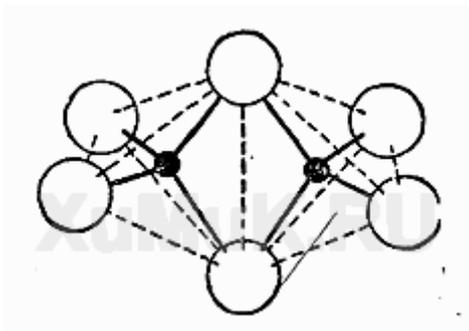


ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФЕДЕРАЛЬНОГО АГЕНТСТВА ПО ЗДРАВООХРАНЕНИЮ
И СОЦИАЛЬНОМУ РАЗВИТИЮ»

Кафедра общей химии

ХИМИЯ
Элементов

Часть 1
***s*-, *p*- элементы**

Учебно-методическое пособие для аудиторной и внеаудиторной
работы студентов I курса фармацевтического факультета

Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по медицинскому и фармацевтическому образованию вузов России
в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся
по специальности 060108 (040500) - Фармация

Краснодар

2008

Составители:

Доцент кафедры общей химии КГМУ, к.х.н. Кириллова Е.Г.,
старший преподаватель кафедры общей химии КГМУ, к.х.н. Вальтер Н.И.,
ассистент кафедры общей химии КГМУ Юдина Т.Г.

Под редакцией зав. кафедрой общей химии КГМУ, д.п.н., профессора,
Литвиновой Т.Н.

Рецензенты:

– зав. кафедрой общей и биорганической химии Волгоградской государственной медицинской академии, д.х.н., профессор **Брель А.К.**

– зав. кафедрой биорганической и биофизической химии Ярославской государственной медицинской академии, к.б.н., доцент **Широкова Т.Ю.**

Учебно-методические пособие составлено на основе примерной программы по общей и неорганической химии (2002 г), и предназначено для студентов I курса фармацевтического факультета.

Предисловие

Теоретические основы общей и неорганической химии являются фундаментом для последующего изучения студентами-фармацевтами аналитической, физической, коллоидной, фармацевтической и биологической химии.

Пособие содержит 10 разделов, в которых отражена базовая научная информация об *s*, *p*, *d*-элементах ПСЭ Д.И. Менделеева, а также важнейших соединениях этих элементов. В пособии рассмотрены такие основные вопросы как:

- 1) зависимость свойств элементов и их соединений в зависимости от положения в ПСЭ Д.И. Менделеева;
- 2) химические свойства элементов и их соединений, а также химические основы получения некоторых веществ;
- 3) биологическая и экологическая роль элементов и их соединений;
- 4) лекарственные препараты неорганического происхождения и химические основы их действия в организме;
- 5) лабораторный практикум.

Триединый подход к изучению веществ – взаимосвязь состава, строения, свойств – позволяет развивать у студентов логику мышления, аналитические умения, что способствует осознанному усвоению курса общей и неорганической химии, а затем преемственно и последующих курсов: аналитической, биологической, физической, коллоидной химии. Биологическая роль элементов и их соединений, а также химические основы действия лекарственных препаратов неорганического происхождения изложены в достаточном объеме в соответствии с принципами межпредметных связей и профессиональной направленности курса общей и неорганической химии для студентов фармацевтического факультета.

Изложение теоретических вопросов в пособии в совокупности с лабораторным практикумом очень актуально, т.к. концентрирует изучаемый материал в одном источнике и делает его использование студентами для самостоятельной работы очень удобным.

Пособие содержит также перечень основной и дополнительной литературы, необходимый справочный материал.

Общая характеристика *s*-элементов

К блоку *s*-элементов относятся 14 элементов – водород, гелий, элементы IA и IIA-групп.

Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня атомов элементов IA-группы – ns^1 , а элементов IIA-группы – ns^2 .

Элементы IA-группы проявляют в соединениях степень окисления +1, имеют низкий потенциал ионизации, поэтому являются сильными восстановителями, причем их восстановительная способность растет от лития к францию. Оксиды и гидроксиды этих элементов обладают основными свойствами. Гидроксиды хорошо растворимы в воде, являются щелочами.

Для всех элементов IIA-группы характерна степень окисления +2. По восстановительной способности элементы этой подгруппы уступают щелочным металлам, которые имеют большие радиусы. В группе сверху вниз восстановительная способность возрастает за счет увеличения атомного радиуса и уменьшения потенциала ионизации.

Ионы Be^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} и Ba^{+2} , будучи аналогами ионов подгруппы лития, имеют конфигурацию атомов благородных газов, но отличаются от катионов щелочных металлов зарядом и меньшими радиусами, поэтому основные свойства их гидроксидов выражены слабее, чем у гидроксидов щелочных металлов. Увеличение радиусов в ряду Be^{+2} – Ba^{+2} приводит к усилению основных свойств гидроксидов: $Be(OH)_2$ – амфотерное соединение, $Mg(OH)_2$ – слабое основание, $Ca(OH)_2$ – сильное основание, а $Ba(OH)_2$ – очень сильное основание (едкий барит).

Некоторые из *s*-элементов являются биогенными, то есть необходимыми для построения и жизнедеятельности различных клеток в организме.

По функциональной роли биогенные элементы можно разбить на три большие группы:

- 1) Органогены – элементы, из атомов которых состоят основные органические соединения организма (белки, жиры, углеводы, полинуклеотиды). Из *s*-элементов к ним относится только водород.
- 2) Элементы, создающие в основном электролитный фон организма. Это преимущественно *s*-элементы – натрий, калий, магний, кальций.
- 3) Микроэлементы, осуществляющие регулирующую и транспортную функции. К ним относятся *d*-элементы, а также селен и йод.

Согласно классификации В.И. Вернадского по массовой доле (%) в живых организмах элементы делятся на три группы:

- 1) Макроэлементы – это элементы, содержание которых в организме выше $10^{-2}\%$. Из *s*-элементов к ним относятся водород, натрий, калий, кальций, магний.

- 2) Микроэлементы – это элементы, содержание которых в организме находится в пределах от 10^{-3} до $10^{-5}\%$. К ним относятся Li, Rb, Sr, Ba.
- 3) Ультрамикроэлементы – это элементы, содержание которых в организме ниже $10^{-5}\%$. К ним относится Be.

В организме человека *s*-металлы присутствуют в ионном виде. Поскольку их степени окисления постоянны, то окислительно-восстановительные реакции в живых организмах им не свойственны.

Комплексообразующая способность *s*-элементов низкая, так как:

- а) катионы металлов имеют завершённую электронную оболочку предыдущих инертных газов, следовательно, вакантные электронные орбитали отсутствуют и роль этих катионов, как акцепторов электронных пар лигандов, затруднена;
- б) согласно теории Пирсона малополяризуемые катионы Na^+ и K^+ являются «жесткими» кислотами, поэтому в физиологических растворах практически не образуют устойчивых комплексов с биосубстратами, содержащими мягкие легкополяризуемые группы $-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_2$ и $-\text{SH}$. Относительно устойчивые комплексные соединения они образуют практически только с макроциклическими лигандами. Устойчивость образующихся комплексных соединений зависит от соотношения ионного радиуса и диаметра внутренней полости. Правильный подбор макроциклических лигандов позволяет проводить селективное связывание либо Na^+ , либо K^+ . Например, имеющийся в организме валиномицин связывает ионы K^+ в 20 раз прочнее, чем Na^+ , так как молекула валиномицина не допускает достаточного сближения лигандов вокруг имеющего меньший радиус иона Na^+ . Множество алкильных групп на поверхности молекулы валиномицина обеспечивают ему гидрофобный (липофильный) характер, за счет чего он может легко переходить через мембраны клеток, перенося ионы K^+ против градиента концентраций.

Менее «жесткие» *s*-элементы IIА-группы, в частности, Mg^{+2} и Ca^{+2} , более склонны к комплексообразованию. Так, например, Ca^{+2} образует хелатные комплексы с ЭДТА, используемые в качестве антидотов, а комплексы Mg^{+2} с порфирином являются основой хлорофилла.

В физиологических средах катионы Mg^{+2} и Ca^{+2} встречаются как в ионизированном виде, так и в виде комплексов с белками и нуклеиновыми кислотами.

По физико-химическим характеристикам литий имеет сходство с натрием, рубидий и цезий – с калием, кальций – со стронцием и барием, поэтому они могут замещать друг друга в организме, являясь синергистами.

Таким образом, прослеживается четкая взаимосвязь между строением элемента, положением в ПСЭ Д.И. Менделеева и его поведением в организме.

Водород

Краткая физико-химическая характеристика

Газ без вкуса, запаха. $D_v = 14,5$, $t_{\text{кип}} = -252,6^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -259,1^\circ\text{C}$. Плохо растворим в воде, органических растворителях, хорошо – в Pt, Pd, Ni и т.п.

Изотопный состав: ${}^1_1\text{H}$ – протий (99,985%), ${}^2_1\text{H}$ – дейтерий (0,015%), ${}^3_1\text{H}$ – тритий (радиоактивен).

В ПСЭ водород занимает протяженную клетку над элементами II периода (исключая неон), т.к. имеет сходство как с щелочными металлами, так и с галогенами.

Сходство с щелочными металлами	Сходство с галогенами
<ul style="list-style-type: none">– сходство оптических спектров;– сходство молекулярных орбиталей H_2 и двухатомных молекул щелочных металлов в газообразном состоянии;– восстановительные свойства;– степень окисления +1	<ul style="list-style-type: none">– агрегатное состояние;– двухатомность молекул;– окислительные свойства;– степень окисления –1

Ион H^+ – это протон, размеры которого в 10^4 раз меньше размера атома, поэтому положительно поляризованный атом водорода обладает сильным поляризующим действием. Это обстоятельство обуславливает образование водородных связей, «ониевых» соединений (оксоний, аммоний и т.п.), протолитические реакции.

Молекула водорода представляет собой пример простейшей молекулы, состоящей из двух атомов, связанных ковалентной связью. Вследствие большой прочности и высокой энергии диссоциации, равной 436 кДж/моль, распад молекул водорода на атомы происходит в заметной степени лишь при $t = 2500^\circ\text{C}$, поэтому реакционная способность водорода низкая. Практически все протекающие с его участием реакции требуют наличия катализатора и высокой температуры.

