уравнения реакций:

- а) $\text{Au} + \text{KCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 =$; в) $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCHO} =$;
б) $\text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} =$; г) $\text{Cu} + \text{O}_2 + \text{NH}_4\text{OH} =$.

Лабораторные опыты

Цель работы: теоретически и экспериментально изучить химические свойства элементов I–V группы; научиться объяснять зависимость свойств элементов и соединений от их строения.

 Опыт 1. Восстановительные свойства меди

Реактивы и оборудование: растворы: 2 н. HCl , H_2SO_4 , HNO_3 ; конц. HCl , H_2SO_4 , HNO_3 ; твердое вещество — медная стружка (порошок), спиртовка, микрошпатель, пробирки.

Порядок выполнения

В три пробирки внесите по 1 микрошпателью медной стружки (порошка) и прибавьте по 5–6 капель 2 н. растворов кислот: в 1-ю — соляной, во 2-ю — серной, в 3-ю — азотной. Что наблюдаете?

Повторите опыт с концентрированными кислотами без нагревания и при **осторожном нагревании**.

Напишите уравнения реакций.

Вывод:

 Опыт 2. Получение йодида меди(I)

Реактивы и оборудование: растворы: 0,5 н. CuSO_4 , 0,5 н. KI , 0,5 н. Na_2SO_3 ; пробирки.

Порядок выполнения

Внесите в пробирку по 3–4 капли 0,5 н. растворов сульфата меди(II) и йодида калия. Отметьте наблюдаемые явления: выпадение осадка и окрашивание содержимого пробирки в желтый цвет. Добавьте в пробирку несколько капель раство-

ра сульфата натрия до исчезновения желтой окраски. Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном видах.

Вывод:

Тема: Свойства соединений d-элементов II группы

Задания

1. Какое место в ряду напряжений занимают Zn, Cd, Hg? Как это отражается на их реакциях с кислотами? Может ли кадмий вытеснять цинк и ртуть из растворов их солей?

2. Чем отличаются процессы растворения ртути:

а) в избытке HNO_3 ;

б) в присутствии избытка самой ртути?

Напишите уравнения этих реакций.

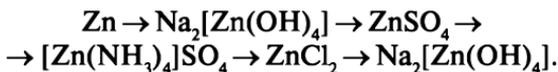
3. Напишите уравнения реакций, протекающих при добавлении щелочи к раствору, содержащему ионы Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} .

4. Напишите уравнения реакций взаимодействия растворов:

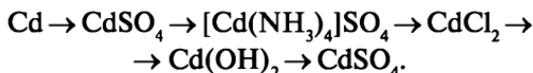
а) $\text{Zn}(\text{CN})_2$ и KCN ;

б) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2CO_3 .

5. Составьте ионные и молекулярные уравнения реакций, протекающих при следующих превращениях:



6. Составьте ионные и молекулярные уравнения реакций, протекающих при следующих превращениях:



7. Цинковую пластинку массой 70 г поместили в раствор нитрата свинца(II). Через некоторое время масса пластинки стала равна 88,4 г. Какая масса цинка перешла в раствор в виде ионов? Какая масса свинца осела на пластинке?

8. Какой объем серной кислоты с массовой долей 90% ($\rho = 1,814$ г/мл) потребуется для растворения 10 г цинка?

Лабораторные опыты

Цель работы: теоретически и экспериментально изучить химические свойства элементов II-V группы; научиться объяснять зависимость свойств элементов и соединений от их строения.

А Опыт 1. Получение и свойства гидроксидов цинка и кадмия
Реактивы и оборудование: растворы: 0,5 н. $Zn(NO_3)_2$ ($ZnCl_2$), 0,5 н. $CdCl_2$, 0,5 н. Na_2S , 2 н. KOH ($NaOH$), 0,5 н. HCl , 25% $NH_3 \cdot H_2O$; пробирки.

Порядок выполнения

1. В три пробирки внесите по 4–5 капель 0,5 н. раствора соли цинка (нитрата или хлорида) и добавьте по каплям 2 н. раствор гидроксида натрия (калия) до появления осадка. Отметьте цвет выпавшего осадка. Испытайте полученные гидроксиды растворами кислоты, щелочи и аммиака. Для этого внесите отдельно по 5–6 капель в 1-ю пробирку — 0,5 н. раствор соляной кислоты, во 2-ю — 2 н. раствор гидроксида натрия (калия), в 3-ю — концентрированный раствор аммиака. Опишите наблюдения.

Проведите аналогичные опыты с солью кадмия (сульфатом или хлоридом). Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

Напишите выражения для констант нестойкости комплексных соединений, учитывая, что координационные числа цинка и кадмия равны 4.

2. В пробирки с полученными аммиакатами цинка и кадмия добавьте по каплям 0,5 н. раствор сульфида натрия. Опишите происходящие изменения.

Вывод:

А Опыт 2. Взаимодействие цинка со щелочами

Реактивы и оборудование: растворы: 2 н. KOH ($NaOH$), Zn (гран.); спиртовка, пробирки.

Порядок выполнения

К 4–5 каплям раствора гидроксида натрия добавьте гранулу цинка, пробирку слегка подогрейте. Что происходит? Какой газ выделяется? Напишите уравнение реакции.

Вывод:

Тема: Свойства соединений хрома

Задания

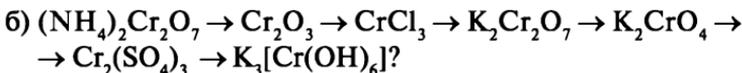
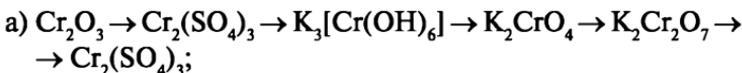
1. Какие оксиды получают при термическом разложении дихромата аммония и вольфрамата аммония? Напишите уравнения этих реакций и укажите различие в их характере.

2. Какими реакциями можно получить оксиды хрома? Как меняется их характер с увеличением степени окисления хрома? Какова растворимость оксидов хрома в воде, и какому из них соответствует гидроксид, который нельзя выделить в свободном состоянии?

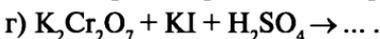
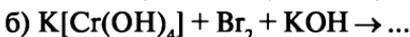
3. Сколько л хлора (н. у.) выделится при взаимодействии 11,76 г дихромата калия с избытком концентрированной соляной кислоты?

4. Какой объем раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 1 моль/л и какой объем 3%-го раствора H_2O_2 ($\rho = 1$ г/мл) потребуются для реакции с хлоридом хрома(III) массой 100 г?

5. Как можно осуществить следующие превращения:



7. Закончите уравнения реакций:



Лабораторные опыты

Цель работы: изучить химические свойства хрома и его соединений; установить зависимость кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений хрома от степени окисления.

△ Опыт 1. Окислительные свойства соединений хрома(VI)
Реактивы и оборудование: 0,5 н. $K_2Cr_2O_7$, 0,5 н. KI, 0,5 н. Na_2SO_3 (K_2SO_3), 3% H_2O_2 , 2 н. H_2SO_4 , 1% крахмал; пробирки.

Порядок выполнения

1. Окисление йодида калия.

В пробирку внесите 4–5 капель 0,5 н. раствора дихромата калия, 2–3 капли 2 н. раствора серной кислоты и добавьте 3–4 капли 0,5 н. раствора йодида калия. Отметьте изменение окраски раствора. Докажите с помощью 1%-го раствора крахмала присутствие в реакционной смеси свободного йода. Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции.

2. Окисление сульфита натрия.

В пробирку внесите 4–5 капель 0,5 н. раствора сульфита натрия (калия), добавьте 3–4 капли 2 н. раствора серной кислоты и 4–5 капель 0,5 н. раствора дихромата калия. Отметьте изменение цвета реакционной смеси. Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции.

Вывод:

△ Опыт 2. Получение и свойства гидроксида хрома(III)
Реактивы и оборудование: 0,5 н. соль хрома(III), 2 н. NaOH (KOH), 2 н. HCl, 2 н. H_2SO_4 ; пробирки.

Порядок выполнения

В две пробирки внесите по 4–5 капель 0,5 н. раствор соли хрома(III) и по 2–3 капли 2 н. раствора гидроксида натрия (калия). Опишите наблюдения. Исследуйте отношение гидроксида хрома к кислоте и избытку щелочи, для чего в каждую пробирку отдельно добавьте по каплям 2 н. раствор соляной (серной) кислоты и 2 н. раствор щелочи до растворения осадка. Объясните наблюдаемые признаки реакций. Напишите уравнения реакций получения гидроксида хрома(III) и

взаимодействия его с кислотой и щелочью в молекулярном и ионном виде. Для гидроксида хрома(III) составьте уравнения ступенчатой диссоциации.

Вывод:

Тема: Свойства соединений марганца

Задания

1. Укажите сходство и различие в строении атомов VII группы главной и побочной подгруппы на примере марганца и хлора. Каким образом это сказывается на их свойствах?

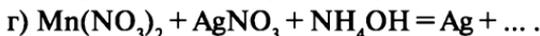
2. Что образуется: а) при нагревании диоксида марганца с концентрированной соляной кислотой; б) при сплавлении диоксида марганца с гидроксидом натрия и нитратом натрия? Какие свойства проявляет диоксид марганца в этих реакциях?

3. Имеются растворы $MnSO_4$, $NaOH$, $Cr_2(SO_4)_3$. Как, используя эти реактивы, получить нерастворимый в воде $Mn(CrO_2)_2$?

4. Чему равна масса калийной селитры, которая расходуется на получение манганата калия из технического диоксида марганца массой 4,35 кг, содержащего 12% примесей?

5. Вычислите массовую долю $FeSO_4$ в образце соли, частично окислившейся кислородом воздуха, если на титрование ее раствора объемом 25,0 мл пошло 20,0 мл раствора $KMnO_4$ с $c(\frac{1}{5} KMnO_4) = 0,025$ моль/л. Раствор соли был приготовлен из навески массой 0,38 г в мерной колбе объемом 100 мл.

6. Закончить уравнения реакций:



Лабораторные опыты

Цель работы: теоретически и экспериментально изучить химические свойства *d*-элементов VII-B группы; научиться объяснять зависимость свойств элементов и их соединений от строения.

 Опыт 1. Окислительные свойства оксида марганца(IV)

Реактивы и оборудование: конц. HCl, 2 н. H₂SO₄, 0,5 н. FeSO₄, порошок MnO₂; микрошпатель, йодкрахмальная бумага, пробирки.

Порядок выполнения

В две пробирки внесите по 1 микрошпателью MnO₂. Добавьте в 1-ю пробирку конц. HCl и с помощью йодкрахмальной бумаги убедитесь в выделении из нее хлора. Во 2-ю внесите по 3–4 капли 2 н. раствора серной кислоты и 0,5 н. раствора сульфата железа(II). Отметьте происходящие изменения в пробирках. Напишите уравнения ОВР.

Вывод:

 Опыт 2. Получение гидроксида марганца(II) и его свойства

Реактивы и оборудование: сульфат марганца(II) MnSO₄ (0,5 н.), гидроксид натрия NaOH (2 н.), соляная кислота HCl (конц.); пипетки, пробирки, стеклянная палочка.

Порядок выполнения

В пробирку внесите 8–10 капель раствора соли марганца(II) и столько же капель раствора гидроксида натрия. Полученный осадок разделите на три пробирки. В первой пробирке размешайте осадок стеклянной палочкой и оставьте стоять его на воздухе. Во вторую пробирку прилейте несколько капель соляной кислоты, а в третью — 3–4 капли раствора щелочи. Что происходит в каждом случае? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

Вывод:

Тема: Свойства соединений железа

Задания

1. В чем проявляется сходство и в чем различие:
 - а) железа и никеля;
 - б) железа и кобальта?
2. Какое из трех соединений: $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ или $\text{Ni}(\text{OH})_2$ обладает более сильными восстановительными свойствами? Почему?
3. Напишите уравнения реакций взаимодействия гидроксидов железа(III), кобальта(III) и никеля(III) с концентрированными и разбавленными растворами соляной и азотной кислот.
4. При действии на сплав железа с медью 20%-го раствора соляной кислоты ($\rho = 1,1$ г/мл) выделилось 448 мл газа (н. у.). Какой объем соляной кислоты пошел на эту реакцию, и какова масса сплава, если в нем содержалось 20% железа?
5. Напишите уравнения реакций превращения Fe^{2+} в Fe^{3+} и Fe^{3+} в Fe^{2+} .
6. Какая соль образуется при действии хлора на $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$? Напишите уравнение реакции.
7. Объясните, почему не образуется сульфид и йодид железа(III) в обменных реакциях в растворах. Допишите уравнения реакций:
 - а) $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- = \dots$;
 - б) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow \dots$.
8. Закончите уравнения реакций:
 - а) $\text{FeSO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NO} + \dots$;
 - б) $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} = \dots$;
 - в) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{O}_2 + \dots$.

Лабораторные опыты

Цель работы: теоретически и экспериментально изучить химические свойства *d*-элементов VIII-B группы; научиться объяснять зависимость свойств элементов и их соединений от строения.

⚠ Опыт 1. Получение гидроксидов железа(II) и железа(III) и исследование их свойств

Реактивы и оборудование: растворы: 2 н. KOH (NaOH), 2 н. H_2SO_4 , дист. H_2O , кристаллы $FeSO_4$, соль железа(III); пробирки; пробирки, микрошпатель.

Порядок выполнения

1. В три пробирки внесите по 0,5 микрошпателя кристаллов сульфата железа(II), 5–6 капель воды и перемешайте до растворения. Добавьте в каждую пробирку 3–4 капли 2 н. раствора гидроксида калия (натрия). Затем внесите раздельно в 1-ю пробирку избыток раствора гидроксида калия (натрия), во 2-ю — 3–4 капли 2 н. раствора серной кислоты, а 3-ю оставьте на воздухе. Что наблюдаете? Отметьте цвет образующегося осадка, его изменение во времени. Напишите соответствующие уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

2. Аналогично получите гидроксид железа(III) и исследуйте его свойства. Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионном виде.

Вывод:

⚠ Опыт 2. Восстановительные свойства солей железа(II)

Реактивы и оборудование: растворы: 3% H_2O_2 , 0,01 н. NH_4SCN (KSCN), 0,5 н. $KMnO_4$, кристаллы соли железа(II), дист. H_2O ; пробирки ; пробирки, микрошпатель.

Порядок выполнения

В три пробирки внесите по 2–3 кристаллика соли железа(II), по 2–3 капли воды и по 2 капли 2 н. раствора серной кислоты. Добавьте в 1-ю пробирку 2 капли 3%-го раствора пероксида водорода, во 2-ю — 2 капли 0,5 н. раствора перманганата калия, 3-ю пробирку оставьте для контроля. Затем во все три пробирки внесите по 2 капли 0,01 н. раствора тиоцианата аммония (калия). В каких пробирках появилось красное окрашивание и почему? Напишите соответствующие уравнения окислительно-восстановительных реакций.

Вывод:

Экспериментальные задачи

1. Определите с помощью:

- а) лакмуса, в какой из трех данных пробирок находится кислота, в какой — щелочь, в какой — вода;
- б) фенолфталеина, в какой из трех пробирок находится щелочь;
- в) метилового оранжевого, в какой из двух пробирок находится кислота, а в какой — щелочь.

2. Подвергается ли гидролизу нитрат алюминия? Сделайте обоснованное предположение, а затем проверьте его на практике.