Химические свойства водорода

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Активные металлы	$2\text{Na} + \text{H}_2 \xrightarrow{t, p} 2\text{NaN}$ $2\text{Ca} + \text{H}_2 \xrightarrow{t, p} 2\text{CaH}_2$	H_2 – окислитель, взаимодействует только с расплавами активных металлов под давлением

Неметаллы	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{H}_2\text{O}$	H_2 – восстановитель
	$\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$	Со фтором реакция может протекать в темноте и на холоду, с остальными галогенами по мере уменьшения их окислительной способности при освещении и нагревании
	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}$	
	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \xrightarrow{t} 2\text{HI}$	
	$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	Промышленный способ получения NH_3
$\text{H}_2 + \text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	При $t > 600^\circ\text{C}$ обратима	
	$2\text{H}_2 + \text{C} \xrightarrow[t, \text{Ni}]{} \text{CH}_4$	Промышленный способ получения метана
Оксиды металлов	$\text{CuO} + \text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	Восстановительные способности H_2 меньше, чем у щелочных металлов и алюминия, поэтому H_2 не восстанавливает эти металлы из их оксидов
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{t} 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$	
	$\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	

Соединения водорода

Гидриды элементов	Характеристика
Гидриды металлов IA-IIIА групп: NaN , KN , CaH_2 , BaH_2 , AlH_3	Ионная связь, имеют ионную кристаллическую решетку, твердые, тугоплавкие вещества
Гидриды неметаллов: SiH_4 , PH_3 , H_2S , HCl	Связь ковалентная полярная. Летучие соединения, так как между молекулами действуют слабые Ван-дер-Ваальсовы силы или водородная связь

Химические свойства гидридов элементов

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
H_2O	$\text{NaN} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}_2$ $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}_2$	Ионные гидриды – сильные восстановители, имеют основной характер, т.к. при гидролизе образуют основания

	$\text{SiH}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 4\text{H}_2$ $\text{BH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}_2$	Ковалентные гидриды имеют кислотный характер
Гидриды	$\text{AlH}_3 + 3\text{BH}_3 = \text{Al}[\text{BH}_4]_3$ основные Льюиса тетрагидридборат Al $\text{AlH}_3 + \text{KH} = \text{K}[\text{AlH}_4]$ кислота Льюиса тетрагидридборат Al	AlH ₃ – амфотерный гидрид, который в зависимости от реагента может выступать как донор электронных пар (основание Льюиса) и как акцептор электронных пар (кислота Льюиса)

Получение водорода

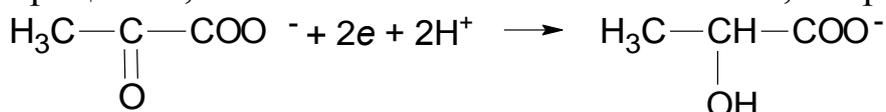
Источники водорода	Химизм процессов	Примечание
Промышленные способы		
H ₂ O	$2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	Электролитом служит 30%-ный раствор щелочи
	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{t} \underbrace{\text{CO} + \text{H}_2}_{\text{генераторный газ}}$	Газификация твердого топлива
	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{t, \text{Ni}} \text{CO} + 3\text{H}_2$	Пароводяная конверсия метана
	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{t, \text{Fe}} \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Используют CO, полученный в предыдущей реакции
	$3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{t} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$	H ₂ O – пар
Углеводороды	$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	Неполное окисление метана
Коксовый газ, газы нефтепереработки	Глубокое охлаждение до $t = -196^\circ\text{C}$	В газообразном состоянии остается только H ₂
Лабораторные способы		
Кислоты	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$	Взаимодействие разбавленных кислот с металлами, стоящими до водорода

Вода	$\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$	С H_2O при н.у. взаимодействуют щелочные, щелочноземельные металлы и Al
	$2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2$ $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$	С H_2O в присутствии щелочей взаимодействуют Al, Zn, Si

Биологическая роль

Элемент водород – органогенный, атомы которого входят в состав белков, жиров, углеводов – основных компонентов живых систем.

Среди всех органогенов у водорода наименьшая относительная электроотрицательность ($OEO = 2,1$), поэтому в природных соединениях он всегда проявляет степень окисления +1. Химически малоактивный молекулярный водород не может участвовать в обмене веществ. Гидрид анион, напротив, сильный восстановитель, поэтому сразу взаимодействует с водой. Окислительная способность катионов водорода в нейтральной среде сильно понижена, поэтому в организме он не проявляет окислительных свойств, но участвует во многих окислительно-восстановительных процессах, не меняя свою степень окисления, например



пируват

лактат



Содержащиеся в желудочном соке катионы гидроксония H_3O^+ проявляют противомикробное действие, убивая занесенные в желудок с пищей микроорганизмы, а также катализируют гидролиз белков, пищи и других биосустратов.

Благодаря особенностям своего строения водород образует водородные связи как в воде, так и в растворенных в ней веществах – сахарах, белках, нуклеиновых кислотах и т.п. Водородные связи между комплементарными парами азотистых оснований обеспечивают вторичную структуру ДНК и репликацию матричных РНК.

Вода

Вода – вещество без вкуса, цвета и запаха. При атмосферном давлении 101,3 кПа температура кипения её равна 373,15 К, а температура замерзания – 273,15 К.

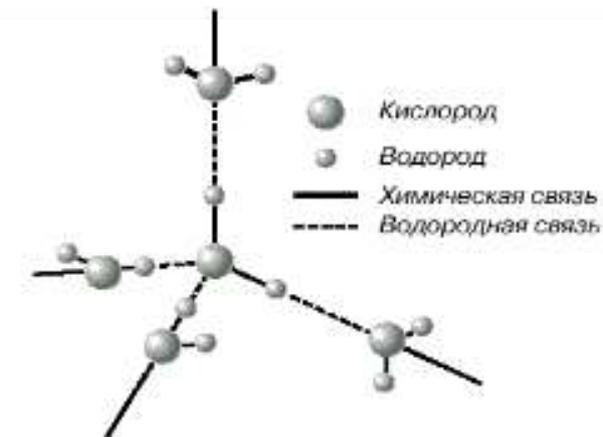
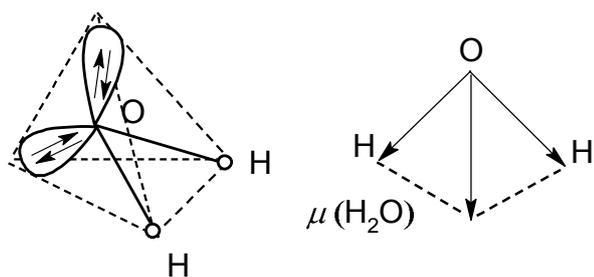


Схема объединения молекул воды

За счет двух неподеленных электронных пар на атоме кислорода и за счет двух атомов водорода молекула воды может образовывать водородные связи с четырьмя окружающими её молекулами воды

Такую «воздушную» структуру имеет лед, поэтому при равных массах он занимает больший объем, чем вода и имеет меньшую плотность ($\rho = 0,92 \text{ г/см}^3$). При плавлении льда водородные связи частично рвутся, но и за счет оставшихся связей вода имеет более высокую температуру кипения и более низкую температуру замерзания (сравните, если вода не была бы ассоциирована, то имела бы $t_{\text{плавл.}} = -100^\circ\text{C}$ и $t_{\text{кип.}} = -80^\circ\text{C}$).

Максимальную плотность вода имеет при $t = +4^\circ\text{C}$. Аномалия плотности воды имеет огромное значение для жизни живых существ, населяющих замерзающие водоемы. Поверхностные слои воды при температурах ниже $+4^\circ\text{C}$ не опускаются на дно, т.к. при охлаждении они становятся более легкими, поэтому верхние слои воды могут затвердевать, в то время как в глубинах водоемов сохраняется температура $+4^\circ\text{C}$. В этих условиях жизнь продолжается. Если бы плотность льда была больше плотности жидкой воды, то водоемы промерзли бы до дна и живые организмы в них погибли бы.



Тип гибридизации атомных орбиталей кислорода в молекуле H_2O – sp^3 , причем две орбитали заняты неподеленными электронными парами.

Строение молекулы воды угловое, она представляет собой диполь с валентным углом $104,3^\circ$.

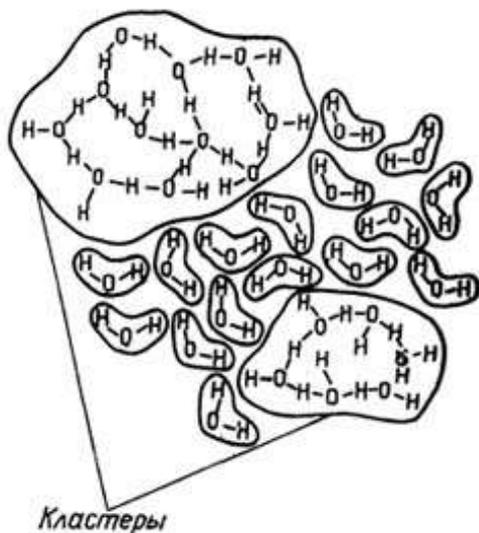
Организм человека на 60% состоит из воды, из них 42% приходится на внутриклеточную жидкость, а остальная часть на внеклеточную (межклеточную) жидкость, которую подразделяют на внутрисосудистую и интерстициальную (межтканевую) жидкость.

Потребность в воде взрослого человека составляет 35 г в день на 1 кг массы тела, а грудного ребенка – в 3-4 раза больше. Гибель организма наступает при потере 20% воды.

Благодаря своим уникальным свойствам вода является средой, растворителем и метаболитом.

Свойства воды	Обеспечиваемые этими свойствами функции
Высокая теплоемкость (75,3 Дж/моль·К). Большая теплота испарения (40,8 кДж/моль)	Термостатирование организма
Высокая диэлектрическая проницаемость ($\epsilon = 80$)	Растворение солей, кислот, оснований, диссоциация их на ионы, что обуславливает высокие скорости протекания биохимических реакций, быструю миграцию ионов и передачу нервных импульсов
Большой дипольный момент ($\mu = 1,82 \text{ D}$) и способность образовывать водородные связи	Формирование определенных структур водных ассоциатов в самой воде и у молекул биополимеров в водных растворах
Низкая вязкость ($\eta = 0,001 \text{ Па}\cdot\text{с}$)	Транспортные функции и возникновение жидкокристаллического состояния у биосубстратов

Как уже говорилось, при плавлении льда частично рвутся водородные связи и появляются ассоциаты, в которых сохраняется каркасная структура за счет водородных связей, полости между ассоциатами и внутри них, а также отдельные молекулы воды.



В стандартных условиях 30% молекул воды свободны, 70% входит в состав ассоциатов, из которых 30% приходится на случайные не имеющие определенной структуры ассоциаты, а 40% - на энергетически выгодные ассоциаты – структурированную воду. Совокупность случайных ассоциатов и отдельных молекул воды составляют «деструктурированную воду».

Эту сложную динамичную систему можно представить в виде схемы:

Деструктурированная вода $(\tau < 10^{-9} \text{ с}) \sim 60\%$	Структурированная вода $(\tau > 10^{-9} \text{ с}) \sim 40\%$
Отдельные молекулы H_2O \updownarrow Случайные ассоциаты молекул H_2O	Энергетически выгодные ассоциаты (стабилизированные кластеры)

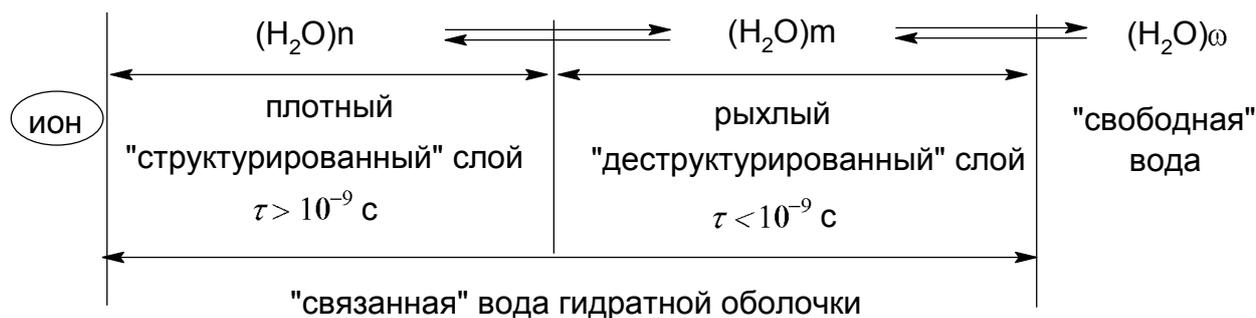
Все возможные состояния H_2O энергетически неразличимы, т.к. имеющиеся отличия не превышает величину энергии теплового движения.

Для описания свойств деструктурированной воды используется энтропия, а для описания структурированной воды нужно знать ее структурно-информационные свойства, называемые ее памятью.

Основу памяти воды составляет ее способность сохранять структурно-информационные свойства во времени. В зависимости от жизни кластеров различают короткую и долговременную память. Так, например, время жизни крупных кластеров больше, чем мелких. Крупные кластеры при тепловом движении могут распадаться на мелкие, которые, выступая зародышами, достраиваются, воспроизводя структуру материнского кластера.

Рассмотрим изменение структурно-информационных свойств воды при растворении в ней некоторых веществ.

1) Растворение ионов



При растворении образующиеся ионы окружаются гидратной оболочкой, содержащей плотный и рыхлый слой «связанной» воды. В плотном слое молекулы воды сильно поляризованы и удерживаются ион-дипольным взаимодействием. Подвижность молекул воды и мелких ассоциатов, находящихся в рыхлом слое, больше, чем в «свободной» воде.

В зависимости от средней продолжительности жизни молекул воды в гидратной оболочке иона различают положительную и отрицательную гидратацию.

Тип гидратации	Природа ионов	Состояние гидратной оболочки
положительная	«Жесткие» ионы с большой поверхностной плотностью заряда Li^+ , Na^+ , Mg^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , F^- , Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-	Толщина плотного слоя больше, чем рыхлого, время жизни молекул H_2O в гидратной оболочке больше, чем в «свободной воде». Повышают количество структурированной воды
отрицательная	«Мягкие» ионы с малой поверхностной плотностью заряда K^+ , Cs^+ , NH_4^+ , I^- , Br^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , NO_3^- , ClO_4^-	Толщина плотного слоя меньше, чем рыхлого, время жизни молекул H_2O в гидратной оболочке меньше, чем в «свободной воде». Уменьшают количество структурированной воды

Антагонизм между Na^+ и K^+ можно объяснить различием в их гидратации: положительно гидратированный катион Na^+ находится в межклеточном пространстве, где имеется «свободная» вода и необходимо структурирование. Напротив, отрицательно гидратированный катион K^+ находится внутри клетки, где мало «свободной» воды, поэтому он способствует разрыхлению структуры.

2) *Растворение неполярных веществ*, например, N_2 , O_2 , CO_2 , углеводов, N_2O , CHCl_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Эти вещества растворяются путем внедрения их молекул в структурные полости внутри водных ассоциатов, причем размеры этих полостей должны соответствовать размерам молекул вещества. Вследствие своей неполярности молекулы вступают в индукционное и дисперсионное взаимодействие с молекулами воды окружающих их ассоциатов, структурируя их, образуя вокруг них гидратные оболочки с льдоподобной структурой. Гидратная оболочка вокруг неполярных веществ рыхлого слоя не имеет, характер их гидратации положительный.

Так, например, при поступлении анестетиков в клетку происходит их гидратация за счет «деструктурированной» воды, что приводит к частичному разрушению гидратных оболочек вокруг биосубстратов и клеточных компонентов и к расслоению внутриклеточной жидкости с появлением новой границы раздела фаз. За счет этого нарушается ионная проводимость межклеточной мембраны и передача нервного импульса от клетки в головной мозг, т.е. происходит анестезия. Затем анестетики выходят из клетки и состояние внутриклеточной водной системы восстанавливается.

3) *Растворение лекарственных препаратов.*

«Структурированная» вода является источником слабого электромагнитного излучения, которое приводит к индуцированию электромагнитного поля в окружающих слоях.

Источником индукции может быть структурированная вода, входящая в состав гидратной оболочки лекарственных препаратов. Кластеры этой оболочки при очень сильном разбавлении (в 10^{20} – 10^{100} раз) не только не уничтожаются, но и могут привести к росту других водных кластеров со структурно-информационными свойствами, аналогичными источнику индукции, хотя исходное вещество исчезает уже при разбавлении в 10^{15} – 10^{18} раз. Это явление лежит в основе метода Фоля и биорезонансной гомеопатии. В организме гомеопатическое средство, по-видимому, исправляет патологию гидратных оболочек регуляторных систем, нормализуя таким образом их физиологические и биологические функции.

Источником индукции могут быть также водные кластеры гидратной оболочки на поверхности некоторых минералов, что придает целебные свойства минеральной воде при ее контакте с ними под землей.

Чистая водопроводная вода при контакте с нерастворимым минералом шунгитом приобретает антимикробные и антиаллергические свойства. Объяснить это, по-видимому, можно появлением в воде шарообразных водных кластеров со структурой, подобной содержащемуся в шунгите фуллерену.

Таким образом, при растворении любых веществ изменяются структурно-информационные свойства самой воды, что существенным образом влияет на биологические и физиологические функции биосубстратов.

Элементы IA-группы

Физико-химические характеристики s-элементов IA-группы

	Li	Na	K	Pb	Cs	Fr
Строение внешнего электронного слоя	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$7s^1$
Энергия ионизации, эВ	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	3,98
Сродство атома к электрону, эВ	0,591	0,54	0,47	0,42	0,39	–
Относительная электроотрицательность (ОЭО)	1	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7
Радиус атома, нм	0,155	0,190	0,235	0,248	0,267	0,280
Радиус иона Э^+ , нм	0,076	0,102	0,138	0,152	0,167	0,175
Степень окисления в живом организме	+1	+1	+1	+1	+1	+1
Координационное число	4	4,6	6,8	8	10	–
Конфигурация комплексных соединений	тетраэдр	тетраэдр, октаэдр	октаэдр	–	–	–
Содержание в организме человека, %	$1 \cdot 10^{-4}$	0,15	0,35	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$?
Содержание в земной коре, %	$6,5 \cdot 10^{-3}$	2,64	2,00	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-4}$?

Изменение свойств соединений элементов IA-группы

Свойства	Характер изменений
Физические свойства	Температуры плавления низкие ($t_{\text{пл}}(\text{Li}) = 180^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}}(\text{Cs}) = 28,5^\circ\text{C}$), поэтому металлы мягкие (режутся ножом), пластичны, легкоплавки. Имеющий самую низкую плотность Li ($\rho = 0,53 \text{ г/см}^3$) хранят под слоем вазелина; Na, K – под слоем керосина; Rb, Cs – в запаянных ампулах.
Восстановительные свойства металлов	Увеличение радиуса атомов приводит к уменьшению энергии ионизации, увеличению восстановительных свойств и электропроводности.

Окислительные свойства катионов металлов	Значительные электроотрицательные значения потенциалов обуславливают низкие окислительные свойства катионов металлов и даже невозможность их восстановления при электролизе из водных растворов
Основные свойства гидроксидов металлов	Увеличение радиуса атома приводит к уменьшению энергии связи Э–О ($E(\text{ЭО}) \ll E(\text{ОН})$) и возрастанию основных свойств

Химические свойства металлов IA-группы

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Неметаллы	$4\text{Li} + \text{O}_2 = 2\text{Li}_2\text{O}$ $2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$ <small>пероксид</small> $\text{K} + \text{O}_2 = \text{KO}_2$ <small>надпероксид</small> $2\text{Rb} + 3\text{O}_2 = 2\text{RbO}_3$ <small>озонид</small>	Реакции идут при комнатной температуре, поэтому металлы нельзя хранить на воздухе
	$6\text{Li} + \text{N}_2 = 2\text{Li}_3\text{N}$	При комнатной температуре с N_2 взаимодействует только Li. Остальные нитриды получают действием тихого электрического разряда на пары металла в атмосфере азота
	$2\text{Me} + \text{Cl}_2 = 2\text{MeCl}$ $2\text{Me} + \text{F}_2 = 2\text{MeF}$	Металлы горят при обычных условиях в атмосфере фтора и хлора
	$2\text{Me} + \text{H}_2 \xrightarrow{t} 2\text{MeH}$	Гидриды металлов – кристаллические ионные соединения
	$2\text{Me} + \text{S} \xrightarrow{t} \text{Me}_2\text{S}$	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 $\text{Э}_2\text{S}_5$
	$3\text{Me} + \text{P} = \text{Me}_3\text{P}$	Действуют белым фосфором на раствор металла в жидком аммиаке
H_2O	$2\text{Me} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MeOH} + \text{H}_2$	Li взаимодействуют с H_2O спокойно, Na – бурно, K – со взрывом, Rb и Cs воспламеняются даже при контакте со льдом

Кислоты	$2\text{Me} + 2\text{HCl} = 2\text{MeCl} + \text{H}_2$ $2\text{Me} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Me}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$ $8\text{Me} + 10\text{HNO}_3(\text{конц.}) = 8\text{MeNO}_3 + \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ $8\text{Me} + 10\text{HNO}_3(\text{разб.}) = 8\text{MeNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $8\text{Me} + 5\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{Me}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	Щелочные металлы – очень активные восстановители
---------	--	--

Химические свойства соединений металлов IA-группы

Название соединений	Химизм процессов	Примечание
Оксиды	$\text{Me}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MeOH}$ $\text{Me}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{MeCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Me}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Me}_2\text{CO}_3$	Оксиды металлов хорошо растворимы в воде. Имеют ярко выраженный основной характер
Пероксиды. Надоксиды	$2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$ $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{KO}_2 + 2\text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{O}_2$	Эти реакции используются для регенерации кислорода в автономных системах (подводных лодках, летательных аппаратах)
Гидроксиды	$2\text{MeOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Me}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{MeOH} + \text{SiO}_2 = \text{Me}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{LiOH} \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Гидроксиды – сильные основания. Разлагается только LiOH, остальные термически устойчивы
Соли	$\text{Li}_2\text{CO}_3 = \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $4\text{LiNO}_3 = 2\text{Li}_2\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ $2\text{MeNO}_3 = 2\text{MeNO}_2 + \text{O}_2$	Свойства солей лития отличаются от свойств солей других металлов: карбонаты щелочных металлов устойчивы, нитраты разлагаются с образованием нитритов

Получение щелочных металлов и их соединений

Химизм процессов	Примечание
$2\text{LiCl} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Li} + \text{Cl}_2$	Li получают электролизом расплава LiCl–NaCl
$2\text{NaCl} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2$ $4\text{NaOH} \xrightarrow{\text{электролиз}} 4\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	Na получают электролизом расплавов его соединений, т.к. из водных растворов он не восстанавливается на катоде
$\text{KCl} + \text{Na} = \text{NaCl} + \text{K}$ $\text{KOH} + \text{Na} = \text{NaOH} + \text{K}$	Натрийтермический способ восстановления калия из расплавов
$\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$ $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Аммиачный способ получения соды. Концентрированный раствор NaCl насыщается аммиаком, а затем обрабатывается углекислым газом. Малорастворимый в холодной воде гидрокарбонат переводят в карбонат
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} + \text{CaCO}_3 = \text{CaS} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{CO}_2$	Получаемую таким способом соду используют для производства стекла
$2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{NaOH} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$	Электролизом растворов NaCl и KCl получают NaOH и KOH

Биологическая роль элементов IA-группы

В организме взрослого человека массой 70 кг содержание макроэлементов Na^+ и K^+ составляет соответственно 100 г и 140 г, а содержание микроэлементов Li^+ , Rb^+ , Cs^+ – соответственно 70 мг, 7 мг и 70 мг.