3. Вам выданы 3 пробирки с растворами нитрата алюминия, сульфида натрия и сульфата калия. Определите, используя только индикаторы, какой раствор содержится в каждой пробирке. Обоснуйте свой ответ уравнениями реакций.

4. Имеются 3 пробирки с сухими веществами: в 1-й — сульфат натрия, во 2-й — сульфат магния, в 3-й — сульфат аммония. Определите, в какой пробирке сульфат аммония. Докажите это. Получите сульфат аммония, исходные вещества — аммиак и серная кислота. Испытайте лакмусом раствор нитрата аммония и объясните наблюдающиеся явления.

5. Имеются 3 пробирки с концентрированными кислотами — серной, хлороводородной и азотной. Имея в своем распоряжении медь, определите, в какой пробирке какая кислота. Напишите уравнения реакций.

6. Докажите экспериментально, что оксид меди(II) обладает основными свойствами. Какие реакции необходимо осуществить? Опишите наблюдения и составьте уравнения реакций.

7. Вам выдали оксид меди(II). Предложите способ получения из него гидроксида меди(II). Проведите эти реакции. Что наблюдаете? Как доказать, что получен гидроксид меди?

8. Выданы вещества: кристаллогидрат сульфата меди(II), карбонат магния, гидроксид натрия, железо, соляная кислота, хлорид железа(III). Пользуясь этими веществами, получите: а) гидроксид железа(III); б) гидроксид магния; в) медь.

Составьте уравнения реакций проделанных вами опытов в молекулярном, полном и сокращенном ионном виде.

9. В пронумерованных пробирках находятся растворы следующих веществ: сульфата меди, хлорида аммония, карбоната калия, йодида калия. Для анализа предоставлены следующие реактивы: серная кислота, гидроксид натрия, нитрат серебра. С помощью перечисленных реактивов, проделав необходимые химические реакции, определите, какие вещества находятся в пронумерованных пробирках.

10. Не пользуясь никакими другими реактивами, распознайте водные растворы веществ, находящихся в пронумерованных пробирках. Выданные вещества: соляная кислота, карбонат натрия, хлорид бария, серная кислота.

11. Налейте в пробирку 1–2 мл конц. серной кислоты и опустите в нее кусочек цинка. Обратите внимание на скорость реакции. Перелейте содержимое в другую пробирку с 5–10 мл воды. Изменилась ли скорость реакции? Составьте уравнение происходящей реакции в молекулярном, ионном и сокращенном ионном виде.

12. Проведите реакции между следующими веществами: а) раствором йодида калия и хлорной водой; б) соляной кислотой и алюминием; в) конц. серной кислотой и медью (при нагревании). Составьте уравнения реакций, покажите переход электронов.

13. Смешайте раствор карбоната натрия и хлорида алюминия. Подробно опишите свои наблюдения и объясните их, составив уравнения реакций.

ТИПОВЫЕ РАСЧЕТНЫЕ ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЕМ

I. Расчеты по формулам

- ✓ 1. Вычисления, связанные с основными понятиями химии (относительная атомная масса, относительная молекулярная масса, молярная масса, количество вещества, число Авогадро, масса атома, масса молекулы).

Пример 1. Рассчитайте относительную молекулярную массу, молярную массу и массу молекулы аммиака NH_3 .

Решение.

1. Рассчитаем относительную молекулярную массу аммиака, используя значения относительных атомных масс соответствующих элементов:

$$M_r(\text{NH}_3) = A_r(\text{N}) + 3A_r(\text{H}) = 14 + 3 = 17.$$

2. Молярная масса численно совпадает с относительной молекулярной массой:

$$M(\text{NH}_3) = M_r(\text{NH}_3) = 17 \text{ г/моль}.$$

3. Вычисляем массу молекулы аммиака:

1 способ:

$$m_m(\text{NH}_3) = \frac{M(\text{NH}_3)}{N_A(\text{NH}_3)} = \frac{17 \text{ г/моль}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 2,8 \cdot 10^{-23} \text{ г}.$$

2 способ:

$$m_m(\text{NH}_3) = A_r(\text{NH}_3) \cdot 1 \text{ а.е.м.} = 17 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 2,8 \cdot 10^{-23} \text{ г}.$$

Пример 2. Какое количество вещества и сколько молекул составляют 19,6 г фосфорной кислоты?

Решение.

1. Рассчитаем количество вещества фосфорной кислоты:

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{19,6 \text{ г}}{98 \text{ г/моль}} = 0,2 \text{ моль}.$$

2. Рассчитаем число молекул фосфорной кислоты:

$$N(\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot N_A = \\ = 0,2 \text{ моль} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 1,204 \cdot 10^{23}.$$

✓ 2. Расчет массовой доли химического элемента по формуле вещества.

Пример. Вычислите массовые доли углерода, водорода и кислорода в уксусной кислоте.

Решение.

1. Определяем молярную массу уксусной кислоты:

$$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ г/моль};$$

2. По формуле $\omega(X) = \frac{A_r(X) \cdot n}{M_r} \cdot 100\%$ рассчитываем мас-

совую долю элементов в соединении:

$$\omega(\text{C}) = \frac{2 \cdot 12}{60} \cdot 100\% = 40,0\%; \quad \omega(\text{H}) = \frac{4 \cdot 1}{60} \cdot 100\% = 6,67\%;$$

$$\omega(\text{O}) = \frac{16 \cdot 2}{60} \cdot 100\% = 53,33\%.$$

Ответ: 53,33%.

✓ 3. Нахождение простейших и молекулярных формул химических соединений (неорганических и органических):

- а) по массовым долям элементов;
- б) по продуктам сгорания;
- в) по данным об объемах газообразных исходных веществ и продуктов реакции;
- г) нахождение формул кристаллогидратов.

Пример 1. Массовая доля кислорода в оксиде трехвалентного металла составляет 47,06%. Определите металл.

Решение.

1. Запишем формулу оксида в виде Me_2O_3 и определим его молярную массу, пользуясь формулой:

$$\omega(X) = \frac{A_r(X) \cdot n}{M_r} \cdot 100\%;$$

$$M_r = \frac{A_r(\text{O}) \cdot n}{\omega(\text{O})} \cdot 100\%;$$

$$M(\text{Me}_2\text{O}_3) = \frac{3 \cdot 16}{47,06\%} \cdot 100\% = 102 \text{ г/моль}.$$

2. Рассчитаем молярную массу металла:

$$M(\text{Me}) = \frac{M(\text{Me}_2\text{O}_3) - 3 \cdot M(\text{O})}{2};$$

$$M(\text{Me}) = \frac{102 - 3 \cdot 16}{2} = 27 \text{ г/моль}.$$

Следовательно, металл — алюминий.

Ответ: Al.

Пример 2. Определить молекулярную формулу оксида фосфора, содержащего 43,7% фосфора. Плотность по воздуху паров этого оксида — 9,8.

Решение.

1. Обозначим простейшую формулу P_xO_y , молекулярную — $(\text{P}_x\text{O}_y)_p$.

2. Примем массу оксида $m(\text{P}_x\text{O}_y) = 100$ г, тогда

$$m(\text{P}) = m(\text{оксида}) \cdot \omega(\text{P}) = 43,7 \text{ г};$$

$$m(\text{O}) = 100 - m(\text{P}) = 100 - 43,7 = 56,3 \text{ г}.$$

3. Найдем количества веществ атомарных фосфора и кислорода:

$$n = \frac{m}{M}; \quad n(\text{P}) = \frac{43,7 \text{ г}}{31 \text{ г/моль}} = 1,41 \text{ моль};$$

$$n(\text{O}) = \frac{56,3 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 3,52 \text{ моль}.$$

3. Найдем отношение числа атомов элементов в химическом соединении, т. е. простейшую формулу:

$$x : y = n(\text{P}) : n(\text{O}) = 1,41 : 3,52 = 1 : 2,5 = 2 : 5.$$

Следовательно, простейшая формула — P_2O_5 .

Атомному соотношению 2:5 соответствуют формулы $(\text{P}_2\text{O}_5)_p$, где $p = 1, 2, 3 \dots$

5. Для нахождения p вычислим молярную массу соединения по относительной плотности:

$$M(\text{P}_2\text{O}_5)_p = 29 \cdot D_{\text{возд.}} = 29 \text{ г/моль} \cdot 8 = 284 \text{ г/моль.}$$

$$6. p = \frac{M((\text{P}_2\text{O}_5)_p)}{M(\text{P}_2\text{O}_5)} = \frac{284 \text{ г/моль}}{142 \text{ г/моль}} = 2.$$

Следовательно, молекулярная формула оксида — $(\text{P}_2\text{O}_5)_2$ или P_4O_{10} .

Ответ: P_4O_{10} .

Пример 3. При сжигании 0,46 г вещества получено 0,448 л (н. у.) оксида углерода(IV) и 0,54 г воды. Плотность паров этого вещества по водороду 23. Выведите молекулярную формулу этого вещества.

Решение.

1. Устанавливаем элементный состав вещества. Поскольку при сгорании вещества в кислороде образуются CO_2 и H_2O , то в состав вещества, кроме углерода и водорода, может входить и кислород: таким образом $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ — простейшая формула; $(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z)_p$ — молекулярная формула.

2. Определим, входит ли в состав вещества кислород. Находим количество вещества углерода и водорода, входящих в состав соединения.

$$\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}; n = \frac{V}{V_M}; n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = \frac{0,448 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,02 \text{ моль};$$

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = 0,02 \text{ моль};$$

$$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}; n = \frac{m}{M}; \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H})} = \frac{1}{2};$$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot \frac{0,54 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,06 \text{ моль.}$$

3. Рассчитываем массу кислорода, входящего в состав вещества:

$$\begin{aligned} m(\text{O}) &= m(\text{в-ва}) - m(\text{C}) - m(\text{H}) = \\ &= 0,46 - 0,02 \cdot 12 - 0,06 \cdot 1 = 0,16 \text{ г.} \end{aligned}$$

4. Определяем количество вещества кислорода:

$$n(\text{O}) = \frac{0,16 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 0,01 \text{ моль.}$$

5. Находим атомное соотношение элементов в веществе:

$$x : y : z = n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 0,02 : 0,06 : 0,01 = 2 : 6 : 1.$$

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ — простейшая формула.

6. Для нахождения p воспользуемся дополнительным условием:

$$M(\text{в-ва}) = 2 \cdot D(\text{H}_2) = 2 \text{ г/моль} \cdot 23 = 46 \text{ г/моль,}$$

следовательно, $46p = 46$; $p = 1$.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ — истинная формула.

Ответ: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

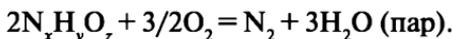
Пример 4. При сжигании смеси, состоявшей из двух объемов неизвестного газа и полутора объемов кислорода, образовалась смесь из одного объема азота и трех объемов водяного пара. Во всех случаях объемы газов измерены при одинаковых условиях.

Решение.

Так как при сгорании неизвестного газа в кислороде образуются N_2 и H_2O , то в состав газа входят азот, водород и возможно кислород: $\text{N}_x\text{H}_y\text{O}_z$.

Согласно закону объемных отношений объемы газов пропорциональны их количествам и равны коэффициентам в уравнении реакции.

1. Запишем уравнение реакции:



2. По закону сохранения массы веществ число атомов элементов в левой и правой частях уравнения равно:

$$\begin{cases} 2x = 2; & x = 1; \\ 2y = 6; & y = 3; \\ 2z + 3 = 3; & z = 0. \end{cases}$$

Следовательно, формула неизвестного газа — NH_3 .

Ответ: NH_3 .

Пример 5. Выведите формулу кристаллогидрата фосфата цинка, если известно, что массовая доля соли в нем равна 84,2%.

Решение.

1. Пусть

$$m(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ г,}$$

тогда

$$m(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2) = 84,2 \text{ г;}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 100 - 84,2 = 15,8 \text{ г.}$$

2. Находим количество вещества соли и воды:

$$n(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{84,2 \text{ г}}{385 \text{ г/моль}} = 0,219 \text{ моль;}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{15,8 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,878 \text{ моль.}$$

3. Находим молярное соотношение соли и воды в кристаллогидрате:

$$n(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 0,219 : 0,878 = 1 : 4.$$

Следовательно, формула кристаллогидрата —



Ответ: $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

✓ 4. Расчеты с использованием газовых законов, уравнения Менделеева — Клапейрона, закона Авогадро и следствий из него.

Пример 1. Некоторый газ при 25 °С и давлении 99,3 кПа занимает объем 1,52 мл. Какой объем займет этот газ при н. у.?

Решение.

1. Для приведения газа к н. у. используем объединенный газовый закон Бойля — Мариотта и Гей-Люссака:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p V}{T}, \text{ где } T_0 = 273 \text{ К;}$$

$$T = 273 + t = 273 + 25 = 298 \text{ К; } p_0 = 101,325 \text{ кПа.}$$

$$V_0 = \frac{p V T_0}{p_0 T}; V_0 = \frac{99,3 \cdot 1,52 \cdot 273}{101,325 \cdot 298} = 136,5 \text{ мл.}$$

Ответ: 136,5 мл.

Пример 2. Определить относительную плотность по водороду газообразного вещества, 1 г которого при 27 °С и давлении 101 656 Па занимает объем 760 мл.

Решение.

1. Для нахождения относительной плотности газа надо знать молярные массы: $M(\text{газа})$ и $M(\text{H}_2)$. $M(\text{H}_2) = 2$ г/моль, а молярную массу газа найдем из уравнения Менделеева — Клапейрона:

$$pV = \frac{mRT}{M}; \quad M = \frac{mRT}{pV};$$

газовая постоянная $R = 8,31$ Дж/моль · К; $T = 273 + 27 = 300$ К; (при выражении газовой постоянной в Дж/моль · К объем газа должен выражаться в м³, а давление — в Па:

$$V = 760 \text{ мл} = 760 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3.$$

2. Находим молярную массу газа:

$$M = \frac{1 \cdot 8,31 \cdot 300}{101656 \cdot 760 \cdot 10^{-6}} = 32,2 \text{ г/моль.}$$

3. Находим плотность этого газа по водороду по формуле:

$$D(\text{H}_2) = \frac{M(\text{газа})}{M(\text{H}_2)} = \frac{32,2}{2} = 16,1.$$

Ответ: 16,1.

✓ 5. Вычисление массовой или объемной доли компонентов в смеси.

Пример. Масса 10,75 л смеси водорода и кислорода (н. у.) составляет 2 г. Найти объемные доли газов в смеси.

Решение.

1. Находим плотность смеси газов:

$$\rho_{(\text{смеси})} = \frac{m_{(\text{смеси})}}{V_{(\text{смеси})}} = \frac{2}{10,75} = 0,186 \text{ г/л.}$$

2. Рассчитываем среднюю молярную массу смеси газов:

$$M(\text{смеси}) = \rho_{(\text{смеси})} \cdot 22,4 = 0,186 \cdot 22,4 = 4,16 \text{ г/моль.}$$

4. Вычисляем объемные доли газов:

$$M(\text{смеси}) = \varphi(\text{H}_2) \cdot M(\text{H}_2) + \varphi(\text{O}_2) \cdot M(\text{O}_2) = \\ = \varphi(\text{H}_2) \cdot 2 + (1 - \varphi(\text{H}_2)) \cdot 32;$$

$$4,16 = \varphi(\text{H}_2) \cdot 2 + (1 - \varphi(\text{H}_2)) \cdot 32.$$

$$\varphi(\text{H}_2) = 0,927, \text{ или } 92,7\%; \varphi(\text{O}_2) = 100 - 92,7 = 7,3\%.$$

Ответ: 7,3% O₂ и 92,7% H₂.