44% Na^+ находится во внеклеточной, 9% - во внутриклеточной жидкости. Остальное количество Na^+ депонируется в костной ткани, благодаря чему скелет является либо донором, либо акцептором Na^+ , что способствует поддержанию постоянства концентрации ионов Na^+ во внеклеточной жидкости, которая в 15 раз выше, чем внутри клетки.

Na^+ в виде его растворимых солей (хлоридов, фосфатов, гидро- и дигидрофосфатов, гидрокарбонатов) распределен по всему организму. Он содержится в сыворотке крови, спинномозговой жидкости, глазной жидкости, пищеварительных соках, желчи, почках, коже, костной ткани, легких, мозгах. Основная роль Na^+ заключается в поддержании осмотического давления, удержании воды тканями (15 г NaCl задерживают в организме до 2 л жидкости) и в регуляции водного обмена совместно с анионами органических кислот. С анионами HCO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- катионы натрия поддерживают кислотно-щелочное равновесие в организме.

Благодаря близости значений радиусов ионов и энергий ионизации натрия и лития обеспечивается их сходство по оказываемому биологическому действию. Li^+ , как и Na^+ , накапливается во внеклеточной жидкости, по влиянию на активность ферментативных процессов Na^+ в большинстве случаев является синергистом Li^+ . Близость свойств Na^+ и Li^+ обуславливает их взаимозаменяемость в организме: при отравлении солями лития вводится хлорид натрия.

Превышение доз при терапевтическом использовании карбоната лития может привести к раздражению желудочно-кишечного тракта, мышечной слабости, тремору рук, сонливости, нарушению ритма сердца, коллапсу. Ионы Li^+ провоцируют гипермагниемия: магний выходит из клеток во внеклеточное пространство, создавая высокие токсические концентрации в крови. В связи с этим категорически запрещено сочетать препараты лития с препаратами магния. В то же время дефицит лития приводит к самопроизвольным выкидышам, нарушению программы развития у плода, снижению потенции у мужчин репродуктивного возраста. Стабильная концентрация лития в грудном молоке очень важна для становления нервной системы новорожденного. К дефициту лития как у мужчин, так и у женщин приводит алкоголизм.

Из общего количества калия, содержащегося в организме, 98% находится внутри клетки и 2% – во внеклеточной жидкости, т.е. концентрация K^+ внутри клеток в 35 раз выше, чем вне её. Такая высокая концентрация K^+ обеспечивает осмотическое давление внутри клетки, активацию ферментативных систем для синтеза белка на рибосомах и окисление углеводов. В эритроцитах ионы K^+ участвуют в работе гемоглобиновой и оксигемоглобиновой буферных систем, активируют фермент карбоангидразу.

Катионы K^+ , Rb^+ и Cs^+ близки по своим физико-химическим свойствам, поэтому и в организме они ведут себя сходным образом, т.е. являются синергистами. На этом основано введение в организм солей калия при отравлении солями рубидия.

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 гипокалиемия, поэтому лечебная пищевая соль содержит хлорид калия.

Многие важные биологические процессы осуществляются только при условии различного ионного и молекулярного состава внутри и вне клеток, причем перенос ионов K^+ и Na^+ осуществляется против градиента концентраций, т.е. обеспечивается работой натрий-калиевых насосов. Этот процесс требует большой затраты энергии, поэтому сопряжен с экзоэргонической реакцией гидролиза АТФ. Натрий-калиевый градиент обу-

словливает возникновение разности потенциалов на клеточной мембране, при этом внутренняя сторона мембраны заряжена отрицательно по отношению к её внешней поверхности.

Важную роль в транспорте ионов K^+ и Na^+ играет образование комплексов этих катионов с антибиотиком валиномицином, который образует прочный комплекс с ионами K^+ , в то время как ионы Na^+ связываются с этим антибиотиком в очень незначительной степени.

При контакте щелочных металлов или их гидроксидов с тканями организма возникают труднозаживающие раны, т.к. происходит растворение и гидролиз белков с образованием альбуминатов щелочных металлов. При гидролизе этих солей образуется щелочь, которая воздействует на более глубокие слои тканей, способствуя развитию язвы. Повреждение глаз щелочами может привести к слепоте, поэтому работа с этими веществами требует защитных мер предосторожности.

Лекарственные препараты

Название	Применение
NaCl натрий хлорид	<p>Физиологический 0,9%-ный раствор используют для инъекций при обезвоживании организма, интоксикациях, для растворения некоторых лекарственных препаратов.</p> <p>Гипертонические растворы NaCl используют для промывания гнойных ран. При этом по законам осмоса происходит отделение гноя из ран и плазмолиз бактерий.</p>
NaHCO₃ натрий гидрокарбонат (питьевая сода)	<p>Раствор NaHCO₃ имеет слабощелочной характер среды, поэтому проявляет антимикробное действие: $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$</p> <p>2%-ный раствор питьевой соды используют для понижения кислотности желудочного сока, но это нежелательно, т.к. выделяющийся CO₂ раздражает рецепторы слизистой оболочки и вызывает вторичное усиление секреции.</p> <p>Раствор соды используют также для нейтрализации кислот, попавших на кожу слизистых, как отхаркивающее средство, а также для полоскания полости рта и глаз</p>
Na₂SO₄·10H₂O натрий сульфат (глауберова соль)	<p>Используется в качестве слабительного средства. Соль плохо всасывается стенками кишечника, поэтому создает в полости кишечника повышенное осмотическое давление, что приводит к накоплению в нем воды в результате осмоса</p>

Na₂B₄O₇·10H₂O натрий тетраборат (бура)	Применяют наружно как антисептическое средства. Фармакологическое действия препарата обусловлено гидролизом соли $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaOH}$ Образующиеся кислота и щелочь денатурируют белки микробных клеток
KCl калий хлорид	Применяют при гипокалиемии, возникающей при рвоте, поносах, длительном применении мочегонных средств. Входит в состав соли с пониженным содержанием натрия
CH₃COOK калий ацетат	Применяют как мочегонное средство, а также как источник ионов K ⁺ при гипокалиемии

Элементы IIA-группы

Физико-химические характеристики s-элементов IIA-группы

	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
Координационное число	4	6	6,8	6,8	6,9	-
Конфигурация комплексных соединений	тетраэдр	октаэдр	октаэдр	октаэдр	-	-
Содержание в организме человека, %	?	0,05	1,5	1·10 ⁻³	1·10 ⁻⁵	1·10 ⁻¹²
Содержание в земной коре, %	6·10 ⁻⁴	2,1	3,6	4·10 ⁻²	5·10 ⁻²	1·10 ¹⁰

Свойства металлов IIА-группы и их соединений

Свойства	Характеристика свойств
Физические свойства	Температуры плавления выше, чем у щелочных металлов, поэтому эти металлы более твердые (Be – хрупкий, твердый, Mg – мягкий, пластичный, Ca – твердый, Sr, Ba – более мягкие). Плотность металлов выше, чем у щелочных, поэтому активные щелочноземельные металлы можно хранить под слоем керосина.
Восстановительные свойства металлов	Энергия ионизации выше энергии ионизации щелочных металлов, поэтому ниже восстановительные свойства. В группе происходит нарастание восстановительных свойств за счет увеличения радиуса атома и уменьшения энергии взаимодействия электрона с ядром.
Окислительные свойства катионов металлов	Благодаря высоким электроотрицательным значениям потенциала катионы металлов не могут восстанавливаться на катоде из растворов солей, поэтому их получают электролизом расплавов солей
Основные свойства гидроксидов металлов	Увеличение радиуса атома приводит к уменьшению энергии связи Э–О ($E(\text{ЭО}) < E(\text{ОН})$) и возрастанию основных свойств ($\text{Be}(\text{ОН})_2$ – амфотерный гидроксид, $\text{Ba}(\text{ОН})_2$ – едкий барит)

Химические свойства бериллия, магния

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Неметаллы	$2\text{Be} + \text{O}_2 = 2\text{BeO}$ $2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$	Образующаяся оксидная пленка обуславливает пониженную химическую активность бериллия. Сгорание на воздухе магния сопровождается выделением энергии в виде света (магниева вспышка)
	$\text{Me} + \text{Cl}_2 = \text{MeCl}_2$ $\text{Me} + \text{S} \xrightarrow{t} \text{MeS}$ $3\text{Me} + \text{N}_2 \xrightarrow{t} \text{Me}_3\text{N}_2$	С хлором реакция идет при н.у., с серой и азотом – при нагревании
	$2\text{Mg} + \text{CO}_2 = 2\text{MgO} + \text{C}$	Зажжённый магний горит в атмосфере CO_2

	$\text{TiO}_2 + 2\text{Mg} \xrightarrow{t} 2\text{MgO} + \text{Ti}$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Mg} \xrightarrow{t} 3\text{MgO} + 2\text{Cr}$	Благодаря сильному сродству к кислороду магний отнимает его у других оксидов металлов (магний-термия)
H ₂ O	$\text{Be} + \text{H}_2\text{O} \neq$ $\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{MgO} + \text{H}_2$	Mg реагирует с кипящей водой. С паром ($t > 380^\circ\text{C}$) реакция идет очень активно, поэтому тушить горящий Mg водой нельзя по причине взрывоопасности
Кислоты	$\text{Me} + 2\text{HHal} = \text{MeHal}_2 + \text{H}_2$ $\text{Me} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) = \text{MeSO}_4 + \text{H}_2$ $4\text{Me} + 10\text{HNO}_3(\text{конц.}) = 4\text{Me}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ $8\text{Me} + 10\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = 8\text{Me}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{S} + 8\text{H}_2\text{O}$ $4\text{Me} + 10\text{HNO}_3(\text{разб.}) = 4\text{Me}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	Be в холодных концентрированных HNO ₃ и H ₂ SO ₄ пассивируется

Химические свойства соединений бериллия и магния

Название соединений	Химизм процессов	Примечание
Оксиды	$\text{MeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{MeO} + 2\text{HCl} = \text{MeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{BeO} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$	BeO в отличие от MgO проявляет амфотерные свойства
Гидроксиды	$\text{Me}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{MeO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Me}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$	Be(OH) ₂ проявляет амфотерные свойства
Соли	$\text{BeF}_2 + 2\text{KF} = \text{K}_2[\text{BeF}_4]$ <p>кислота</p> $\text{BeF}_2 + \text{SiF}_4 = \text{Be}[\text{SiF}_6]$ <p>основание</p>	Соли Be также амфотерны: они могут быть как кислотами, так и основаниями Льюиса