II. Расчеты по химическим уравнениям реакций

✓ 6. Вычисление массы (объема, количества вещества) одного из участников реакций по известной массе (объему, количеству вещества) другого участника реакции.

Пример. 5,6 г железа сожгли в избытке хлора. Какая масса соли образуется? Какой объем хлора вступит в реакцию?

Решение.

1. Запишем уравнения реакции: $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$.

2. Рассчитаем количество вещества железа:

$$n(\text{Fe}) = \frac{m}{M} = \frac{5,6 \text{ г}}{56 \text{ г/моль}} = 0,1 \text{ моль}.$$

3. Находим количество вещества хлора и хлорида железа(III):

$$n(\text{Cl}_2) = 3/2 \cdot n(\text{Fe}) = 3/2 \cdot 0,1 \text{ моль} = 0,15 \text{ моль};$$

$$n(\text{FeCl}_3) = n(\text{Fe}) = 0,1 \text{ моль}.$$

4. Находим массу хлорида железа(III) и объем хлора:

$$m(\text{FeCl}_3) = n(\text{FeCl}_3) \cdot M(\text{FeCl}_3) = 0,1 \cdot 162,5 \text{ г/моль} = 16,25 \text{ г};$$

$$V(\text{Cl}_2) = n(\text{Cl}_2) \cdot V_M = 0,15 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 3,36 \text{ л}.$$

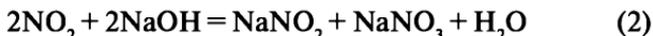
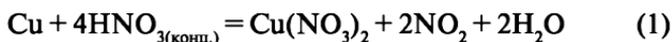
Ответ: 16,25 г FeCl₃; 3,36 л Cl₂.

✓ 7. Вычисления по химическим уравнениям, если одно из реагирующих веществ дано в избытке.

Пример. 12,8 г меди растворили в избытке концентрированной азотной кислоты. Выделившийся газ пропустили через раствор, содержащий 18 г гидроксида натрия. Какие соли и в каком количестве образовались в этом растворе?

Решение.

1. Запишем уравнения происходящих реакций:



2. Рассчитаем количество вещества меди и гидроксида натрия:

$$n(\text{Cu}) = \frac{m}{M} = \frac{12,8}{64} = 0,2 \text{ моль}; \quad n(\text{NaOH}) = \frac{18}{40} = 0,45 \text{ моль}.$$

3. Находим количество вещества диоксида азота.

По уравнению (1)

$$n(\text{NO}_2) = 2n(\text{Cu}) = 2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ моль}.$$

4. Определяем, какой из реагентов реакции (2) находится в избытке:

По уравнению (2)

$$n(\text{NO}_2) = n(\text{NaOH}),$$

а по условию

$$n(\text{NO}_2) < n(\text{NaOH}),$$

следовательно, диоксид азота находится в недостатке.

Расчет количества образующихся солей ведется по реагенту, находящемуся в недостатке:

$$n(\text{NaNO}_2) = n(\text{NaNO}_3) = 1/2 n(\text{NO}_2) = 1/2 \cdot 0,4 = 0,2 \text{ моль}.$$

Ответ: по 0,2 моль солей.

✓ 8. Определение массовой доли и объемной доли выхода продукта реакции (в процентах) от теоретически возможного.

Пример. Рассчитайте, какую массу чистого железа можно получить из 1 тонны магнетита — руды, содержащей 80% Fe_3O_4 , если массовая доля выхода составляет 75%.

Решение.

1. Найдем массу Fe_3O_4 в 1 т руды:

$$m(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{\omega(\text{Fe}_3\text{O}_4) \cdot m_{\text{руды}}}{100\%};$$

$$m(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{80\% \cdot 1000 \text{ кг}}{100\%} = 800 \text{ кг.}$$

2. Определим $n(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ этой массы, учитывая, что $M(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 232 \text{ кг/кмоль}$:

$$n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{m(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{M(\text{Fe}_3\text{O}_4)};$$
$$n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{800 \text{ г}}{232 \text{ г/моль}} = 3,45 \text{ кмоль.}$$

3. Поскольку 1 моль Fe_3O_4 содержит 3 моль атомов железа, то

$$n(\text{Fe}) = 3 \cdot 3,45 = 10,35 \text{ кмоль.}$$

4. Рассчитаем $m(\text{Fe})_{\text{теор.}}$:

$$m(\text{Fe})_{\text{теор.}} = n(\text{Fe}) \cdot M(\text{Fe});$$
$$m(\text{Fe})_{\text{теор.}} = 10,35 \text{ кмоль} \cdot 56 \text{ кг/кмоль} = 580 \text{ кг};$$

5. Находим $m(\text{Fe})_{\text{практ.}}$:

$$m(\text{Fe})_{\text{практ.}} = \frac{\eta \cdot m(\text{Fe})_{\text{теор.}}}{100\%}; \quad m(\text{Fe})_{\text{практ.}} = \frac{75\% \cdot 580 \text{ кг}}{100\%} = 435 \text{ кг.}$$

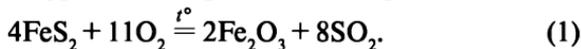
Ответ: 435 кг железа.

✓ 9. Вычисления по химическим уравнениям, если одно из исходных веществ содержит примеси.

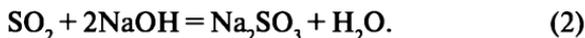
Пример. Газ, полученный при обжиге 120 г пирита, использовали для полной нейтрализации раствора, содержащего 152 г гидроксида натрия. Определите массовую долю примесей в пирите.

Решение.

1. Записываем уравнения происходящих реакций:



По условию задачи нейтрализация щелочи полная, поэтому образуется **средняя соль**:



2. Находим количество вещества NaOH:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})};$$

$$n(\text{NaOH}) = \frac{152}{40} = 3,8 \text{ моль.}$$

3. Находим количество вещества SO_2 и FeS_2 :

По уравнению (2)

$$n(\text{SO}_2) = 1/2 n(\text{NaOH}) = 1/2 \cdot 3,8 = 1,9 \text{ моль.}$$

По уравнению (1)

$$n(\text{SO}_2) : n(\text{FeS}_2) = 2 : 1,$$

следовательно,

$$n(\text{FeS}_2) = 1,9 \cdot 1/2 = 0,95 \text{ моль.}$$

4. Находим массу

$$\text{FeS}_2: m(\text{FeS}_2) = n(\text{FeS}_2) \cdot M(\text{FeS}_2);$$

$$m(\text{FeS}_2) = 0,95 \text{ моль} \cdot 120 \text{ г/моль} = 114 \text{ г.}$$

5. Рассчитываем массу и массовую долю примесей в пирите:

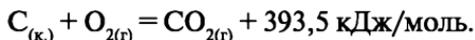
$$m_{\text{примесей}} = m_{\text{руды}} - m(\text{FeS}_2); \quad m_{\text{примесей}} = 120 \text{ г} - 114 \text{ г} = 6 \text{ г.}$$

$$\omega_{\text{примесей}} = \frac{m_{\text{примесей}}}{m_{\text{руды}}} \cdot 100\%; \quad \omega_{\text{примесей}} = \frac{6 \text{ г}}{120 \text{ г}} \cdot 100\% = 5\%.$$

Ответ: 5% примесей.

✓ 10. Расчеты по термохимическим уравнениям.

Пример 1. Термохимическое уравнение реакции горения углерода:



Какова масса (г) сгоревшего углерода, если в результате реакции выделилось 167 600 кДж теплоты?

Решение.

1. Из анализа термохимического уравнения следует, что при сгорании 1 моль углерода выделяется 393,5 кДж, а по условию задачи в результате реакции выделилось 167 600 кДж.

2. Обозначим количество вещества сгоревшего углерода x моль и определим его:

$$x = \frac{167\,600}{393,5} = 425,9 \text{ моль.}$$

3. Рассчитаем массу сгоревшего углерода по формуле $m(\text{C}) = n(\text{C}) \cdot M(\text{C})$:

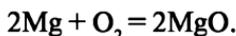
$$m(\text{C}) = 425,9 \cdot 12 = 5111 \text{ (г).}$$

Ответ: 5111 г.

Пример 2. Магний массой 6,08 г сожгли в кислороде. При этом выделилось 150,5 кДж теплоты. Определите энтальпию образования оксида магния, запишите термохимическое и термодинамическое уравнения.

Решение:

1. Запишем химическое уравнение реакции горения магния:



2. Находим количество вещества магния:

$$n(\text{Mg}) = \frac{m(\text{Mg})}{M(\text{Mg})};$$
$$n(\text{Mg}) = \frac{6,08}{24,32} = 0,25 \text{ моль.}$$

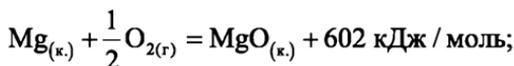
3. Для определения энтальпии образования оксида магния необходимо рассчитать количество теплоты, которое выделяется при сгорании 1 моль магния, а следовательно, при образовании 1 моль оксида магния:

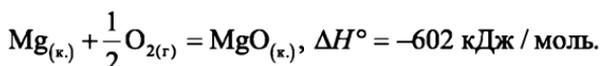
$$Q = \frac{150,5 \text{ кДж}}{0,25 \text{ моль}} = 602 \text{ кДж/моль.}$$

Теплота реакции равна энтальпии с обратным знаком:

$$\Delta H_{\text{обр.}}(\text{MgO}) = -Q.$$

4. Запишем термохимическое и термодинамическое уравнения данной реакции:





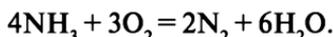
Ответ: $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}(\text{MgO}) = -602 \text{ кДж/моль.}$

✓ 11. Расчет объемных отношений газов по уравнениям химических реакций.

Пример. Какой объем воздуха требуется для сжигания 8 л аммиака?

Решение.

1. Записываем уравнение реакции горения аммиака:



2. Вычисляем необходимый объем кислорода, используя закон объемных отношений:

$$\frac{V(\text{NH}_3)}{V(\text{O}_2)} = \frac{4}{3};$$
$$V(\text{O}_2) = \frac{3 \cdot V(\text{NH}_3)}{4} = \frac{3 \cdot 8}{4} = 6 \text{ л.}$$

3. Объемная доля кислорода в воздухе составляет 21%. Вычисляем объем воздуха, содержащий 6 л кислорода:

$$V(\text{возд.}) = \frac{V(\text{O}_2) \cdot 100\%}{\varphi(\text{O}_2)} = \frac{6 \cdot 100\%}{21\%} = 28,6 \text{ л.}$$

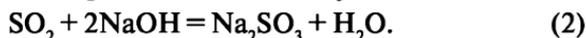
Ответ: 28,6 л.

✓ 12. Определение состава соли (кислая или средняя) на основании данных о количестве реагентов.

Пример. Через 500 мл 1М раствора едкого натра пропущено 11,2 л оксида серы(IV) при н. у. Какая соль и в каком количестве образовалась?

Решение.

1. При взаимодействии SO_2 и гидроксида натрия могут образоваться две соли — средняя и кислая:



2. Чтобы установить формулу соли, необходимо знать количественное соотношение оксида и щелочи.

Рассчитываем количества исходных веществ:

$$n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{р-ра}} = 1 \cdot 0,5 = 0,5 \text{ моль};$$

$$n(\text{SO}_2) = \frac{V(\text{SO}_2)}{V_M} = \frac{11,2}{22,4} = 0,5 \text{ моль}.$$

Так как $\frac{n(\text{SO}_2)}{n(\text{NaOH})} = \frac{0,5}{0,5} = \frac{1}{1}$, следовательно, образовалась соль NaHSO_3 .

3. Рассчитаем количество соли:

$$n(\text{NaHSO}_3) = n(\text{SO}_2) = n(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ моль}.$$

Ответ: 0,5 моль NaHSO_3 .

✓ 13. Определение состава двух-, трехкомпонентной смеси по массам веществ, образующихся в ходе нескольких реакций (алгебраический способ решения задач на смеси).

Пример. При разложении смеси бертолетовой соли и перманганата калия массой 273,4 г образовалось 49,28 л кислорода (н. у.). Определите массы солей в исходной смеси.

Решение.

1. Записываем уравнения химических реакций:



2. Рассчитываем количество вещества кислорода, выделившегося в обеих реакциях:

$$n(\text{O}_2) = \frac{V(\text{O}_2)}{V_M}; \quad n(\text{O}_2) = \frac{49,28 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 2,2 \text{ моль}.$$

3. Примем количество вещества кислорода, выделившегося в реакции (1), через $n_1(\text{O}_2) = x$ моль, тогда количество вещества кислорода, выделившегося в реакции (2),

$$n_2(\text{O}_2) = 2,2 - x \text{ моль}.$$

4. Определим количества вещества исходных солей по уравнениям (1) и (2):

$$n(\text{KClO}_3) = \frac{2}{3} n_1(\text{O}_2) = \frac{2}{3} x;$$

$$n(\text{KMnO}_4) = 2n_2(\text{O}_2) = 2 \cdot (2,2 - x).$$

5. Выразим массы исходных солей:

$$m(\text{KClO}_3) = n(\text{KClO}_3) \cdot M(\text{KClO}_3) = \frac{2}{3}x \cdot 122,5 = 81,67x;$$

$$m(\text{KMnO}_4) = n(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{KMnO}_4) = 2 \cdot (2,2 - x) \cdot 158 = 316 \cdot (2,2 - x).$$

6. Составляем алгебраическое уравнение:

$$m(\text{KClO}_3) + m(\text{KMnO}_4) = 273,4;$$

$$81,67x + 316 \cdot (2,2 - x) = 273,4.$$

Решая уравнение, находим:

$$x = 1,8 \text{ моль,}$$

следовательно,

$$m(\text{KClO}_3) = 81,67 \cdot 1,8 = 147 \text{ г;}$$

$$m(\text{KMnO}_4) = 316 \cdot (2,2 - 1,8) = 126,4 \text{ г.}$$

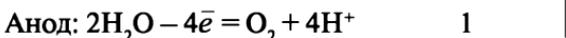
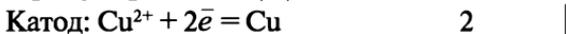
Ответ: 147 г KClO_3 , 126,4 г KMnO_4 .

✓ 14. Вычисления по уравнениям реакций, протекающим при электролизе расплавов и растворов электролитов.

Пример. При полном электролизе раствора сульфата меди(II) массой 1 кг на катоде выделилась медь массой 64 г. Какой объем кислорода (н. у.) выделится при этом на аноде? Какова массовая доля сульфата меди в исходном растворе?

Решение.

1. Составляем уравнение реакции электролиза водного раствора сульфата меди(II):



2. Определяем количество вещества меди, выделившейся на катоде:

$$n(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} = \frac{64 \text{ г}}{64 \text{ г/моль}} = 1 \text{ моль.}$$

3. По уравнению реакции рассчитываем:

а) количество и объем кислорода, выделившегося на аноде:

$$\frac{n(\text{Cu})}{n(\text{O}_2)} = \frac{2}{1}; \quad n(\text{O}_2) = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ моль};$$

$$V(\text{O}_2) = 0,5 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 11,2 \text{ л};$$

б) количество и массу CuSO_4 , израсходованного в результате электролиза:

$$\frac{n(\text{Cu})}{n(\text{CuSO}_4)} = \frac{1}{1}; \quad n(\text{CuSO}_4) = 1 \text{ моль};$$

$$m(\text{CuSO}_4) = 1 \text{ моль} \cdot 160 \text{ г/моль} = 160 \text{ г}.$$

4. Находим массовую долю CuSO_4 в исходном растворе:

$$\omega(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% = \frac{160 \text{ г}}{1000 \text{ г}} \cdot 100\% = 16\%.$$

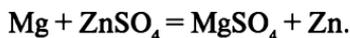
Ответ: 11,2 л O_2 ; 16% CuSO_4 .