Получение бериллия и магния

Химизм процессов	Примечание
$\text{BeCl}_2 \rightarrow \text{Be} + \text{Cl}_2$	Электролиз расплава
$\text{BeF}_2 + \text{Mg} = \text{MgF}_2 + \text{Be}$	Магнийтермическое восстановление
$\text{MgCl}_2 \rightarrow \text{Mg} + \text{Cl}_2$	При электролизе расплава MgCl_2 добавляют NaCl для понижения температуры плавления соли
$\text{MgO} + \text{C} = \text{Mg} + \text{CO}$	Карботермический способ. $t = 2000^\circ\text{C}$, поэтому Mg собирается в виде паров

Химические свойства щелочноземельных металлов

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Простые вещества – окислители	$2\text{Me} + \text{O}_2 = 2\text{MeO}$ $\text{Me} + \text{Hal}_2 = \text{MeHal}_2$	На воздухе покрываются желтоватой пленкой. В атмосфере кислорода и галогенов воспламеняются
	$3\text{Me} + \text{N}_2 = \text{Me}_3\text{N}_2$	Реакция идет при $t > 500^\circ\text{C}$
	$\text{Me} + \text{S} = \text{MeS}$ $3\text{Me} + 2\text{P} = \text{Me}_3\text{P}_2$ $\text{Me} + 2\text{Si} = \text{MeSi}_2$ $\text{Me} + 2\text{C} = \text{MeC}_2$ $\text{Me} + \text{H}_2 = \text{MeH}_2$	Реакции идут при нагревании. Экзотермичны. Активность взаимодействия в ряду Ca-Sr-Ba возрастает
H_2O	$\text{Me} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Me(OH)}_2 + \text{H}_2$	Реакции идут даже на холоду, но менее энергично, чем с щелочными металлами
Кислоты	$\text{Me} + 2\text{HCl} = \text{MeCl}_2 + \text{H}_2$ $4\text{Me} + 5\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = 4\text{MeSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ $4\text{Me} + 10\text{HNO}_3(\text{разб.}) = 4\text{Me(NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $4\text{Me} + 10\text{HNO}_3(\text{конц.}) = 4\text{Me(NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	Щелочноземельные металлы – активные восстановители

Химические свойства соединений металлов

Название соединений	Химизм процессов	Примечание
Оксиды металлов	$\text{MeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Me}(\text{OH})_2$ $\text{MeO} + 2\text{HHal} = \text{MeHal}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{MeO} + \text{CO}_2 = \text{MeCO}_3$ $\text{MeO} + \text{SO}_3 = \text{MeSO}_4$ $\text{MeO} + \text{SiO}_2 \xrightarrow[\text{сплавление}]{t} \text{MeSiO}_3$	<p>MeO – основные оксиды, поэтому вступают во все характерные для них реакции.</p> <p>CaO – негашеная или жженая известь. Взаимодействие CaO с водой называют гашением извести</p>
Гидроксиды металлов	$\text{Me}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{MeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Me}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	<p>Гидроксиды щелочноземельных металлов – сильные основания.</p> <p>В ряду Ca(OH)₂–Sr(OH)₂–Ba(OH)₂ усиливаются основной характер, растворимость и термическая устойчивость. Взвесь гашеной извести Ca(OH)₂ в воде называют «известковым молоком», а раствор Ba(OH)₂ – баритовой водой</p>
	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	<p>Качественная реакция на CO₂: при пропускании CO₂ раствор сначала мутнеет за счет образования нерастворимого CaCO₃, а затем становится прозрачным за счет образования растворимого Ca(HCO₃)₂</p>
	$2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2 + \underbrace{\text{Ca}(\text{OCl})_2}_{\text{CaOCl}_2} + 2\text{H}_2\text{O}$	<p>Образование хлорной (белильной) извести</p>

Жесткость воды и способы ее устранения

Жесткость воды – совокупность свойств, обусловленных содержанием в воде ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .



Способы устранения жесткости воды

Название метода	Вид жесткости и химизм метода	
	<i>временная</i>	<i>постоянная</i>
Кипячение	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{CO}_2 \uparrow$	не устраняется
Известково-содовый (добавление гашеной извести и соды)	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{CaCO}_3 \downarrow + \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaHCO}_3$	$\text{MgCl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{CaCl}_2$ $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaCl}$
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)	$\text{Na}_2\text{R} + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaR} + 2\text{NaHCO}_3$	$\text{Na}_2\text{R} + \text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{CaR} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
	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.

Получение щелочноземельных металлов

Химизм процессов	Примечание
$\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca} + \text{Cl}_2$ $\text{SrCl}_2 \rightarrow \text{Sr} + \text{Cl}_2$	Электролиз расплавленных обезвоженных хлоридов ($t = 800^\circ\text{C}$)
$14\text{MeO} + 6\text{Al} = 5\text{MeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{Me}$	Алюминотермическим методом в вакууме получают металлы высокой чистоты

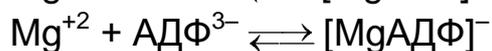
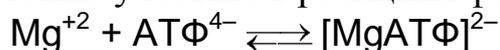
Биологическая роль элементов II-A группы

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, поддерживая осмотическое давление. Основная масса находится в ионизированной форме, т.е. в виде акваиона (55-60%), приблизительно 30% связано с белками, 10–15% входит в состав комплексных соединений с фосфолипидами и нуклеотидами. Прочность этих комплексных соединений объясняется тем, что Mg^{+2} является жесткой кислотой Льюиса.

За счет комплексообразования катионы Mg^{+2} являются одним из основных активаторов ферментативных процессов. Они активируют ферменты окислительного фосфорилирования, репликации ДНК и минерализации костной ткани. С помощью Mg^{+2} формируются рибосомы из РНК и белков и в них активируется процесс синтеза белков.

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 этих комплексах Mg^{+2} координируется с лигандами через атом кислорода.

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. Они также способствуют выведению холестерина из организма, усилению перистальтики кишечника и секреции желчи.

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 гидроксоапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. 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 усиление выделение кальция из костной ткани. Синергизм ионов магния и кальция проявляется в том, что в большинстве случаев ион Mg^{+2} активизирует внутриклеточные ферменты, а Ca^{+2} – внеклеточные.

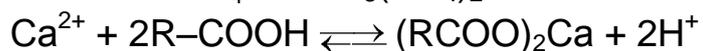
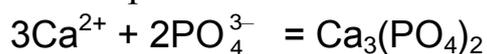
Являясь менее жесткой кислотой по сравнению с Mg^{+2} , катион Ca^{+2} координируется с кислород- и азотсодержащими лигандами, поэтому в крови и лимфе кальций находится как в ионизированном состоянии, так и в соединениях с белками, углеводами и т.п.

Обмен кальция в организме контролируется гормонами паращитовидной и щитовидной желёз, а также витамином Д.

При понижении концентрации ионов Ca^{+2} в плазме крови интенсифицируется выделение гормона желёз, 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. Катионы кальция понижают возбудимость ЦНС, поэтому при уменьшении их содержания в организме появляются судороги. Кроме того, они влияют на кислотно-основной баланс организма, обладают противовоспалительным и антиаллергическим действием.

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.

Ионы стронция и бария относятся к примесным микроэлементам. По своим физико-химическим характеристикам эти микроэлементы сход-

ны с кальцием, поэтому являются его антагонистами. Попадая в больших количествах в организм, они могут замещать ионы Ca^{2+} , т.к. растворимость фосфатов и гидроксоапатитов в ряду Ca-Sr-Ba уменьшается. Так, например, в результате замещения ионов Ca^{+2} в костной ткани на Sr^{+2} (явление изоморфизма) возникает «стронциевый» рахит – повышенная ломкость костей.

Образование очень прочного малорастворимого бария фосфата в костной ткани, нервных клетках и мозговом веществе обуславливает токсичность ионов Ba^{+2} . Однако, в активации некоторых ферментов ионы бария и стронция являются синергистами кальция.

Образующийся при ядерных взрывах радиоактивный изотоп ^{90}Sr вызывает лучевую болезнь. Он поражает костную ткань, способствует развитию лейкемии и рака костей. Для удаления ионов ^{90}Sr из организма с целью сохранения в нем ионов Ca^{+2} используют соль $\text{Na}_2\text{CaЭДТА}$.

Вместе с тем радиоактивные изотопы ^{89}Sr и ^{90}Sr применяют в лучевой терапии при лечении костных опухолей.

При лейкозах увеличивается содержание ионов Ba^{+2} в эритроцитах и плазме крови, поэтому его количественное определение может служить диагностическим тестом на заболевание лейкозом. Концентрируется барий преимущественно в сетчатке глаза.

Радий относится к примесным микроэлементам. Максимально допустимое его содержание в организме 10^{-7} г. Концентрируется преимущественно в костной ткани. Применяемые ранее для лечения злокачественных опухолей радиоактивные препараты ^{226}Ra сейчас практически не используются.

Таким образом, жизненно необходимыми элементами ПА-группы являются кальций и магний. Соединения остальных элементов токсичны.

Лекарственные препараты

Название	Применение
MgO магний оксид	Антацидное средство при повышенной кислотности желудочного сока $\text{MgO} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Его преимущество заключается в том, что не происходит выделения CO_2 и не наблюдается гиперсекреции
MgO + MgO₂ магний перекись	Используется при желудочно-кишечных расстройствах, т.к. проявляет совокупность антацидного и бактерицидного действий за счет образующегося пероксида водорода $\text{MgO}_2 + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$

<p>Mg(OH)₂·4MgCO₃·H₂O основной карбонат магния (белая магнезия)</p>	<p>Антацидное и легкое слабительное средство $Mg(OH)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2H_2O$ $MgCO_3 + 2HCl = MgCl_2 + CO_2 + H_2O$</p>
<p>MgSO₄·7H₂O горькая соль</p>	<p>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</p>
<p>CaCO₃ кальций карбонат (мел осажденный)</p>	<p>Антацидное и адсорбирующее действие $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$</p>
<p>CaCl₂·6H₂O кальций хлористый</p>	<p>Противовоспалительное и антиаллергическое средство. Используют для снятия сердечно-сосудистого спазма, для улучшения свертывания крови, при переломах и ревматизме</p>
<p>CaSO₄·$\frac{1}{2}$ H₂O жжённый гипс</p>	<p>При замешивании гипса в небольшом количестве воды происходит его затвердение за счет образования CaSO₄·2H₂O $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O + \frac{3}{2} H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O$ Гипс используется для фиксации при переломах и получения слепков в стоматологии</p>
<p>Органические соединения кальция – глютаминат, глюконат, глицерофосфат, пантотенат, пангамат</p>	<p>Общеукрепляющие средства</p>
<p>BaSO₄ барий сульфат (баритовая кашица)</p>	<p>Контрастное вещество для рентгеновской диагностики ЖКТ. Не взаимодействует с содержащейся в желудочном соке HCl и сильно поглощает рентгеновские лучи</p>

Учебно-исследовательская лабораторная работа

Тема: s-элементы IA–IIA-групп

Цели занятия: теоретически и экспериментально изучить химические свойства элементов IA–IIA-групп; 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 проволочка, спиртовка.