✓ 15. Вычисления по уравнениям реакций, протекающих при вытеснении одного металла другим из раствора его соли (задачи на «пластинку»).

Пример. В раствор сульфата цинка массой 596 г поместили 40 г порошка магния. Через некоторое время металлический порошок отделили от раствора, высушили и взвесили. Масса порошка оказалась равной 56 г. Определить массовую долю сульфата магния в растворе, оставшемся после отделения металлического порошка.

Решение.

1. При помещении порошка магния в раствор сульфата цинка протекает реакция:



2. Изменение массы порошка:

$$\Delta m(\text{порошка}) = m(\text{Zn}) - m(\text{Mg}) \text{ (растворив.)}.$$

3. Пусть образовалось x моль Zn , тогда растворилось x моль Mg и образовалось x моль MgSO_4 .

$$m(\text{Zn}) = 65x, \quad m(\text{Mg}) = 24x, \quad 65x - 24x = 16; \quad x = 0,39 \text{ моль}.$$

$$4. \quad m(\text{MgSO}_4) = n(\text{MgSO}_4) \cdot M(\text{MgSO}_4) = \\ = 0,39 \text{ моль} \cdot 122 \text{ г/моль} = 47,6 \text{ г.}$$

$$m_{2 \text{ р-ра}} = 596 - \Delta m = 596 - 16 = 580 \text{ г.}$$

Так как масса порошка увеличилась на 16 г, следовательно, масса раствора уменьшилась на 16 г.

$$\omega(\text{MgSO}_4) = \frac{m(\text{MgSO}_4)}{m_{2 \text{ р-ра}}} \cdot 100\% = \frac{47,6}{580} \cdot 100\% = 8,2\%.$$

Ответ: 8,2% MgSO_4 .

III. Расчеты по теме «Растворы»

✓ 16. Расчеты, связанные с понятием «растворимость».

Пример 1. В 300 г насыщенного раствора при 50 °С содержится 81 г хлорида натрия. Рассчитайте растворимость соли при данной температуре.

Решение.

1. Растворимость или коэффициент растворимости показывает, какая масса вещества при данной температуре растворяется в 100 г растворителя с образованием насыщенного раствора.

Выражается формулой:

$$S(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ля}}} \cdot 100, \text{ (г/100 г р-ля).}$$

2. Находим массу растворителя:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 300 - 81 = 219 \text{ г;}$$

рассчитываем растворимость:

$$S(\text{NaCl}) = \frac{81}{219} \cdot 100 = 37 \text{ г.}$$

Ответ: 37 г NaCl .

Пример 2. Коэффициент растворимости соли при температуре 50 °С равен 40 г, а при температуре 10 °С — 15 г. Чему равна масса осадка (г), полученного при охлаждении насыщенного при температуре 50 °С раствора массой 70 г до температуры 10 °С?

Решение.

1. Пользуясь смысловым значением коэффициента растворимости, определяем массу раствора при температуре 50 °С:

$$m_{\text{р-ра}} = m(\text{H}_2\text{O}) + m_{\text{соли}}; m_{\text{р-ра}} = 100 + 40 = 140 \text{ г.}$$

2. Определяем массу соли в 70 г насыщенного раствора при температуре 50 °С:

140 г раствора содержит 40 г соли;

70 г раствора содержит x г соли:

$$x = \frac{70 \cdot 40}{140} = 20; m_{\text{соли}} = 20 \text{ г.}$$

3. Определяем массу воды, содержащуюся в 70 г этого раствора:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{соли}}, \\ m(\text{H}_2\text{O}) = 70 - 20 = 50 \text{ г.}$$

4. Определяем массу соли, которая растворится в 50 г воды при температуре 10 °С, учитывая коэффициент растворимости при данной температуре:

в 100 г H_2O растворяется 15 г соли,

в 50 г H_2O растворяется x г соли,

$$x = \frac{50 \cdot 15}{100} = 7,5 \text{ г.}$$

5. Находим массу осадка, рассуждая:

так как в растворе, насыщенном при температуре 50 °С содержалось 20 г соли, а при температуре 10 °С в растворе остается 7,5 г, следовательно, масса осадка составит:

$$m_{\text{осадка}} = 20 - 7,5 = 12,5 \text{ (г).}$$

Ответ: 12,5 г.

✓ 17. Вычисление массовой доли, молярной концентрации растворенного вещества.

Пример. 10 г хлорида натрия растворили в 40 г воды. Определите массовую долю хлорида натрия в полученном растворе.

Решение.

1. Рассчитаем массу раствора:

$$m_{\text{р-ра}} = m(\text{H}_2\text{O}) + m_{\text{соли}};$$

$$m_{\text{р-ра}} = 10 + 40 = 50 \text{ г.}$$

2. Определяем массовую долю хлорида натрия в растворе:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{10 \text{ г}}{50 \text{ г}} = 0,2 (20\%).$$

Ответ: 20%.

✓ 18. Расчеты, связанные с приготовлением раствора определенной концентрации.

Пример. Какой объем аммиака (н. у.) необходим для приготовления 3 л раствора с массовой долей аммиака 10%, если плотность раствора 0,95 г/мл?

Решение.

1. Рассчитаем массу аммиака в растворе:

$$m(\text{NH}_3) = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} \cdot \omega(\text{NH}_3) = 3000 \text{ мл} \cdot 0,95 \text{ г/мл} \cdot 0,10 = 285 \text{ г.}$$

2. Определяем количество аммиака:

$$n(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_3)}; \quad n(\text{NH}_3) = \frac{285 \text{ г}}{17 \text{ г/моль}} = 16 \text{ моль.}$$

3. Находим объем аммиака при н. у.:

$$V(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_3) \cdot V_{\text{м}}; \quad V(\text{NH}_3) = 16,7 \cdot 22,4 = 374 \text{ л.}$$

Ответ: 374 л NH_3 .

✓ 19. Расчеты, связанные с разбавлением (концентрированием) растворов, смешиванием растворов одного и того же вещества.

Пример 1. Сколько г хлорида натрия надо добавить к 200 г 10%-го раствора, чтобы получить 20%-й раствор?

Решение.

1. К раствору надо добавить x г соли NaCl , в связи с чем масса раствора увеличится и станет $(200 + x)$ г.

2. Определяем массу соли, содержащейся в исходном растворе:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%, \text{ отсюда } m(X) = \omega \cdot m_{\text{р-ра}} / 100;$$
$$m(\text{NaCl}) = 10 \cdot 200 / 100 = 20 \text{ г.}$$

3. В растворе, который нужно получить, будет содержаться $(20 + x)$ г соли, а концентрация должна быть 20%, следовательно математическое выражение массовой доли будет выглядеть следующим образом:

$$20\% = \frac{20 + x}{200 + x} \cdot 100\%.$$

4. Решая это уравнение, получаем:

$$100(20 + x) = 20(200 + x); 2000 + 100x = 4000 + 20x;$$

$$100x - 20x = 4000 - 2000;$$

$$80x = 2000; x = 25 \text{ г.}$$

Ответ: 25 г.

Пример 2. Из 200 г 15%-го раствора сахарозы выпарили 50 г воды. Определите массовую долю сахарозы в оставшемся растворе.

1. При выпаривании воды меняется (уменьшается) масса раствора, а масса растворенного вещества остается прежней.

Находим массу растворенного вещества:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% \Rightarrow m_{\text{сах.}} = 15\% \cdot \frac{200 \text{ г}}{100\%} = 30 \text{ г.}$$

2. Находим массу раствора после выпаривания воды:

$$m_{\text{р-ра после выпар.}} = 200 - 50 = 150 \text{ г.}$$

3. Определяем массовую долю сахарозы в растворе после выпаривания воды:

$$\omega_{\text{сах.}} = \frac{30}{150} \cdot 100\% = 20\%$$

Ответ: 20%.

Пример 3. Какие массы 95%-го и 10%-го растворов серной кислоты необходимо смешать для получения 170 г 25%-го раствора?

Решение.

1. Пусть $m_{1\text{ р-ра}} = x$ г, тогда $m_{2\text{ р-ра}} = (170 - x)$ г. В этом случае можно выразить массы веществ следующим образом:

$$m_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,95x; \quad m_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1(170 - x) = 17 - 0,1x.$$

2.

$$\omega_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m_3(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{3\text{ р-ра}}} =$$
$$= \frac{m_1(\text{H}_2\text{SO}_4) + m_2(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{3\text{ р-ра}}} = \frac{0,95x + 17 - 0,1x}{170};$$

$$0,25 = \frac{0,85x + 17}{170}; \quad x = 30;$$

$$m_{1\text{ р-ра}} = 30 \text{ г}; \quad m_{2\text{ р-ра}} = 170 - 30 = 140 \text{ г}.$$

Ответ: $m_{1\text{ р-ра}}$ 30 г; $m_{2\text{ р-ра}}$ 140 г.

✓ 20. Вычисления, связанные с переводом одного типа концентрации в другой.

Пример. Определите молярную концентрацию раствора соляной кислоты с массовой долей 27% и плотностью 1,137 г/см³.

Решение.

1. Массовая доля растворенного вещества показывает, какая масса вещества содержится в 100 г раствора; следовательно, в 100 г раствора содержится 27 г HCl.

2. Находим количество вещества HCl и объем раствора соляной кислоты:

$$n(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} = \frac{27 \text{ г}}{36,5 \text{ г/моль}} = 0,74 \text{ моль};$$

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}} = \frac{100 \text{ г}}{1,137 \text{ г/мл}} = 87,95 \text{ мл}.$$

3. Рассчитаем молярную концентрацию раствора соляной кислоты:

$$c = \frac{n(\text{HCl})}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,74 \text{ моль}}{0,08795 \text{ л}} = 8,4 \text{ моль / л}.$$

Ответ: 8,4 моль/л.

✓ 21. Элементарный расчет pH.

Пример. Вычислите pH водного раствора в 0,01М растворе КОН, считая, что щелочь протитирована полностью. Как изменится цвет фенолфталеина в этом растворе?

Решение.

1. Находим концентрацию OH^- -ионов в 0,01М растворе КОН:

$$[\text{OH}^-] = [\text{KOH}] = 0,01 \text{ моль/л,}$$

так как α КОН в водном растворе равна 1 (полная диссоциация).

2. Определяем концентрацию ионов H^+ :

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ моль / л.}$$

3. Определяем водородный показатель:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]; \text{pH} = -\lg 10^{-12} = 12.$$

Среда раствора щелочная, так как $\text{pH} > 7$.

Фенолфталеин в щелочной среде окрашивается в малиновый цвет.

Ответ: $\text{pH} = 12$.

✓ 22. Расчеты, связанные с приготовлением раствора кристаллогидратов.

Пример. Определите массовую долю и молярную концентрацию сульфата меди(II) в растворе, полученном при растворении 50 г медного купороса в 750 г воды. Плотность полученного раствора 1,04 г/мл.

Решение.

1. Определяем количество вещества медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и его безводной соли:

$$n = \frac{m}{M}; n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{50}{250} = 0,2 \text{ моль;}$$

$$n(\text{CuSO}_4) = n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,2 \text{ моль;}$$

2. Находим массу CuSO_4 :

$$m = n \cdot M; m(\text{CuSO}_4) = 0,2 \text{ моль} \cdot 160 \text{ г/моль} = 32 \text{ г.}$$

3. Рассчитываем массу и объем полученного раствора:

$$m_{\text{р-ра}} = m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) + m(\text{H}_2\text{O}); m_{\text{р-ра}} = 50 + 750 = 800 \text{ г;}$$

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}}; V_{\text{р-ра}} = \frac{800}{1,04} = 769 \text{ мл} = 0,769 \text{ л.}$$

4. Теперь имеются все данные для расчета концентраций вещества в растворе:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%;$$

$$\omega(\text{CuSO}_4) = \frac{32}{800} \cdot 100\% = 4,0\%;$$

$$c(X) = \frac{n(X)}{V_{\text{р-ра}}};$$

$$c(\text{CuSO}_4) = \frac{0,2 \text{ моль}}{0,769 \text{ л}} = 0,26 \text{ моль/л, или } 0,26\text{М.}$$

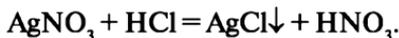
Ответ: 4,0%; 0,26М.

✓ 23. Расчеты, связанные со смешиванием растворов разных веществ, приводящим к протеканию химической реакции.

Пример. К 100 г 17%-го раствора нитрата серебра добавили 100 г 5,5М раствора соляной кислоты ($\rho = 1,10$ г/мл). Вычислите массу выпавшего осадка.

Решение.

1. Записываем уравнение реакции:



2. Определяем массу и количество нитрата серебра в растворе:

$$m(X) = \frac{m_{\text{р-ра}} \cdot \omega}{100\%}; \quad m(\text{AgNO}_3) = \frac{100 \cdot 17}{100} = 17 \text{ г};$$

$$n = \frac{m}{M}; \quad n(\text{AgNO}_3) = \frac{17}{170} = 0,1 \text{ моль.}$$

3. Рассчитываем объем раствора соляной кислоты и количество вещества HCl:

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}}; \quad V_{\text{р-ра}} = \frac{100}{1,1} = 90,9 \text{ мл} = 0,0909 \text{ л};$$

$$n(X) = c(X) \cdot V_{\text{р-ра}};$$

$$n(\text{HCl}) = 5,5 \text{ моль/л} \cdot 0,0909 \text{ л} = 0,5 \text{ моль.}$$

4. Определяем, какое из исходных веществ находится в избытке: по уравнению реакции $n(\text{AgNO}_3) = n(\text{HCl})$,

а по условию $n(\text{HCl}) > n(\text{AgNO}_3)$, следовательно нитрат серебра взят в недостатке и все расчеты надо вести по его количеству.

5. Определяем количество вещества и массу хлорида серебра:

$$n(\text{AgCl}) = n(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ моль};$$

$$m(\text{AgCl}) = 143,5 \cdot 0,1 = 14,35 \text{ г.}$$

Ответ: 14,35 г.

✓ 24. Расчеты, связанные с понятием «степень диссоциации».

Пример. Сульфат калия массой 34,8 г растворили в воде и довели объем раствора до 1 л. В полученном растворе концентрация ионов калия равна 0,38 моль/л. Рассчитайте степень диссоциации сульфата калия в растворе.

Решение.

1. Запишем уравнение диссоциации электролита:



2. По массе соли находим ее количество $n_{\text{общ.}}$ в 1 л раствора:

$$n(\text{K}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{K}_2\text{SO}_4)}{M(\text{K}_2\text{SO}_4)}; n(\text{K}_2\text{SO}_4) = \frac{34,8 \text{ г}}{174 \text{ г/моль}} = 0,2 \text{ моль.}$$

3. Если бы соль диссоциировала полностью, то, судя по уравнению диссоциации сульфата калия, образовалось бы $0,2 \cdot 2$ (0,4) моль ионов калия и 0,2 моль сульфат-ионов. По условию задачи концентрация ионов калия в растворе составляет 0,38 моль, а значит, сульфат-ионов в 2 раза меньше — 0,19 моль. Значит, не весь сульфат калия продиссоциировал:
 $n_{\text{продис.}} = 0,19 \text{ моль.}$

4. Рассчитываем степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{0,19}{0,2} = 0,95 (95\%).$$

Ответ: 95%.