Порядок выполнения

Перед началом опыта прокалите петлю стальной проволочки в пламени горелки до тех пор, пока цвет пламени не перестанет изменяться (если проволочка после прокаливании все же меняет окраску пламени, то обмакните ее в концентрированный раствор соляной кислоты и снова прокалите в пламени горелки). На очищенной проволочке 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 табл. 1.

Таблица 1

Катион металла	Окраска пламени
литий	
калий	
рубидий	
натрий	

Вывод: Основываясь на представлении о световых квантах и уравнении Планка, объясните причину окрашивания пламени в различные цвета ионами щелочных металлов. Для каких целей используется свойство солей щелочных металлов окрашивать пламя? Почему соль натрия вносится в пламя последней?

Опыт 2. Взаимодействие металлического магния с кислотами

Реактивы и оборудование: магниевая лента или порошок магния; 2 н. раствор HCl, 2 н. раствор HNO₃; конц. раствор H₂SO₄.

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: Объясните, за счет каких ионов каждая из кислот проявляет окислительные свойства.

Опыт 3. Получение и исследование свойств гидроксида магния

Реактивы и оборудование: 0,5 н. раствор $MgCl_2$; 2 н. раствор $NaOH$; 2 н. раствор HCl , 2 н. раствор NH_4Cl .

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: Объясните, почему $Mg(OH)_2$ растворяется в NH_4Cl , но не растворяется в $NaOH$.

Опыт 4. Получение и исследование свойств гидроксида бериллия

Реактивы и оборудование: 0,1 М раствор соли бериллия; 0,1 М раствор $NaOH$; конц. раствор $NaOH$; 0,1 М раствор HCl .

Порядок выполнения

В пробирку внесите 8-10 капель разбавленного раствора соли бериллия и по каплям добавьте раствор гидроксида натрия до образования осадка.

Разделите осадок на две равные части: в 1-ю пробирку прибавьте по каплям раствор соляной кислоты, во 2-ю – концентрированный раствор щелочи. Что наблюдаете? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Вывод: Поясните, как смещается равновесие диссоциации гидроксида бериллия при добавлении избытка кислоты и избытка щелочи. О каком химическом характере гидроксида бериллия это свидетельствует?

Опыт 5. Гидролиз солей элементов IIА-группы

Реактивы и оборудование: 0,5 н. раствор $CaCl_2$; 0,5 н. раствор $MgCl_2$; раствор лакмуса.

Порядок выполнения

В две пробирки внесите по 3-5 капель 0,5 н. растворов следующих солей:

В 1-ю – хлорид кальция, во 2-ю – хлорид магния. Добавьте в каждую пробирку по 1 капле раствора нейтрального лакмуса.

Что наблюдаете? В какой цвет окрашиваются растворы? Определите реакцию среды. Составьте соответствующие уравнения реакций гидролиза солей в молекулярном и ионном видах.

Вывод: Объясните различие в отношении к гидролизу солей магния и кальция с точки зрения их физико-химического строения.

Опыт 6. Образование и разложение гидрокарбоната кальция

Реактивы и оборудование: тонкорастертый мел (карбонат кальция); дистиллированная вода; 2 н. раствор HCl; газоотводная трубка с пробкой; спиртовка, микрошпатель.

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 CO₂ 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. Какую жесткость воды можно устранить кипячением?

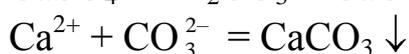
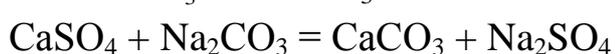
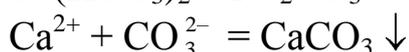
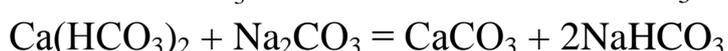
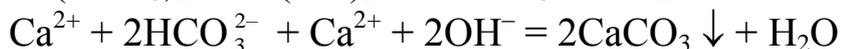
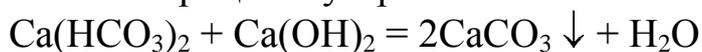
Вывод: Объясните, почему гидрокарбонат кальция разлагается при кипячении с образованием карбоната кальция, а не его оксида. Где в природе наблюдается растворение карбоната кальция в присутствии избытка водного раствора углекислого газа?

Опыт 7. Устранение жесткости воды известково-содовым способом

Реактивы и оборудование: 0,5 н. раствор CaSO₄; 0,5 н. раствор Na₂CO₃; насыщенный раствор Ca(OH)₂.

Порядок выполнения

В две пробирки внесите (пробирки 3 и 4) по несколько капель 0,5 н. раствор CaSO₄. В пробирки 1 (из предыдущего опыта) и 3 внесите по несколько капель раствора гидроксида кальция, а в пробирке 2 (из предыдущего опыта) и 4 – по несколько капель 0,5 н. раствора карбоната кальция. В пробирках 1, 2 и 4 появляется заметный осадок карбоната кальция. Химизм процесса устранения жесткости воды следующий:



Вывод: Объясните, какие виды жесткости различают. Какими способами можно удалить все виды жесткости? Напишите соответствующие уравнения реакций в молекулярном и ионном видах.

***p*-ЭЛЕМЕНТЫ**

Общая характеристика *p*-элементов

В ПСЭ Д.И. Менделеева насчитывается 36 *p*-элементов, по 6 последних элементов в каждом периоде. Они расположены в главных подгруппах III-VIII групп.

В подгруппе IIIA рассматривают отдельно В, Al и подгруппу галлия (Ga, In, Tl), в IVA – С, Si и подгруппу германия (Ge, Sn, Pb), в VA – N, P и подгруппу мышьяка (As, Sb, Bi), в VIA – O и подгруппу халькогенов (S, Se, Te, Po), в VIIA – галогены (F, Cl, Br, I, At), в VIIIA – Ne, Ar и подгруппу криптона (Kr, Xe, Rn).

Общая электронная формула *p*-элементов ns^2np^{1-6} . В отличие от *s*- и *d*-элементов, являющихся металлами (кроме H и He), для элементов *p*-блока в наиболее четкой формуле выражена тенденция периодического изменения свойств, так как происходит заполнение электронами внешнего энергетического уровня

в периоде слева направо



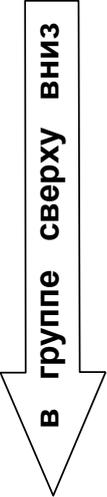
а) металлические свойства уменьшаются, неметаллические возрастают, например, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi – металлы; O, S, Hal, инертные газы – неметаллы; As, Sb – металлоиды;

б) радиус атома уменьшается, так как число энергетических уровней неизменно, а электронное облако становится более компактным за счет увеличения энергии взаимодействия электронов с ядром;

в) потенциал ионизации и электроотрицательность имеют тенденцию к увеличению, поэтому уменьшаются восстановительные свойства, возрастают окислительные;

д) возрастает тенденция к проявлению отрицательных степеней окисления.

в группе сверху вниз



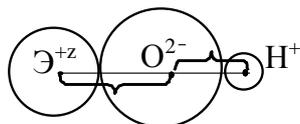
а) металлические свойства увеличиваются, неметаллические уменьшаются;

б) радиус атома увеличивается, так как возрастает число энергетических уровней;

в) электроотрицательность и потенциал ионизации уменьшаются, так как уменьшается энергия взаимодействия электронов с ядром за счет возрастания радиуса атома;

г) восстановительные свойства увеличиваются, окислительные уменьшаются.

Для характеристики изменения кислотно-основных свойств целесообразно использовать схему Косселя, согласно которой гидроксиды можно представить в виде формулы ЭОН.



Направление диссоциации соединений ЭОН зависит от относительной прочности связей Э–О и О–Н.

- 1) Если энергия связи Э–О больше энергии связи О–Н, то при диссоциации рвётся связь О–Н, то есть, отщепляется ион водорода – соединение выступает в роли кислоты. Согласно схеме Косселя связь Э–О тем прочнее, чем больше заряд и меньше радиус иона элемента Э^{z+}. Таким образом, увеличение степени окисления элемента и уменьшение радиуса иона приводят к возрастанию кислотных свойств.
- 2) Если энергия связи Э–О меньше энергии связи О–Н, то при диссоциации рвётся связь Э–О, то есть, отщепляется анион гидроксила – соединение выступает в роли основания. Ослаблению связи Э–О и, следовательно, увеличению основных свойств будут способствовать уменьшение степени окисления иона элемента и увеличение его радиуса.
- 3) Если энергии связей Э–О и О–Н примерно одинаковы, то соединение является амфотерным.

В периоде слева направо увеличивается степень окисления атомов элементов, уменьшается их радиус, поэтому кислотные свойства возрастают, например:

Формула гидроксида	H ₃ BO ₃ ⁺³	H ₂ CO ₃ ⁺⁴	HNO ₃ ⁺⁵	H ₄ SiO ₄ ⁺⁴	H ₃ PO ₄ ⁺⁵	H ₂ SO ₄ ⁺⁶	HClO ₄ ⁺⁷
рКа	9,14	6,37	-1,39	9,9	2,14	-3	-10

Формула гидроксида	рКа
HNO ₃	-1,39
H ₃ PO ₄	2,14
H ₃ AsO ₄	2,25
H[Sb(OH) ₄]	4,4

В группе сверху вниз энергия связи Э–О уменьшается, так как существенно возрастает радиус атома, поэтому уменьшаются кислотные, увеличиваются основные свойства

Согласно теории Льюиса кислотами являются акцепторы электронов, а основаниями – доноры электронов. Атомы элементов 2-го и 3-го периодов в положительных степенях окисления являются «жёсткими» кислотами, так как имея восьмиэлектронные оболочки, труднее поляризуются.

Положительно заряженные атомы элементов 4–6-го периодов имеют восемнадцатиэлектронные подболочки, поэтому поляризуются легче, то есть являются более «мягкими» кислотами. При этом положительно заряженные атомы элементов 4-го периода занимают промежуточное положение.

Отрицательно заряженные ионы элементов 2-го (F^- , O^{2-} , N^{3-}) и 3-го периодов (Cl^-) – «жесткие» основания, S^{2-} , I^- – «мягкие» основания. Согласно теории Пирсона прочные соединения образуются между «жесткими» кислотами и «жесткими» основаниями, «мягкими» кислотами и «мягкими» основаниями (ЖМКО-теория).

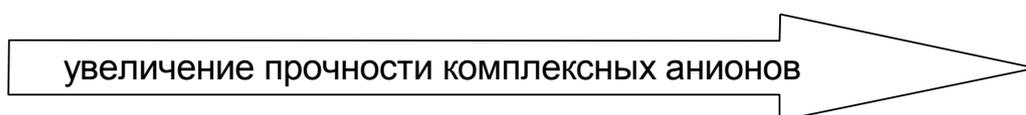
С помощью этой теории можно объяснить устойчивость, растворимость и комплексообразующую способность элементов, например:



Формула	$PbCl_2$	$PbBr_2$	PbI_2	PbS
K_s	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-27}$



Формула	$[PbF_4]^{2-}$	$[PbBr_4]^{2-}$	$[PbI_4]^{2-}$	$[Pb(CN)_4]^{2-}$
K_n	$3,31 \cdot 10^{-2}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-27}$

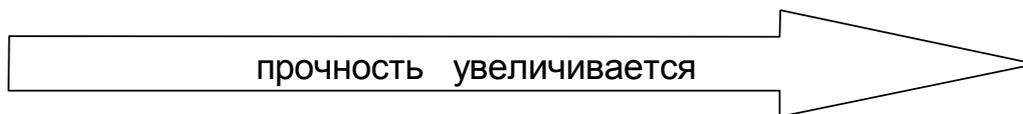


Среди *p*-элементов комплексообразователями являются Al^{+3} , Pb^{+2} , Bi^{+3} , Tl^{+} , а лигандами O^{2-} , CO_3^{2-} , CN^- , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, VO_4^{3-} , S^{2-} , OH^- , анионы галогенов.

В группах сверху вниз «мягкость» кислот возрастает, поэтому увеличивается прочность связи с мягкими основаниями, например, S^{2-} . Ионы Hg^{+2} и Ag^{+} образуют очень прочные сульфиды: $K_s(HgS) = 4,0 \cdot 10^{-53}$, $K_s(Ag_2S) = 6,3 \cdot 10^{-50}$. В организме «мягкие» положительно заряженные атомы элементов 5-го и 6-го периодов связываются с биомолекулами через атом серы, блокируя при этом сульфгидрильные ($-SH$) группы ферментов, чем и обусловлена их высокая токсичность.

В ряду галогенид-анионов сверху вниз уменьшается «жесткость» оснований, поэтому увеличивается прочность связи в комплексных соединениях и малорастворимых электролитах с «мягкими» кислотами, например:

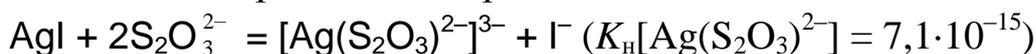
Формула	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$
K_n	$8,5 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-21}$	$1,5 \cdot 10^{-30}$


 прочность увеличивается

Формула	AgF	AgCl	AgBr	AgI
K_n	растворим	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$6,0 \cdot 10^{-13}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$


 растворимость уменьшается

При этом AgI в отличие от AgCl и AgBr не будет растворяться в аммиаке, который является «жестким» основанием ($K_n[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5,9 \cdot 10^{-8}$), но а то же время будет растворяться в тиосульфате, связываясь с ним через «мягкий» донорный атом серы.



Склонностью к комплексообразованию объясняется также токсичность цианидов, так как очень «мягкое» основание CN^- активно взаимодействуют с катионами d -металлов в комплексах, замещая в них субстраты.

ЖМКО-теория позволяет объяснить тот факт, что в природных рудах одни металлы встречаются в виде оксидов, карбонатов, сульфатов, а другие – в виде сульфидов. Например, «жесткие» кислоты Al^{+3} , Si^{+4} находятся в природе в виде оксидов, а «мягкие» кислоты Hg^{+2} , Cu^{+2} , Ag^+ , Pb^{+2} в виде сульфидных руд (CuFeS_2 , Cu_2S , CuS , Ag_2S , HgS , PbS).

Согласно классификации 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.

Таким образом, прогнозировать поведение этих элементов и их соединений в организме можно на основе анализа их свойств с точки зрения их положения в ПСЭ Д.И. Менделеева.

Элементы IIIA-группы

Физико-химические характеристики *p*-элементов IIIA-группы

	B	Al	Ga	In	Tl
Строение внешнего энергетического уровня	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$4s^2 4p^1$	$5s^2 5p^1$	$6s^2 6p^1$
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
Температура кипения, °С	3700	2500	2403	2024	1457
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	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$

Изменение свойств простых веществ и соединений элементов IIIA-группы

Свойства	Характер изменений
Физические свойства	В группе сверху вниз металлические свойства возрастают. Бор – переходный элемент между металлами и неметаллами, его кристаллы серовато-черного цвета отличаются 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
Восстановительные свойства металлов	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 <i>3d</i> -элементов, меньше, чем у алюминия (<i>d</i> -сжатие), следовательно, потенциал ионизации выше. Ионизационный потен-

	циал таллия заметно больше, чем индия, т.к. $6s^2$ -электроны атома таллия подвержены сильному эффекту проникновения через двойной экран d - и f -электронных облаков. 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 гидроксидов	B^{+3} и Al^{+3} имеют оболочку благородных газов, поэтому происходит весьма ощутимое увеличение радиусов ионов, уменьшение энергии связи Э–О, возрастание основных свойств: H_3BO_3 – кислота, $Al(OH)_3$ – амфотерный гидроксид. Ga^{+3} , In^{+3} , Tl^{+3} на внешней оболочке имеют d -электроны, поэтому увеличение радиуса атома и нарастание основных свойств происходит незначительно

Химические свойства простых веществ

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Простые вещества – окислители – O_2 , Cl_2 , S , N_2 , C	$4B + 3O_2 = 2B_2O_3$ $4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$ $2Al + 3S = Al_2S_3$ $4Al + 3C = Al_4C_3$ $2Al + N_2 = 2AlN$	Реакции идут при высоких температурах, но алюминий даже на воздухе покрывается тончайшей оксидной пленкой, поэтому имеет высокую коррозионную прочность
H_2O	$Al + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2$	Реакция возможна после снятия оксидной пленки
Щелочи	$2Al + 6H_2O + 2NaOH = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2$ $2B + 2NaOH + 2H_2O = 2NaBO_2 + 3H_2$	Al взаимодействует с H_2O в присутствии щелочи, которая растворяет оксидную пленку Al_2O_3 и предотвращает образование нерастворимого $Al(OH)_3$. Аморфный бор растворяется в концентрированных щелочах постепенно при нагревании

Кислоты	$2\text{Al} + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$ $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2$ $\text{Al} + 6\text{HNO}_3(\text{конц.}) \xrightarrow{t} \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $8\text{Al} + 15\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \xrightarrow{t} 4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al} + 4\text{HNO}_3(\text{разб.}) = \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $8\text{Al} + 30\text{HNO}_3(\text{оч.разб.}) = 8\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$	Концентрированные растворы HNO_3 и H_2SO_4 пассивируют Al , реакции идут только при нагревании
---------	---	--

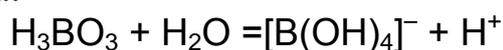
Химические свойства оксидов элементов

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
H_2O	$\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{BO}_3$	B_2O_3 – кислотный оксид; Al_2O_3 – амфотерный оксид не взаимодействует с водой
Кислоты	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	B_2O_3 не взаимодействует с кислотами
Щелочи	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KOH}(\text{расплав}) \xrightarrow{t} 2\text{KAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Возможно образование других комплексных соединений $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ и $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

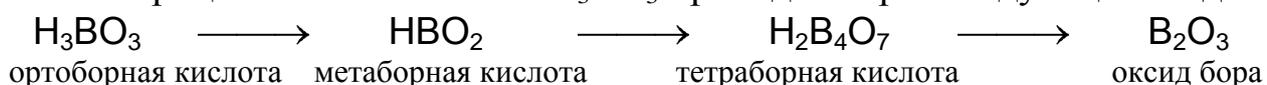
Химические свойства гидроксидов элементов

H_3BO_3 – ортоборная кислота, хорошо растворимое в воде, а также в некоторых органических растворителях белое кристаллическое вещество.

Очень слабый электролит ($pK_a = 7,3 \cdot 10^{-10}$); в водных растворах ведет себя как одноосновная кислота вследствие образования гидроксокомплекса:

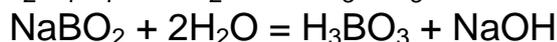
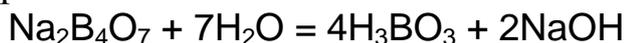


Процесс обезвоживания H_3BO_3 проходит через следующие стадии:



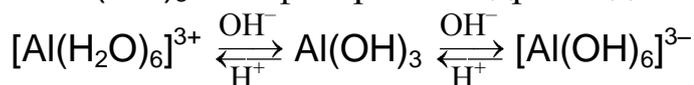
В разбавленном водном растворе существует только одна кислота H_3BO_3 . Все другие кислоты превращаются в нее, присоединяя воду. Это

обстоятельство объясняет образование борной кислоты при гидролизе тетраборатов и метаборатов.



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.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ – амфотерный гидроксид.



Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Кислоты	$2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} =$ $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O} =$ $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	При добавлении кислот равновесие смещается влево: $\text{Al}(\text{OH})_3$ проявляет основные свойства
Основания	$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} =$ $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$	При добавлении оснований равновесие смещается вправо: $\text{Al}(\text{OH})_3$ проявляет кислотные свойства

Химические свойства солей алюминия

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
H_2O	$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$ $\text{AlOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{Al}(\text{OH})_2)^+ + \text{H}^+$ $(\text{Al}(\text{OH})_2)^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$	Соли Al^{3+} , содержащие анионы сильных кислот (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и т.д.), существуют в подкисленных растворах. В нейтральных средах они сильно гидролизуются
	$\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CO}_2$ $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$	Соли, содержащие анионы слабых кислот, гидролизуются необратимо

Кислоты	$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{HCl} = \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{CO}_2 = \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaHCO}_3$	Действием добавленных без избытка сильных кислот или действием слабых кислот можно получить $\text{Al}(\text{OH})_3$
	$2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O}$	Действием избытка кислот получают соответствующие соли

Получение алюминия

Химизм процессов	Примечание
$2\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{электролиз}} 4\text{Al} + 3\text{O}_2$	Электролиз расплава глинозёма в криолите (Na_3AlF_6) позволяет вести процесс при пониженной температуре (800–1000°C). На корпусе электролизёра (катоде) выделяется алюминий, на угольном аноде - кислород

Биологическая роль элементов IIIA-группы

Бор является микроэлементом. Его максимальное содержание в организме составляет 7 мг на 70 кг веса. Он принимает участие в обмене углеводов и белков. Избыточное же содержание бора приводит к угнетению работы ферментов (амилазы, протеиназы), уменьшению активности адреналина, нарушению обмена углеводов и белков, которое вызывает возникновение эндемических заболеваний – энтеритов. В организме бор содержится в легких, щитовидной железе, селезенке, печени, мозге, почках, сердечной мышце.

Алюминий – микроэлемент. Его содержание в организме 30–50 мг на 70 кг веса. Он содержится в сыворотке крови, лёгких, печени, костях, почках, ногтях, волосах, нервных оболочках мозга. Алюминий влияет на развитие эпителиальной и соединительной тканей, регенерацию костной ткани, обмен фосфора, активность пищеварительных ферментов, деятельность ЦНС.

Всасывание алюминия из пищи невелико, но возможно ее обогащение в процессе приготовления с использованием алюминиевой посуды или фольги. Основным механизмом токсического действия алюминия является связывание его с фосфатом, что влияет на метаболизм кальция. Среди проявлений токсичности алюминия на клеточном уровне можно

отметить его влияние на цитоскелет. У клеток различных типов найдены наследственные механизмы толерантности к алюминию. Избыток алюминия в организме тормозит синтез гемоглобина, т.к. обладая высокой комплексообразующей способностью, он блокирует активные центры участвующих в кроветворении ферментов. Al^{+3} имеет сходство с Ca^{+2} и Mg^{+2} , поэтому может замещать их в активаторах ферментов.