IV. Расчеты по теме
«Основные закономерности
протекания химической реакции»

✓ 25. Расчеты по теме «Скорость химической реакции».

Пример 1. Вычислите среднюю скорость реакции, если начальная концентрация исходных веществ 6 моль/л, а через 2 мин. — 2 моль/л.

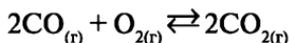
Решение.

$$v_{\text{ср.}} = \pm \frac{c_{\text{кон}} - c_{\text{нач}}}{\Delta\tau}, \quad v_{\text{ср.}} = \left| \frac{\Delta c}{\Delta\tau} \right|;$$

$$v_{\text{ср.}} = \left| \frac{2 - 6}{2} \right| = 2 \text{ моль} / (\text{л} \cdot \text{мин}).$$

Ответ: средняя скорость реакции 2 моль/(л · мин).

Пример 2. Как изменится скорость прямой реакции:



при увеличении концентрации CO в 3 раза?

Решение.

1. Запишем кинетические уравнения для прямой реакции до увеличения концентрации CO и после увеличения концентрации CO, предполагая, что данная реакция является простой (закон действующих масс применим для элементарных (простых) гомогенных реакций):

$$v_1 = k \cdot c^2(\text{CO}) \cdot c(\text{O}_2);$$

$$v_2 = k \cdot (3c)^2(\text{CO}) \cdot c(\text{O}_2);$$

2. Выразим соотношение скоростей v_1 и v_2 :

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k \cdot (3c)^2(\text{CO}) \cdot c(\text{O}_2)}{k \cdot c^2(\text{CO}) \cdot c(\text{O}_2)} = 9.$$

Ответ: скорость реакции увеличится в 9 раз.

✓ 26. Расчет константы равновесия.

Пример. В системе $2\text{SO}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(r)}$ равновесные концентрации веществ равны: $[\text{SO}_2] = 0,3$ моль/л,

$[O_2] = 0,3$ моль/л, $[SO_3] = 0,8$ моль/л. Рассчитайте $K_{\text{равн.}}$ и оцените положение равновесия.

Решение.

1. В соответствии с законом действующих масс для обратимых реакций:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]};$$
$$K_{\text{равн.}} = \frac{(0,8)^2}{(0,3)^2 \cdot 0,3} = 23,7.$$

Ответ: $K_{\text{равн.}} = 23,7$; $K_{\text{равн.}} > 1$, следовательно, равновесие незначительно сминуто вправо.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Основные физические постоянные

Постоянная Авогадро, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/(моль · К).

Постоянная Больцмана, $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Нормальный молярный объем газа, $V_0 = 22,4$ л/моль.

Постоянная Планка, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж · с.

Заряд электрона, $\bar{e} = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Постоянная Фарадея, $F = 9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль.

2. Соотношения между единицами измерения и значения часто встречающихся величин

$$1 \text{ эрг} = 10^{-7} \text{ Дж}$$

$$1 \text{ термохим. кал.} = 4,184 \text{ Дж}$$

$$1 \text{ мм рт. ст.} = 133,3 \text{ Па}$$

$$1 \text{ атм} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$1 \text{ Д} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

Газовая постоянная

$$R = 8,31441 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}) = 1,98717 \text{ кал}/(\text{К} \cdot \text{моль}) =$$

$$= 8,2057 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{К} \cdot \text{моль})$$

$$2,303 R = 19,148 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$$

3. Основные единицы Международной системы измерений (СИ)

Величина	Единица	
	Наименование	Обозначение
Основные величины		
Длина	метр	м
Время	секунда	с
Масса	килограмм	кг
Сила электрического тока	ампер	А
Термодинамическая температура	кельвин	К
Количество вещества	моль	моль
Производные величины пространства и времени		
Площадь	квадратный метр	м ²
Объем	кубический метр	м ³
Скорость	метр в секунду	м/с
Производные механические и тепловые величины		
Плотность	килограмм на кубический метр	кг/м ³
Сила, вес	ньютон	Н
Давление	паскаль	Па
Энергия, работа, количество теплоты, термодинамический потенциал	джоуль	Дж
Энтропия	джоуль на кельвин	Дж/К
Производные электрические и магнитные величины		
Количество электричества, электрический заряд	кулон	Кл
Электрическое напряжение, электрический потенциал, электродвижущая сила	вольт	В
Электрическое сопротивление	ом	Ом

**4. Множители и приставки
для образования десятичных кратных
и дольных единиц и их обозначения**

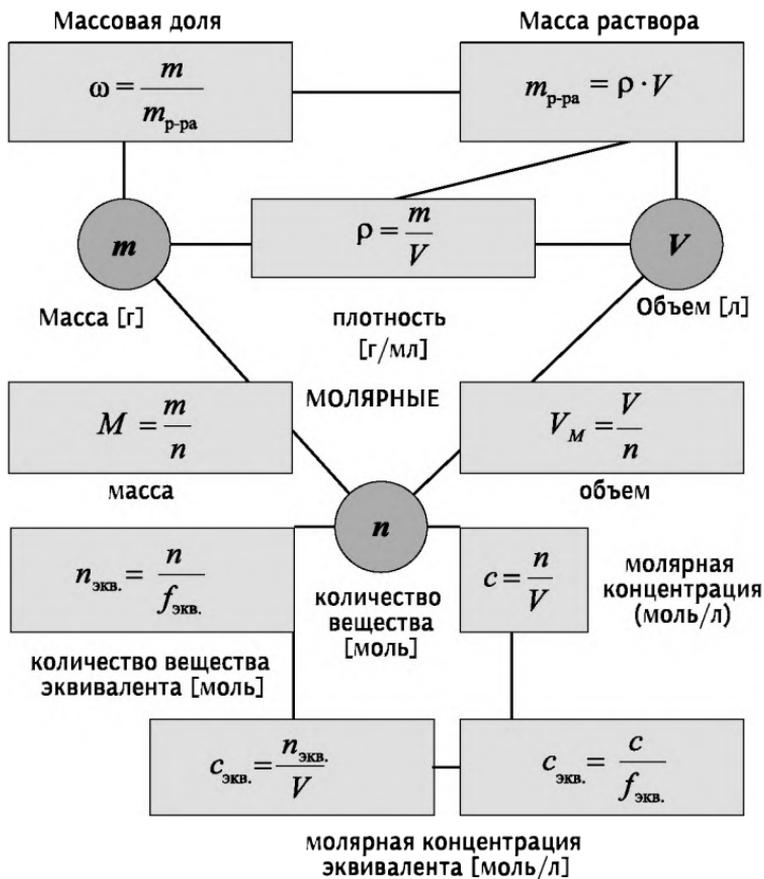
Множитель, на который умножается основная единица	Наименование	Обозначение
10^{12}	тера	Т
10^9	гига	Г
10^6	мега	М
10^3	кило	к
10^2	гекто	г
10	дека	да
10^{-1}	деци	д
10^{-2}	санти	с
10^{-3}	милли	м
10^{-6}	микро	мк
10^{-9}	нано	н
10^{-12}	пико	п

5. Основные формулы для решения задач

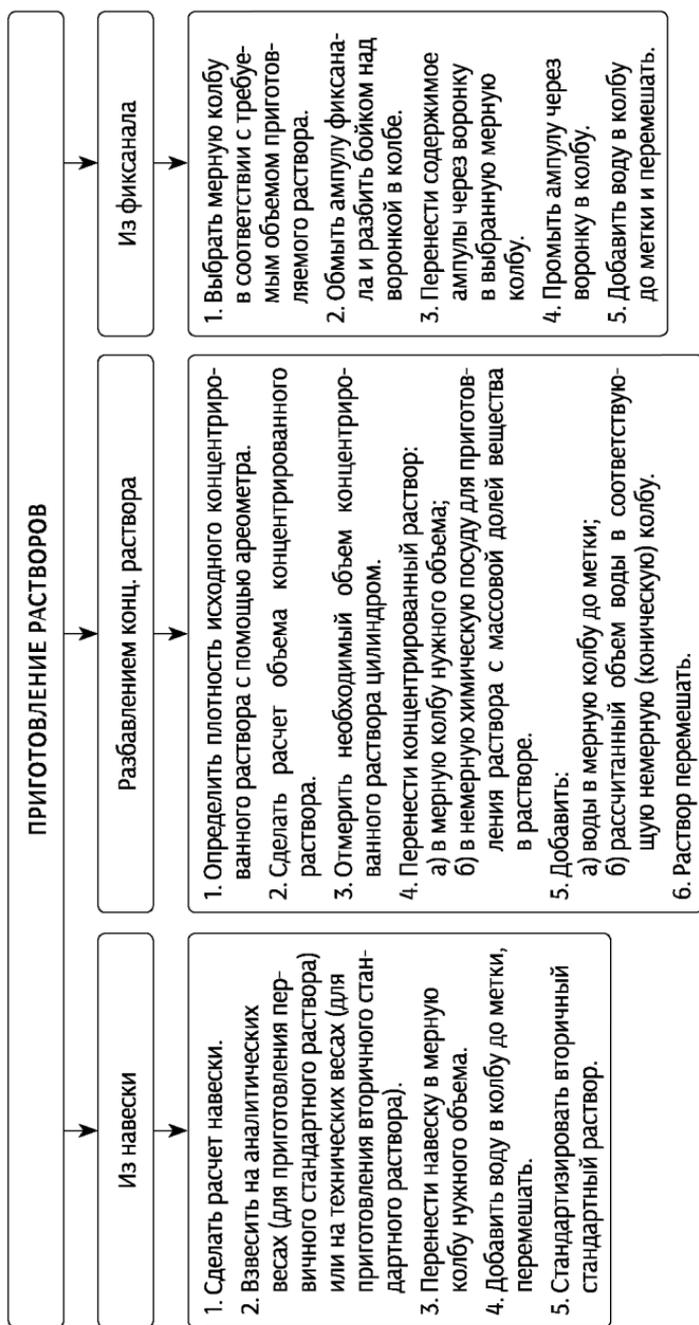
Величина и ее размерность	Соотношение
Атомная масса элемента X (относительная)	$A_r(X) = \frac{m_a(X)}{\frac{1}{12} m_a(^{12}\text{C})}$ $1 \text{ а.е.м.} = \frac{m_a(^{12}\text{C})}{12} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг};$ $m_a = A_r \cdot 1 \text{ а.е.м.}$
Порядковый номер элемента	$Z = N(e^-) = N(p^+)$
Массовая доля элемента Э в веществе X, в долях единицы, в %	$\omega(\text{Э}) = \frac{m(\text{Э})}{m(X)}$ $\omega(\text{Э}) = \frac{A_r(\text{Э}) \cdot n}{M_r(X)}; \quad \omega(\text{Э}) = \frac{M(\text{Э}) \cdot n}{M(X)}$
Количество вещества X, моль	$n = \frac{N}{N_A}; \quad n = \frac{m}{M}; \quad N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Количество вещества газа, моль	$V_M = 22,4 \text{ л/моль (н. у.)}$ н. у.: $p = 101\,325 \text{ Па}, T = 273 \text{ К}$
Молярная масса вещества X, г/моль, кг/моль	$M = \frac{m}{n}$
Масса вещества X, г, кг	$m(X) = n(X) \cdot M(X)$
Молярный объем газа, л/моль, м ³ /моль	$V_M = 22,4 \text{ л/моль при н. у.}$
Объем газа, м ³	$V = V_M \cdot n$
Выход продукта	$\eta = \frac{m_{\text{пр.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\%; \quad \eta = \frac{n_{\text{пр.}}}{n_{\text{теор.}}} \cdot 100\%;$ $\eta = \frac{V_{\text{пр.}}}{V_{\text{теор.}}} \cdot 100\%$
Плотность вещества X, г/л, г/мл, кг/м ³	$\rho(X) = \frac{m(X)}{V(X)}; \quad \rho_{\text{газа}} = \frac{M_{\text{газа}}}{V_m}$
Плотность газообразного вещества X по водороду	$D(X)_{\text{H}_2} = \frac{M(X)}{2}$
Плотность газообразного вещества X по воздуху	$D(X)_{\text{возд.}} = \frac{M(X)}{29}$ $M_{\text{возд.}} = 29 \text{ г/моль}$
Объединенный газовый закон	$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0}$
Уравнение Менделеева — Клапейрона	$pV = nRT, R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$

Величина и ее размерность	Соотношение
Объемная доля газообразного вещества в смеси газов, в долях единицы или в %	$\varphi(X) = \frac{V(X)}{V_{\text{смеси}}} \cdot 100\%$
Молярная масса смеси газов	$M_{\text{смеси газов}} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots}$
Молярная доля вещества (X) в смеси	$N(X) = \frac{n(X)}{n_1 + n_2 + \dots}$
Количество теплоты, Дж, кДж	$Q = n(X) \cdot Q(X)$
Тепловой эффект реакции	$Q = -\Delta H$
Теплота образования вещества (X), Дж/моль, кДж/моль	$Q(X) = \frac{Q}{n(X)}$
Скорость химической реакции, моль/(л · с)	$v_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta n}{V \Delta t} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$ $v_{\text{гет}} = \pm \frac{\Delta n}{S \Delta t}$
Закон действующих масс (для простой реакции)	$aA + bB = cC + dD$ $v = k \cdot c^a(A) \cdot c^b(B)$
Правило Вант-Гоффа	$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{10}$
Растворимость вещества (X) (г/100 г растворителя)	$S(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100$
Массовая доля вещества (X) в смеси А + X, в долях единицы, в %	$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(A) + m(X)}$
Масса раствора, г, кг	$m_{\text{р-ра}} = m(X) + m(\text{H}_2\text{O})$ $m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}$
Массовая доля растворенного вещества в растворе, в долях единицы, в %	$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{m(X)}{V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}}$
Плотность раствора	$\rho_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{V_{\text{р-ра}}}$
Объем раствора см ³ (мл), дм ³ (л), м ³	$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}}$
Молярная концентрация, моль/л	$c(X) = \frac{n(X)}{V_{\text{р-ра}} (\text{л})} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{р-ра}} (\text{л})}$
Степень диссоциации электролита (X), в долях единицы, в %	$\alpha = \frac{n(X)_{\text{дисс.}}}{n(X)_{\text{общ.}}}$
Ионное произведение воды	$K(\text{H}_2\text{O}) = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$
Водородный показатель	$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$

6. Связь физико-химических величин

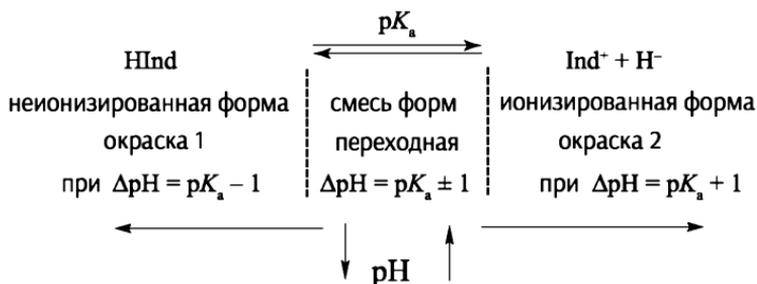


7. Алгоритмы приготовления растворов



8. Интервал pH-перехода окраски индикаторов

Название индикатора	Интервал pH-перехода окраски индикатора
Метиловый оранжевый	3,1–4,0
Метиловый красный	4,2–6,2
Лакмус	5,0–8,0
Фенолфталеин	8,3–10,5



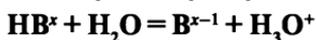
9. Ионное произведение воды K_w при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$K_w \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_w \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_w \cdot 10^{14}$
0	0,11	31	1,58	60	9,55
5	0,17	32	1,70	70	15,8
10	0,30	33	1,82	80	25,8
15	0,46	34	1,95	90	38,8
20	0,69	35	2,09	100	55,0
25	1,0	40	2,95		

**10. Средние значения водородного показателя (pH)
биологических жидкостей**

Объект	pH
Дистиллированная вода в контакте с воздухом	5,6
Морская вода	8,0
Сыворотка крови	7,35–7,45
Артериальная кровь	7,36–7,42
Венозная кровь	7,26–7,36
Спинномозговая жидкость	7,35–7,45
Водянистая влага глаза	7,4
Слезная жидкость	7,4
Слюна	6,35–6,85
Чистый желудочный сок	0,9
Желудочное содержимое через 45 мин после пробного завтрака	1,5–2,0
Сок поджелудочной железы	7,5–8,0
Молоко	6,6–6,9
Кожа (внутриклеточная жидкость)	6,6–6,9
Желчь в протоках	7,4–8,5
Желчь в пузыре	5,4–6,9
Моча	4,8–7,5
Содержимое тонкого кишечника	7,0–8,0
Кал	7,0–7,5

**11. Константы кислотности и силовые показатели
важнейших протолитических пар
в водном растворе при 298 К**



Кислота/основание	$\text{p}K_a$	K_a
$\text{Al}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{AlOH}^{2+}$	5,02	$9,55 \cdot 10^{-6}$
$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$	9,14	$7,24 \cdot 10^{-10}$
HBr/Br^-	-9	10^9
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$	6,37	$4,26 \cdot 10^{-7}$
$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	10,33	$4,68 \cdot 10^{-11}$
$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	15,74	$1,82 \cdot 10^{-16}$
$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	0	1
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$	11,62	$2,40 \cdot 10^{-12}$
$\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$	3,75	$1,79 \cdot 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	4,76	$1,74 \cdot 10^{-5}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HC}_2\text{O}_4^-$	1,19	$6,46 \cdot 10^{-2}$
$\text{HC}_2\text{O}_4^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	4,21	$6,16 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	4,87	$1,35 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_2\text{ОНСНОНСООН}$ (глицериновая)/ $\text{CH}_2\text{ОНСНОНСОO}^-$ (глицерат-ион)	3,52	$3,0 \cdot 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{СНОНСООН}$ (молочная)/ $\text{CH}_3\text{СНОНСОO}^-$ (лактат-ион)	3,83	$1,48 \cdot 10^{-4}$
Аскорбиновая/аскорбат-ион K_1 K_2	4,1 11,8	$7,94 \cdot 10^{-5}$ $1,62 \cdot 10^{-12}$
Глюконовая/глюконат-ион	3,86	$1,38 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	4,20	$6,31 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	10,0	10^{-10}
HnH/Hn^-	8,20	$6,31 \cdot 10^{-9}$

Кислота/основание	pK_a	K_a
Hnб-O_2 (оксигемоглобин) / нб-O_2^-	6,95	$1,12 \cdot 10^{-7}$
HClO/ClO^-	7,55	$2,82 \cdot 10^{-8}$
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	9,24	$5,75 \cdot 10^{-10}$
$\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$	10,66	$2,19 \cdot 10^{-11}$
HCN/CN^-	9,0	10^{-9}
$\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$	3,29	$5,13 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$	2,14	$7,24 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	7,21	$6,16 \cdot 10^{-8}$
$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	12,34	$4,57 \cdot 10^{-13}$
$\text{H}_2\text{S/HS}^-$	6,98	$1,05 \cdot 10^{-7}$
$\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$	13	10^{-13}
$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O/}$	1,78	$1,66 \cdot 10^{-2}$
$\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$	7,20	$6,31 \cdot 10^{-8}$
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$	-3	10^3
$\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$	1,95	$1,12 \cdot 10^{-2}$
$\text{Zn}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O/ZnOH}^+$	7,69	$2,04 \cdot 10^{-8}$

12. Плотности и концентрация растворов хлорида натрия

Плотность г/см ³ при 20 °С	Содержание NaCl		Плотность г/см ³ при 20 °С	Содержание NaCl		Плотность г/см ³ при 20 °С	Содержание NaCl	
	100 г	1 л		100 г	1 л		100 г	1 л
1,005	1,00	10,1	1,044	6,4	66,6	1,101	14,0	154
1,007	1,2	12,1	1,046	6,6	68,7	1,105	14,5	160
1,008	1,4	14,2	1,048	6,8	70,8	1,109	15,0	166
1,009	1,6	16,2	1,049	7,0	73,9	1,113	15,5	173
1,0011	1,8	18,3	1,051	7,2	76,0	1,116	16,0	179
1,013	2,0	20,03	1,052	7,4	78,1	1,120	16,5	185
1,015	2,2	22,4	1,053	7,6	80,2	1,124	17,0	191
1,016	2,4	24,5	1,055	7,8	82,3	1,128	17,5	198
1,017	2,6	26,5	1,056	8,0	84,5	1,132	18,0	204
1,019	2,8	28,6	1,058	8,2	86,6	1,136	18,5	211
1,020	3,0	30,6	1,059	8,4	88,7	1,140	19,0	217
1,022	3,2	32,7	1,060	8,6	91,0	1,144	19,5	224
1,023	3,4	34,7	1,062	8,8	93,2	1,148	20,0	230
1,024	3,6	36,8	1,063	9,0	95,6	1,152	20,5	237
1,026	3,8	38,8	1,065	9,2	97,9	1,156	21,0	243
1,027	4,0	41,1	1,066	9,4	100,2	1,160	21,5	250
1,029	4,2	43,1	1,067	9,6	102,5	1,164	22,0	256
1,030	4,4	45,2	1,069	9,8	104,8	1,168	22,5	263
1,031	4,6	47,3	1,071	10,0	107,1	1,172	23,0	270
1,033	4,8	49,4	1,075	10,5	112,6	1,176	23,5	277
1,034	5,0	51,7	1,078	11,0	118	1,180	24,0	283
1,036	5,2	53,7	1,082	11,5	124	1,183	24,5	290
1,038	5,6	57,8	1,086	12,0	130	1,185	25,0	297
1,040	5,8	59,9	1,093	13,0	142	1,189	25,5	304
1,041	6,0	62,5	1,097	13,5	148	1,200	26,4	318
1,043	6,2	64,5						

13. Константы нестойкости комплексных ионов
в водных растворах (25 °С)

М ⁺	Лиганд	Константа	М ⁺	Лиганд	Константа
Al ³⁺	ОН ⁻	$K_{1-4} = 1 \cdot 10^{-33}$	Cu ²⁺	Гистидин	$K_{1-2} = 4,68 \cdot 10^{-19}$
Zn ²⁺	ОН ⁻	$K_{1-4} = 1,99 \cdot 10^{-18}$	Zn ²⁺	Гистидин	$K_{1-2} = 1,32 \cdot 10^{-13}$
Cu ²⁺	ОН ⁻	$K_{1-4} = 2,75 \cdot 10^{-15}$	Al ³⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 3,2 \cdot 10^{-17}$
Cr ³⁺	ОН ⁻	$K_{1-4} = 1,26 \cdot 10^{-30}$	Ba ²⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-8}$
Cd ²⁺	ОН ⁻	$K_{1-4} = 2 \cdot 10^{-9}$	Vl ³⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 4,0 \cdot 10^{-28}$
Zn	(H ₂ O)	$K_{1-4} = 2,1 \cdot 10^{-10}$	Ca ²⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 2,6 \cdot 10^{-11}$
Ag ⁺	NH ₃	$K_{1-2} = 5,9 \cdot 10^{-8}$	Cd ²⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 3,5 \cdot 10^{-17}$
Cd ²⁺	NH ₃	$K_{1-4} = 2,8 \cdot 10^{-7}$	Co ²⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 4,9 \cdot 10^{-17}$
Co ²⁺	NH ₃	$K_{1-4} = 8,5 \cdot 10^{-6}$	Co ³⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 2,5 \cdot 10^{-41}$
Co ²⁺	NH ₃	$K_{1-6} = 4,1 \cdot 10^{-5}$	Cr ³⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 4,0 \cdot 10^{-21}$
Co ³⁺	NH ₃	$K_{1-6} = 6,2 \cdot 10^{-36}$	Cu ²⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-19}$
Cu ²⁺	NH ₃	$K_{1-4} = 1,1 \cdot 10^{-12}$	Fe ²⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 6,3 \cdot 10^{-15}$
Hg ²⁺	NH ₃	$K_{1-4} = 5,0 \cdot 10^{-20}$	Fe ³⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 5,9 \cdot 10^{-25}$
Ni ²⁺	NH ₃	$K_{1-4} = 3,4 \cdot 10^{-8}$	Hg ²⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-22}$
Zn ²⁺	NH ₃	$K_{1-4} = 8,3 \cdot 10^{-12}$	Mg ²⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 7,6 \cdot 10^{-10}$
Al ³⁺	F ⁻	$K_{1-6} = 2,1 \cdot 10^{-21}$	Mn ²⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-15}$
Fe ³⁺	F ⁻	$K_{1-6} = 7,9 \cdot 10^{-17}$	Pb ²⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-19}$
Bi ³⁺	Br ⁻	$K_{1-6} = 3,0 \cdot 10^{-10}$	Tl ⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 2,9 \cdot 10^{-7}$
			Tl ³⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-38}$

М⁺	Лиганд	Константа	М⁺	Лиганд	Константа
Hg ²⁺	Br ⁻	$K_{1,4} = 1,0 \cdot 10^{-21}$	Zn ²⁺	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 5,5 \cdot 10^{-17}$
Pt ²⁺	Br ⁻	$K_{1,4} = 3,2 \cdot 10^{-21}$	Ca ²⁺	Тартрат-ион	$K_{1,2} = 9,8 \cdot 10^{-10}$
Vl ³⁺	Cl ⁻	$K_{1,6} = 3,8 \cdot 10^{-7}$	Fe ³⁺	Тартрат-ион	$K_{1,2} = 1,4 \cdot 10^{-12}$
Pt ²⁺	Cl ⁻	$K_{1,4} = 1 \cdot 10^{-16}$	Ca ²⁺	Цитрат-ион	$K_1 = 2,1 \cdot 10^{-5}$
Vl ³⁺	I ⁻	$K_{1,6} = 7,98 \cdot 10^{-20}$	Mg ²⁺	Цитрат-ион	$K_1 = 1,1 \cdot 10^{-4}$
Hg ²⁺	I ⁻	$K_{1,4} = 1,5 \cdot 10^{-30}$	Cu ²⁺	Цитрат-ион	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-6}$
Pb ²⁺	I ⁻	$K_{1,4} = 1,2 \cdot 10^{-4}$	Hg ²⁺	Цитрат-ион	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-11}$
Cd ²⁺	I ⁻	$K_{1,5} = 7,1 \cdot 10^{-6}$	Mg ²⁺	Глицинат-ион	$K_{1,2} = 3,5 \cdot 10^{-7}$
Hg ²⁺	I ⁻	$K_{1,4} = 1,5 \cdot 10^{-30}$	Ca ²⁺	Глицинат-ион	$K_1 = 4,2 \cdot 10^{-2}$
Ag ⁺	CN ⁻	$K_{1,2} = 1,4 \cdot 10^{-20}$	Mn ²⁺	Глицинат-ион	$K_1 = 3,6 \cdot 10^{-4}$
Au ⁺	CN ⁻	$K_{1,2} = 5,0 \cdot 10^{-30}$	Fe ²⁺	Глицинат-ион	$K_{1,2} = 1,6 \cdot 10^{-8}$
Cd ²⁺	CN ⁻	$K_{1,4} = 7,8 \cdot 10^{-18}$	Co ²⁺	Глицинат-ион	$K_{1,2} = 5,6 \cdot 10^{-10}$
Co ²⁺	CN ⁻	$K_{1,6} = 8,1 \cdot 10^{-20}$	Ni ²⁺	Глицинат-ион	$K_{1,2} = 2,7 \cdot 10^{-11}$
Co ³⁺	CN ⁻	$K_{1,6} = 1 \cdot 10^{-64}$	Cu ²⁺	Глицинат-ион	$K_{1,2} = 2,6 \cdot 10^{-16}$
Cu ⁺	CN ⁻	$K_{1,4} = 2,0 \cdot 10^{-30}$	Zn ²⁺	Глицинат-ион	$K_{1,2} = 1,1 \cdot 10^{-10}$
Fe ²⁺	CN ⁻	$K_{1,6} = 1,3 \cdot 10^{-37}$	Mn ²⁺	Цистеинат-ион	$K_1 = 7,94 \cdot 10^{-5}$
Fe ³⁺	CN ⁻	$K_{1,6} = 1,3 \cdot 10^{-44}$	Fe ²⁺	Цистеинат-ион	$K_{1,2} = 1,7 \cdot 10^{-12}$
Ni ²⁺	CN ⁻	$K_{1,4} = 1,0 \cdot 10^{-31}$	Co ²⁺	Цистеинат-ион	$K_{1,2} = 1,26 \cdot 10^{-17}$
Zn ²⁺	CN ⁻	$K_{1,4} = 1,74 \cdot 10^{-17}$			
Hg ²⁺	CN ⁻	$K_{1,4} = 3,98 \cdot 10^{-42}$			
Ag ⁺	SCN ⁻	$K_{1,2} = 5,9 \cdot 10^{-9}$	Ni ²⁺	Цистеинат-ион	$K_{1,2} = 5,01 \cdot 10^{-20}$
Vl ³⁺	SCN ⁻	$K_{1,6} = 5,9 \cdot 10^{-5}$	Zn ²⁺	Цистеинат-ион	$K_{1,2} = 2,0 \cdot 10^{-19}$

M⁺	Лиганд	Константа	M⁺	Лиганд	Константа
Co ²⁺	SCN ⁻	$K_{1-3} = 1,6 \cdot 10^{-2}$	Mg ²⁺	Аспаргиновая к-та	$K_1 = 3,72 \cdot 10^{-5}$
Cu ²⁺	SCN ⁻	$K_{1-3} = 3,0 \cdot 10^{-7}$	Ca ²⁺	Аспаргиновая к-та	$K_1 = 2,51 \cdot 10^{-2}$
Fe ³⁺	SCN ⁻	$K_{1-6} = 5,9 \cdot 10^{-4}$	Mn ²⁺	Аспаргиновая к-та	$K_1 = 1,82 \cdot 10^{-4}$
Hg ²⁺	SCN ⁻	$K_{1-4} = 6,3 \cdot 10^{-22}$	Co ²⁺	Аспаргиновая к-та	$K_{1-2} = 6,61 \cdot 10^{-11}$
Ag ⁺	S ₂ O ₃ ²⁻	$K_{1-3} = 7,1 \cdot 10^{-15}$	Cu ²⁺	Аспаргиновая к-та	$K_{1-2} = 4,47 \cdot 10^{-16}$
Cd ²⁺	S ₂ O ₃ ²⁻	$K_{1-3} = 6,3 \cdot 10^{-9}$	Zn ²⁺	Аспаргиновая к-та	$K_{1-2} = 7,08 \cdot 10^{-11}$
Cu ⁺	S ₂ O ₃ ²⁻	$K_{1-3} = 1,9 \cdot 10^{-14}$	Mg ²⁺	Глутаминовая к-та	$K_1 = 1,26 \cdot 10^{-2}$
Pb ²⁺	S ₂ O ₃ ²⁻	$K_{1-4} = 6,3 \cdot 10^{-8}$	Ca ²⁺	Глутаминовая к-та	$K_1 = 8,91 \cdot 10^{-3}$
Hg ²⁺	S ₂ O ₃ ²⁻	$K_{1-4} = 2,4 \cdot 10^{-34}$	Mn ²⁺	Глутаминовая к-та	$K_1 = 5,01 \cdot 10^{-4}$
Ag ⁺	S ₂ O ₃ ²⁻	$K_{1-3} = 1 \cdot 10^{-9}$	Fe ²⁺	Глутаминовая к-та	$K_1 = 2,51 \cdot 10^{-5}$
Cu ⁺	S ₂ O ₃ ²⁻	$K_{1-3} = 4,4 \cdot 10^{-10}$	Co ²⁺	Глутаминовая к-та	$K_{1-2} = 3,47 \cdot 10^{-9}$
Hg ²⁺	S ₂ O ₃ ²⁻	$K_{1-3} = 1,1 \cdot 10^{-25}$	Ni ²⁺	Глутаминовая к-та	$K_{1-2} = 4,57 \cdot 10^{-11}$
Ag ⁺	NO ₂ ⁻	$K_{1-2} = 1,5 \cdot 10^{-3}$	Cu ²⁺	Глутаминовая к-та	$K_{1-2} = 3,98 \cdot 10^{-15}$
Cd ²⁺	NO ₂ ⁻	$K_{1-3} = 1,5 \cdot 10^{-4}$	Zn ²⁺	Глутаминовая к-та	$K_{1-2} = 3,47 \cdot 10^{-10}$
Al ³⁺	C ₂ O ₄ ²⁻	$K_{1-3} = 5,0 \cdot 10^{-17}$	Ni ²⁺	Салицилат-ион	$K_{1-2} = 1,8 \cdot 10^{-12}$
Cr ³⁺	C ₂ O ₄ ²⁻	$K_{1-3} = 3,6 \cdot 10^{-16}$	Cu ²⁺	Салицилат-ион	$K_{1-2} = 2,0 \cdot 10^{-21}$
Fe ³⁺	C ₂ O ₄ ²⁻	$K_{1-3} = 6,3 \cdot 10^{-21}$	Co ³⁺	Салицилат-ион	$K_{1-2} = 3,8 \cdot 10^{-12}$
Mn ³⁺	C ₂ O ₄ ²⁻	$K_{1-3} = 3,8 \cdot 10^{-20}$	Fe ³⁺	Салицилат-ион	$K_{1-3} = 5,4 \cdot 10^{-37}$
Ca ²⁺	Серин	$K_1 = 0,32$	Mg ²⁺	Глицил-глицин	$K_1 = 8,7 \cdot 10^{-2}$
Fe ²⁺	Серин	$K_1 = 10^{-7}$	Ca ²⁺	Глицил-глицин	$K_1 = 5,75 \cdot 10^{-2}$

M⁺	Лиганд	Константа	M⁺	Лиганд	Константа
Co ²⁺	Серин	$K_1 = 10^{-8}$	Mn ²⁺	Глицил-глицин	$K_1 = 7,08 \cdot 10^{-3}$
Cu ²⁺	Серин	$K_{1,2} = 2,83 \cdot 10^{-15}$	Co ²⁺	Глицил-глицин	$K_{1,2} = 1,32 \cdot 10^{-6}$
Mg ²⁺	Пролин	$K > 10^{-4}$	Cu ²⁺	Глицил-глицин	$K_{1,2} = 2,19 \cdot 10^{-12}$
Mn ²⁺	Пролин	$K_{1,2} = 3,16 \cdot 10^{-6}$	Zn ²⁺	Глицил-глицин	$K_{1,2} = 2,69 \cdot 10^{-7}$
Fe ²⁺	Пролин	$K_{1,2} = 5,01 \cdot 10^{-9}$	Mg ²⁺	Аспаргин	$K_{1,2} = 10^{-4}$
Co ²⁺	Пролин	$K_{1,2} = 5,01 \cdot 10^{-10}$	Mn ²⁺	Аспаргин	$K_{1,2} = 3,2 \cdot 10^{-5}$
Cu ²⁺	Пролин	$K_{1,2} = 1,58 \cdot 10^{-17}$	Fe ²⁺	Аспаргин	$K_{1,2} = 3,16 \cdot 10^{-19}$
Zn ²⁺	Пролин	$K_{1,2} = 6,31 \cdot 10^{-11}$	Co ²⁺	Аспаргин	$K_{1,2} = 7,41 \cdot 10^{-9}$
Mn ²⁺	Лизин	$K_1 = 10^{-2}$	Ni ²⁺	Аспаргин	$K_{1,2} = 2,51 \cdot 10^{-11}$
Fe ²⁺	Лизин	$K_1 = 3,16 \cdot 10^{-5}$	Cu ²⁺	Аспаргин	$K_{1,2} = 1,26 \cdot 10^{-15}$
Co ²⁺	Лизин	$K_{1,2} = 1,68 \cdot 10^{-7}$	Zn ²⁺	Аспаргин	$K_{1,2} = 2,0 \cdot 10^{-9}$
Ni ²⁺	Лизин	$K_{1,2} = 1,58 \cdot 10^{-9}$	Mn ²⁺	Гли-Гли-Гли	$K_1 = 3,89 \cdot 10^{-2}$
Cu ²⁺	Лизин	$K_{1,2} = 2,0 \cdot 10^{-14}$	Co ²⁺	Гли-Гли-Гли	$K_{1,2} = 2,57 \cdot 10^{-6}$
Zn ²⁺	Лизин	$K_{1,2} = 2,51 \cdot 10^{-8}$	Cu ²⁺	Гли-Гли-Гли	$K_{1,2} = 2,75 \cdot 10^{-11}$
Mn ²⁺	Гистидин	$K_{1,2} = 1,82 \cdot 10^{-8}$	Zn ²⁺	Гли-Гли-Гли	$K_{1,2} = 4,79 \cdot 10^{-7}$
Fe ²⁺	Гистидин	$K_{1,2} = 5,01 \cdot 10^{-10}$			
Co ²⁺	Гистидин	$K_{1,2} = 1,38 \cdot 10^{-14}$			
Ni ²⁺	Гистидин	$K_{1,2} = 1,26 \cdot 10^{-16}$			

14. Правила безопасности при работе с едкими, горючими и токсическими веществами, средствами бытовой химии

- При разбавлении кислот водой необходимо наливать кислоту в воду, медленно перемешивая.
- Кусочки щелочи можно брать только пинцетом или щипцами. Растворять щелочь можно в фарфоровой посуде, добавляя ее к воде небольшими порциями, осторожно перемешивая.
- При пролитии на пол или стол кислоты, щелочи необходимо засыпать жидкость песком и перемешивать до полного впитывания. Затем влажный песок надо убрать совком в широкий стеклянный сосуд для последующей промывки и нейтрализации.
- При попадании на кожу раствора кислоты необходимо стряхнуть капли, смыть струей холодной воды, затем обработать 2%-м раствором пищевой соды (NaHCO_3) и ополоснуть водой.
- При попадании на кожу раствора щелочи необходимо стряхнуть капли, смыть струей холодной воды, затем обработать 2%-м раствором уксусной или лимонной кислоты и ополоснуть водой.
- Опыты, сопровождающиеся выделением вредных паров или газов, необходимо проводить только в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.
- Использование средств бытовой химии надо начинать с внимательного изучения инструкции и затем тщательно соблюдать ее.
- При употреблении лекарственных препаратов важно не нарушать условия и сроки хранения.

периодическая система химических элементов д.и. менделеева (короткая форма)

периоды	группы элементов										VII	VIII																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
	I	II	III	IV	V	VI	(H)	9	10	11																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
I	1 H 1,0079	2 He 4,0026											3 Li 7,016	4 Be 9,0122	5 B 10,811	6 C 12,0115	7 N 14,0067	8 O 15,9994	9 F 18,9984	10 Ne 20,183	11 Na 22,9898	12 Mg 24,304	13 Al 26,9815	14 Si 28,086	15 P 30,9738	16 S 32,06	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
II	3 Li 7,016	4 Be 9,0122	5 B 10,811	6 C 12,0115	7 N 14,0067	8 O 15,9994	9 F 18,9984	10 Ne 20,183	11 Na 22,9898	12 Mg 24,304	13 Al 26,9815	14 Si 28,086	15 P 30,9738	16 S 32,06	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948	19 K 39,098	20 Ca 40,08	21 Sc 44,956	22 Ti 47,88	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,938	26 Fe 55,847	27 Co 58,9332	28 Ni 58,71	29 Cu 63,546	30 Zn 65,38	31 Ga 69,723	32 Ge 72,59	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,80																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
III	11 Na 22,9898	12 Mg 24,304	13 Al 26,9815	14 Si 28,086	15 P 30,9738	16 S 32,06	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948	19 K 39,098	20 Ca 40,08	21 Sc 44,956	22 Ti 47,88	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,938	26 Fe 55,847	27 Co 58,9332	28 Ni 58,71	29 Cu 63,546	30 Zn 65,38	31 Ga 69,723	32 Ge 72,59	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,80	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,905	40 Zr 91,224	41 Nb 92,906	42 Mo 95,94	43 Tc 98,906	44 Ru 101,07	45 Rh 102,905	46 Pd 106,42	47 Ag 107,868	48 Cd 112,411	49 In 114,818	50 Sn 118,710	51 Sb 121,757	52 Te 127,60	53 I 126,9044	54 Xe 131,30																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
IV	19 K 39,098	20 Ca 40,08	21 Sc 44,956	22 Ti 47,88	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,938	26 Fe 55,847	27 Co 58,9332	28 Ni 58,71	29 Cu 63,546	30 Zn 65,38	31 Ga 69,723	32 Ge 72,59	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,80	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,905	40 Zr 91,224	41 Nb 92,906	42 Mo 95,94	43 Tc 98,906	44 Ru 101,07	45 Rh 102,905	46 Pd 106,42	47 Ag 107,868	48 Cd 112,411	49 In 114,818	50 Sn 118,710	51 Sb 121,757	52 Te 127,60	53 I 126,9044	54 Xe 131,30	55 Ba 137,327	56 La 138,905	57 Ce 140,908	58 Pr 140,908	59 Nd 144,242	60 Pm 144,9128	61 Sm 150,36	62 Eu 151,964	63 Gd 157,25	64 Tb 158,925	65 Dy 162,50	66 Ho 164,9304	67 Er 167,26	68 Tm 168,934	69 Yb 173,04	70 Lu 174,967																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
V	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,905	40 Zr 91,224	41 Nb 92,906	42 Mo 95,94	43 Tc 98,906	44 Ru 101,07	45 Rh 102,905	46 Pd 106,42	47 Ag 107,868	48 Cd 112,411	49 In 114,818	50 Sn 118,710	51 Sb 121,757	52 Te 127,60	53 I 126,9044	54 Xe 131,30	55 Ba 137,327	56 La 138,905	57 Ce 140,908	58 Pr 140,908	59 Nd 144,242	60 Pm 144,9128	61 Sm 150,36	62 Eu 151,964	63 Gd 157,25	64 Tb 158,925	65 Dy 162,50	66 Ho 164,9304	67 Er 167,26	68 Tm 168,934	69 Yb 173,04	70 Lu 174,967	71 Hf 178,49	72 Ta 180,948	73 W 183,85	74 Re 186,207	75 Os 190,23	76 Ir 192,22	77 Pt 195,084	78 Au 196,967	79 Hg 200,59	80 Tl 204,387	81 Pb 207,19	82 Bi 208,980	83 Po 209	84 At 210	85 Rn 222	86 Fr 223	87 Ra 226	88 Ac 227	89 Th 232,038	90 Pa 231,036	91 U 238,0289	92 Np 237,048	93 Pu 244,0642	94 Am 243,0613	95 Cm 247,0703	96 Bk 247,0703	97 Cf 251,0833	98 Es 252,0833	99 Fm 257,1037	100 Md 258,1037	101 No 259,1037	102 Lr 262,1037																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
VI	55 Ba 137,327	56 La 138,905	57 Ce 140,908	58 Pr 140,908	59 Nd 144,242	60 Pm 144,9128	61 Sm 150,36	62 Eu 151,964	63 Gd 157,25	64 Tb 158,925	65 Dy 162,50	66 Ho 164,9304	67 Er 167,26	68 Tm 168,934	69 Yb 173,04	70 Lu 174,967	71 Hf 178,49	72 Ta 180,948	73 W 183,85	74 Re 186,207	75 Os 190,23	76 Ir 192,22	77 Pt 195,084	78 Au 196,967	79 Hg 200,59	80 Tl 204,387	81 Pb 207,19	82 Bi 208,980	83 Po 209	84 At 210	85 Rn 222	86 Fr 223	87 Ra 226	88 Ac 227	89 Th 232,038	90 Pa 231,036	91 U 238,0289	92 Np 237,048	93 Pu 244,0642	94 Am 243,0613	95 Cm 247,0703	96 Bk 247,0703	97 Cf 251,0833	98 Es 252,0833	99 Fm 257,1037	100 Md 258,1037	101 No 259,1037	102 Lr 262,1037																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
VII	89 Th 232,038	90 Pa 231,036	91 U 238,0289	92 Np 237,048	93 Pu 244,0642	94 Am 243,0613	95 Cm 247,0703	96 Bk 247,0703	97 Cf 251,0833	98 Es 252,0833	99 Fm 257,1037	100 Md 258,1037	101 No 259,1037	102 Lr 262,1037	103 Rf 261,1037	104 Db 262,1037	105 Sg 263,1037	106 Bh 264,1037	107 Hs 265,1037	108 Mt 266,1037	109 Ds 267,1037	110 Rg 268,1037	111 Nh 269,1037	112 Fl 270,1037	113 Mc 271,1037	114 Lv 272,1037	115 Ts 273,1037	116 Og 274,1037	117 Tennessine	118 Oganesson	119 Ununennium	120 Unbinilium	121 Untrium	122 Unquadrium	123 Unquadium	124 Unpentium	125 Unsextium	126 Unseptium	127 Unoctium	128 Unnonium	129 Undecium	130 Undecium	131 Untridecium	132 Untridecium	133 Untridecium	134 Untridecium	135 Untridecium	136 Untridecium	137 Untridecium	138 Untridecium	139 Untridecium	140 Untridecium	141 Untridecium	142 Untridecium	143 Untridecium	144 Untridecium	145 Untridecium	146 Untridecium	147 Untridecium	148 Untridecium	149 Untridecium	150 Untridecium	151 Untridecium	152 Untridecium	153 Untridecium	154 Untridecium	155 Untridecium	156 Untridecium	157 Untridecium	158 Untridecium	159 Untridecium	160 Untridecium	161 Untridecium	162 Untridecium	163 Untridecium	164 Untridecium	165 Untridecium	166 Untridecium	167 Untridecium	168 Untridecium	169 Untridecium	170 Untridecium	171 Untridecium	172 Untridecium	173 Untridecium	174 Untridecium	175 Untridecium	176 Untridecium	177 Untridecium	178 Untridecium	179 Untridecium	180 Untridecium	181 Untridecium	182 Untridecium	183 Untridecium	184 Untridecium	185 Untridecium	186 Untridecium	187 Untridecium	188 Untridecium	189 Untridecium	190 Untridecium	191 Untridecium	192 Untridecium	193 Untridecium	194 Untridecium	195 Untridecium	196 Untridecium	197 Untridecium	198 Untridecium	199 Untridecium	200 Untridecium	201 Untridecium	202 Untridecium	203 Untridecium	204 Untridecium	205 Untridecium	206 Untridecium	207 Untridecium	208 Untridecium	209 Untridecium	210 Untridecium	211 Untridecium	212 Untridecium	213 Untridecium	214 Untridecium	215 Untridecium	216 Untridecium	217 Untridecium	218 Untridecium	219 Untridecium	220 Untridecium	221 Untridecium	222 Untridecium	223 Untridecium	224 Untridecium	225 Untridecium	226 Untridecium	227 Untridecium	228 Untridecium	229 Untridecium	230 Untridecium	231 Untridecium	232 Untridecium	233 Untridecium	234 Untridecium	235 Untridecium	236 Untridecium	237 Untridecium	238 Untridecium	239 Untridecium	240 Untridecium	241 Untridecium	242 Untridecium	243 Untridecium	244 Untridecium	245 Untridecium	246 Untridecium	247 Untridecium	248 Untridecium	249 Untridecium	250 Untridecium	251 Untridecium	252 Untridecium	253 Untridecium	254 Untridecium	255 Untridecium	256 Untridecium	257 Untridecium	258 Untridecium	259 Untridecium	260 Untridecium	261 Untridecium	262 Untridecium	263 Untridecium	264 Untridecium	265 Untridecium	266 Untridecium	267 Untridecium	268 Untridecium	269 Untridecium	270 Untridecium	271 Untridecium	272 Untridecium	273 Untridecium	274 Untridecium	275 Untridecium	276 Untridecium	277 Untridecium	278 Untridecium	279 Untridecium	280 Untridecium	281 Untridecium	282 Untridecium	283 Untridecium	284 Untridecium	285 Untridecium	286 Untridecium	287 Untridecium	288 Untridecium	289 Untridecium	290 Untridecium	291 Untridecium	292 Untridecium	293 Untridecium	294 Untridecium	295 Untridecium	296 Untridecium	297 Untridecium	298 Untridecium	299 Untridecium	300 Untridecium	301 Untridecium	302 Untridecium	303 Untridecium	304 Untridecium	305 Untridecium	306 Untridecium	307 Untridecium	308 Untridecium	309 Untridecium	310 Untridecium	311 Untridecium	312 Untridecium	313 Untridecium	314 Untridecium	315 Untridecium	316 Untridecium	317 Untridecium	318 Untridecium	319 Untridecium	320 Untridecium	321 Untridecium	322 Untridecium	323 Untridecium	324 Untridecium	325 Untridecium	326 Untridecium	327 Untridecium	328 Untridecium	329 Untridecium	330 Untridecium	331 Untridecium	332 Untridecium	333 Untridecium	334 Untridecium	335 Untridecium	336 Untridecium	337 Untridecium	338 Untridecium	339 Untridecium	340 Untridecium	341 Untridecium	342 Untridecium	343 Untridecium	344 Untridecium	345 Untridecium	346 Untridecium	347 Untridecium	348 Untridecium	349 Untridecium	350 Untridecium	351 Untridecium	352 Untridecium	353 Untridecium	354 Untridecium	355 Untridecium	356 Untridecium	357 Untridecium	358 Untridecium	359 Untridecium	360 Untridecium	361 Untridecium	362 Untridecium	363 Untridecium	364 Untridecium	365 Untridecium	366 Untridecium	367 Untridecium	368 Untridecium	369 Untridecium	370 Untridecium	371 Untridecium	372 Untridecium	373 Untridecium	374 Untridecium	375 Untridecium	376 Untridecium	377 Untridecium	378 Untridecium	379 Untridecium	380 Untridecium	381 Untridecium	382 Untridecium	383 Untridecium	384 Untridecium	385 Untridecium	386 Untridecium	387 Untridecium	388 Untridecium	389 Untridecium	390 Untridecium	391 Untridecium	392 Untridecium	393 Untridecium	394 Untridecium	395 Untridecium	396 Untridecium	397 Untridecium	398 Untridecium	399 Untridecium	400 Untridecium	401 Untridecium	402 Untridecium	403 Untridecium	404 Untridecium	405 Untridecium	406 Untridecium	407 Untridecium	408 Untridecium	409 Untridecium	410 Untridecium	411 Untridecium	412 Untridecium	413 Untridecium	414 Untridecium	415 Untridecium	416 Untridecium	417 Untridecium	418 Untridecium	419 Untridecium	420 Untridecium	421 Untridecium	422 Untridecium	423 Untridecium	424 Untridecium	425 Untridecium	426 Untridecium	427 Untridecium	428 Untridecium	429 Untridecium	430 Untridecium	431 Untridecium	432 Untridecium	433 Untridecium	434 Untridecium	435 Untridecium	436 Untridecium	437 Untridecium	438 Untridecium	439 Untridecium	440 Untridecium	441 Untridecium	442 Untridecium	443 Untridecium	444 Untridecium	445 Untridecium	446 Untridecium	447 Untridecium	448 Untridecium	449 Untridecium	450 Untridecium	451 Untridecium	452 Untridecium	453 Untridecium	454 Untridecium	455 Untridecium	456 Untridecium	457 Untridecium	458 Untridecium	459 Untridecium	460 Untridecium	461 Untridecium	462 Untridecium	463 Untridecium	464 Untridecium	465 Untridecium	466 Untridecium	467 Untridecium	468 Untridecium	469 Untridecium	470 Untridecium	471 Untridecium	472 Untridecium	473 Untridecium	474 Untridecium	475 Untridecium	476 Untridecium	477 Untridecium	478 Untridecium	479 Untridecium	480 Untridecium	481 Untridecium	482 Untridecium	483 Untridecium	484 Untridecium	485 Untridecium	486 Untridecium	487 Untridecium	488 Untridecium	489 Untridecium	490 Untridecium	491 Untridecium	492 Untridecium	493 Untridecium	494 Untridecium	495 Untridecium	496 Untridecium	497 Untridecium	498 Untridecium	499 Untridecium	500 Untridecium

Таблица растворимости кислот, оснований, солей

	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺	
OH ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	—	Н	Н	Н
F ⁻	Р	М	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Н	Р	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	М	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	Р	?	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	?
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	—	—	—	Н	—	—	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
HS ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	Н	?	—	Н	?	Н	Н	?	М	Н	Н	Н	Н	?	?
HSO ₃ ⁻	Р	?	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	—	Н	Р	Р	
HSO ₄ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	—	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
NO ₂ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	Р	М	?	?	?	М	?	?	?	?
PO ₄ ³⁻	Р	Н	Р	Р	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
HPO ₄ ²⁻	Р	?	Р	Р	Р	Н	Н	М	Н	?	?	Н	?	?	?	?	?	?	?	?	М	Н	?
H ₂ PO ₄ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	—	?	?
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	?	?	Н	?	Н	Н	Н	Н	Н	?	?	Н	?	Н
HCO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	—	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р
SiO ₄ ²⁻	Н	Н	Р	Р	?	Н	Н	Н	Н	?	?	Н	?	?	?	?	Н	Н	?	?	Н	?	?

Р — растворяется (>1 г на 100 г H₂O) М — мало растворяется (от 0,1 г до 1 г 100 г H₂O)

Н — не растворяется (<0,1 г на 100 г H₂O) — — в водной среде разлагается

? — нет сведений о существовании соединения

Список использованной литературы

1. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. — М.: Высш. шк., 2008. — 743 с.
2. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия: учебник / Н. С. Ахметов. — 8-е изд. — СПб.: Лань, 2014. — 752 с.
3. *Бабков А. В.* Химия: учебник для студ. сред. мед. учеб. заведений / А. В. Бабков, Т. И. Барабанова, В. А. Попков. — М.: Академия, 2003. — 272 с.
4. *Бабков А. В.* Общая и неорганическая химия / А. В. Бабков, Т. И. Барабанова, В. А. Попков. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. — 384 с.
5. *Большаков А. М., Новикова И. М.* Общая гигиена / А. М. Большаков, И. М. Новикова. — М.: Медицина, 2005. — 384 с.
6. Большой энциклопедический словарь. Химия. — М.: Советская энциклопедия, 1998. — 792 с.
7. *Виноградов А. П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры / А. П. Виноградов // Геохимия. — 1962. — № 7.
8. Гигиена: учебник / под ред. Г. И. Румянцев. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: ГЭОТАР-Мед, 2001. — 608 с.
9. *Глинка Н. Л.* Общая химия / Н. Л. Глинка. — 30-е изд., испр. — М.: 2003. — 728 с.
10. *Голдовская Л. Ф.* Химия окружающей среды: учебник для вузов / Л. Ф. Голдовская. — М.: Мир, 2005. — 296 с.
11. *Дерябина Н. Е.* Мини-справочник школьника. Неорганическая химия в реакциях / Н. Е. Дерябина. — М., 2002.
12. *Дерябина Н. Е.* Химия. Основные классы неорганических веществ / Н. Е. Дерябина. — М., 2005. — 60 с.
13. *Егоров А. С., Аминова Г. Х.* — Химия: экспресс-репетитор для поступающих в вузы / А. С. Егоров, Г. Х. Аминова. — 3-е изд. — Ростов н/Д: Феникс, 2008. — 279 с.
14. *Егоров В. В.* Бионеорганическая химия: учеб. пособие. — 2-е изд., перераб. и доп. — СПб.: Лань, 2017. — 412 с.
15. *Ерохин Ю. М.* Химия: учеб. для студ. сред. проф. учеб. заведений / Ю. М. Ерохин. — 13-е изд. стер. — М.: Академия, 2009. — 400 с.
16. *Жолнин А. В.* Общая химия: учебник / А. В. Жолнин; под ред. В. А. Попкова, А. В. Жолнина. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012. — 400 с.
17. *Кузнецова Н. Е.* Химия: 11 класс: учебник для учащихся общеобразовательных учреждений (профильный уровень): в 2 ч. / Н. Е. Кузнецова, Т. Н. Литвинова, А. Н. Левкин. — М.: Вентана-Граф, 2010. — Ч. 1. — 208 с.; Ч. 2. — 256 с.
18. *Кузьменко Н. Е.* Начала химии: современный курс для поступающих в вузы / Н. Е. Кузьменко, В. В. Еремин, В. А. Попков. — М.: Экзамен, 2000. — 720 с.
19. *Ленский А. С.* Биофизическая и бионеорганическая химии: учебник для студентов медицинских вузов / А. С. Ленский, Ю. И. Белавин, С. Ю. Быликин. — С.: Медицинское информационное агентство, 2008. — 408 с.
20. *Литвинова Т. Н.* Общая химия: задачи с медико-биологической направленностью / Т. Н. Литвинова. — Ростов н/Д: Феникс, 2014. — 319 с.
21. *Литвинова Т. Н.* Химия. Законы, свойства элементов и их соединений / Т. Н. Литвинова. — Ростов н/Д: Феникс, 2012. — 156 с.
22. *Литвинова Т. Н.* Химия для медиков: биогенные элементы и комплексные соединения: учебное пособие для бакалавриата и специалите-

- та / Т. Н. Литвинова, Н. К. Выскубова, Л. В. Ненашева; под общ. ред. Т. Н. Литвиновой. — 2-е изд. — Москва: Юрайт, 2019. — 222 с.
23. *Литвинова Т. Н., Ажица Л. Т.* Учебные задания для учащихся медико-биологических классов. I раздел. Общая химия / Т. Н. Литвинова, Л. Т. Ажица. — Краснодар: КубГМУ, 2012. — 115 с.
 24. *Общая и биорганическая химия: учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / И. Н. Аверцева [и др.]; под ред. В. А. Попкова, А. С. Берлянда.* — М.: Академия, 2010. — 368 с.
 25. *Общая и неорганическая химия для медиков и фармацевтов: учебник и практикум для вузов / В. В. Негребецкий [и др.]; под общ. ред. В. В. Мужской, И. Ю. Белавина, В. П. Сергеевой.* — М.: Юрайт, 2017. — 357 с.
 26. *Пономарев В. Д.* Аналитическая химия. Ч. 1 / В. Д. Пономарев. — М.: Высш. шк., 1982. — 288 с.
 27. *Попков В. А., Пузаков С. А.* Общая химия: учебник / В. А. Попков, С. А. Пузаков. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. — 976 с.
 28. *Пузаков С. А.* Химия: учебник / С. А. Пузаков. — 2-е изд., испр. и доп. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2006. — 640 с.
 29. *Раков Э. Г.* Шведские и другие ... спички // Химия. 8—15.02.2003. № 06 (605). <http://him.1september.ru/>
 30. *Слесарев В. И.* Химия: Основы химии живого: учебник для вузов / В. И. Слесарев. — СПб.: Химиздат, 2009. — 784 с.
 31. *Соловьева М. В.* Учебные задания для учащихся медико-биологических классов. II раздел. Неорганическая химия / М. В. Соловьева. — Краснодар: КубГМУ, 2012. — 117с.
 32. *Соловьева М. В.* Химический практикум для учащихся медико-биологических классов / М. В. Соловьева. — Краснодар: КубГМУ, 2012. — 117 с.
 33. *Угай А. Я.* Общая и неорганическая химия / А. Я. Угай. — М.: Высш. шк., 2007. — 527 с.
 34. *Химия в задачах для поступающих в вузы / Т. Н. Литвинова [и др.].* — М.: Оникс; Мир и образование, 2009. — 832 с.
 35. *Химия: справочник школьника и студента: пер. с нем. / К. Зоммер [и др.]; под ред. Р. А. Лидина.* — 2-е изд. — М.: Дрофа, 2000. — 384 с.
 36. *Химия элементов для провизоров: учебно-метод. пособие / Е. В. Барковский [и др.].* — 2-е изд. — Минск: БГМУ, 2017. — 212 с.
 37. *Чернобельская Г. М., Чертков И. Н.* Химия: учеб. пособие для мед. образоват. учреждений / Г. М. Чернобельская, И. Н. Чертков. — М.: Дрофа, 2005. — 733 с.

Рекомендуемые интернет-ресурсы

1. <http://www.alhimik.ru>
2. <http://www.chemistry.nm.ru>
3. <http://www.alleng.ru/edu/chem.htm>
4. <http://www.hij.ru>
5. http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_287450/e27b632abc1203e9b76fab58cb6a68c9fef39690/ Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 22 декабря 2017 г. № 165

Учебное издание

Татьяна Николаевна Литвинова,
Аида Вячеславовна Темзокова,
Асият Татлюстановна Тхакушинова

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ответственный редактор А. Боровиков
Выпускающий редактор Г. Логвинова

Интернет-магазин: www.phoenixbooks.ru
E-mail: idea@fenixrostov.ru

Импортер на территории ЕАЭС: ООО «Феникс»
344011, Россия, Ростовская обл., г. Ростов-на-Дону, ул. Варфоломеева, 150
Тел./факс: (863) 261-89-50, 261-89-59