Производственные воздействия алюминиевой пыли могут привести к фиброзу легких. Есть данные, хотя и противоречивые, о связи между содержанием алюминия в организме и болезнью Альцгеймера. Нарушение гематоэнцефалического барьера при болезни Альцгеймера облегчает проникновение ионов алюминия в мозг, поэтому повышенные уровни алюминия в мозге могут быть скорее следствием, а не причиной данного заболевания.

Таллий очень токсичен, т.к. подавляет активность SH-содержащих ферментов. Даже незначительные количества Tl^+ вызывают облысение.

Ионы Tl^+ и K^+ являются синергистами, т.к. ион Tl^+ замещает K^+ в каталитическом центре ферментов, а также, подобно калию, накапливается в эритроцитах.

В качестве антидота при отравлении ионами Tl^+ используют серосодержащий лиганд – аминокислоту цистеин $HS-CH_2-CHCOOH$.

Биороль галлия и индия почти не изучена.



Лекарственные препараты

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 кислота 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
$Al(OH)_3$ алюминий гидроксид	Антацидное средство. В желудке $Al(OH)_3$ образует гель, нейтрализующий соляную кислоту

	<p>желудочного сока</p> $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O}$ <p>Ионы Al^{+3} в кишечнике переходят в малорастворимый алюминий фосфат</p> $\text{Al}^{+3} + \text{PO}_4^{3-} = \text{AlPO}_4$ <p>Таким образом, присутствие Al^{+3} затрудняет усвоение организмом фосфора, что необходимо учитывать при назначении $\text{Al}(\text{OH})_3$ в качестве антацидного средства</p>
<p>$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ квасцы алюмокалиевые</p> <p>$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ жжёные квасцы</p> <p>$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ жидкость Бурова 8%-ный раствор алюминий ацетата</p>	<p>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).</p> <p>Жжёные квасцы используют в виде присыпок как вяжущее и высушивающее средство при потливости ног, т.к. они медленно поглощают воду: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + x\text{H}_2\text{O} = \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$</p>

Учебно-исследовательская лабораторная работа

Тема: Элементы IIIA-группы

Цели занятия: теоретически и экспериментально изучить химические свойства элементов IIIA-групп; 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.

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.

На основании положения алюминия в электрохимическом ряду напряжений сделайте вывод о возможности его взаимодействия с разбавленными и концентрированными кислотами.

Опыт 2. Взаимодействие алюминия с раствором гидроксида натрия

Реактивы и оборудование: 2 н. раствор NaOH; алюминиевая фольга.

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: На основании результатов опытов № 1 и № 2 сделайте вывод о свойствах алюминия.

Опыт 3. Получение и свойства гидроксида алюминия

Реактивы и оборудование: 0,5 н. раствор соли алюминия; 0,5 н. раствор NaOH (KOH).

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 видах, имея в виду, что алюминат образуется в форме гидроксокомплекса $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Вывод: Поясните, как смещается равновесие диссоциации гидроксида алюминия при добавлении избытка щелочи и избытка кислоты. О каком химическом характере гидроксида алюминия это говорит?

Опыт 4. Свойства 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

А) 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.

Б) 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 видах.

Докажите характер полученного осадка соответствующими реакциями: для этого содержимое 1-ой и 2-ой пробирок разделите на две части и в каждую добавьте по каплям 0,5 М раствор H_2SO_4 и 0,5 М раствор NaOH до растворения осадка.

Составьте уравнения соответствующих уравнений в молекулярном и ионном видах.

Вывод: Поясните, почему гидролиз соли алюминия идет до конца в присутствии карбоната и сульфида натрия.

Элементы IVA-группы

Физико-химические характеристики p-элементов IVA-группы

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Строение внешнего энергетического уровня	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
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
Температура кипения, °С	–	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, %	$2,3 \cdot 10^{-2}$	29,0	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

В подгруппе сверху вниз металлические свойства увеличиваются, неметаллические уменьшаются: C, Si – неметаллы; в кристаллах германия преобладает ковалентная связь, он сохраняет свойства полупроводника вплоть до температуры плавления. В кристаллах олова степень металлизации связи выше, поэтому его полупроводниковые свойства сохраняются до 13°C, а при комнатной температуре олово является металлом. Свинец – металл, полупроводниковыми свойствами не обладает.

Аллотропные модификации углерода

Аллотропная модификация	Строение	Физические свойства
Алмаз	Тип гибридизации АО углерода sp^3	Бесцветное, прозрачное, очень твердое вещество. Имеет низкие электро- и теплопроводность

Графит	Тип гибридизации АО углерода sp^2 . Негибридные p -орбитали образуют делокализованную π -связь в слое. Между слоями связь за счет слабых Ван-дер-Ваальсовых сил.	Темно-серое, непрозрачное вещество, с металлическим блеском, электро- и теплопроводно
Карбин	Тип гибридизации АО углерода sp существует в виде цепей $-C\equiv C-C\equiv C-$ и $=C=C=C=C=$	Белое вещество, при нагревании превращающееся в графит
Фуллерен	Атомы углерода образуют молекулы C_{60} , C_{70} и др. Тип гибридизации АО углерода sp^2	Кристаллы фуллерена относятся к молекулярному типу. Фуллерен C_{60} возгоняется при $800^\circ C$

Углерод может существовать в аморфном виде, например, кокс, сажа, древесный уголь, которые не являются его аллотропной модификацией.

Изменение свойств соединений элементов в подгруппе

Свойства	Характер изменений
Восстановительные	Проявляют соединения, содержащие атомы углероды и кремния со степенью окисления, равной -4
Окислительные	Проявляют соединения всех элементов IVA-группы со степенью окисления $+4$
Окислительно-восстановительная двойственность	Проявляют соединения всех элементов IVA-группы со степенью окисления, равной $+2$. Причем сверху вниз устойчивость этой степени окисления возрастает, поэтому C^{+2} , Ge^{+2} – сильные восстановители, а Pb^{4+} – сильный окислитель
Кислотно-основные	$GeO-SnO-PbO$ – амфотерные оксиды с преобладанием основных свойств. $GeO_2-SnO_2-PbO_2$ – амфотерные оксиды с преобладанием кислотных свойств, причем от GeO_2 к PbO_2 кислотные свойства ослабевают очень медленно, т.к. ионы Ξ^{+4} имеют 18-ти электронные оболочки CO_2, SiO_2 – кислотные оксиды

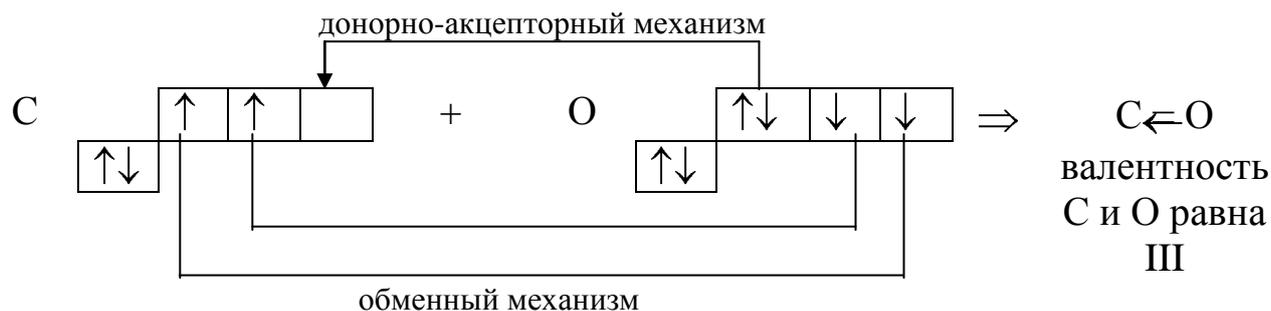
Химические свойства углерода

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
С – восстановитель		
Кислород	$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$	Алмаз и графит инертны, горят только в чистом кислороде. Аморфный уголь горит легко, при этом образуется преимущественно CO_2
Галогены	$\text{C} + 2\text{F}_2 \xrightarrow{t} \text{CF}_4$	Из галогенов наиболее легко взаимодействует фтор
Азот. Водород	$2\text{C} + \text{N}_2 \xrightleftharpoons{\text{дициан}} \text{C}_2\text{N}_2$ $\text{H}_2 + \text{N}_2 + 2\text{C} \xrightleftharpoons{} 2\text{HCN}$	При пропускании электрического разряда между угольными электродами образуется <u>ядовитый газ</u> – дициан, а в присутствии водорода – <u>ядовитый</u> циановодород
Водород	$\text{C} + 2\text{H}_2 \xrightarrow[t, \text{Ni}]{} \text{CH}_4$	Промышленный способ получения метана
Сера	$\text{C} + 2\text{S} \xrightarrow{t} \text{CS}_2$	Сероуглерод - неполярный растворитель
Оксиды металлов	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \xrightarrow{t} 2\text{Fe} + 3\text{CO}$ $\text{CaO} + \text{C} \xrightarrow{t} \text{Ca} + \text{CO}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \xrightarrow{t} 2\text{Al} + 3\text{CO}$ $\text{CaO} + 3\text{C}(\text{изб.}) \xrightarrow{t} \text{CaC}_2 + \text{CO}$ $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{C}(\text{изб.}) \xrightarrow{t} \text{Al}_4\text{C}_3 + 6\text{CO}$ $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O} = 4\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_4$	Образующиеся при взаимодействии избытка углерода с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов карбиды легко разлагаются водой и кислотами с образованием соответствующих углеводородов
Оксиды неметаллов	$2\text{C} + \text{SiO}_2 \xrightarrow{t} \text{Si} + 2\text{CO}$ $\text{C} + \text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} \xrightarrow{t} \underbrace{\text{CO} + \text{H}_2}_{\text{водяной газ}}$	Используются для получения кремния и водорода
Кислоты	$\text{C} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) \xrightarrow{t} \text{CO}_2 + 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \xrightarrow{t} \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Активированный или древесный уголь окисляется кислотами

С – окислитель		
Металлы	$4Al + 3C \xrightarrow{t} Al_4C_3$ $2C + Ca \xrightarrow{t} CaC_2$	Реакции идут только с активными металлами

Соединения углерода

СО – оксид углерода(II) (угарный газ) – бесцветный газ без запаха, ядовит.



За счет тройной связи молекулы СО прочны и химически малоактивны при обычных условиях.

СО – несолеобразующий индифферентный оксид.

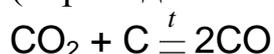
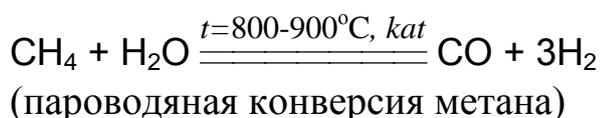
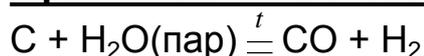
Химические свойства СО

Характеристика соединения	Химизм процессов	Примечание
СО – восстановитель	$Fe_3O_4 + 4CO \xrightarrow{t} 3Fe + 4CO_2$ $CO + H_2O \xrightleftharpoons[t, Fe, Cr]{t=400-500^\circ C} CO_2 + H_2$	Используется в промышленности для получения металлов и водорода
СО – окислитель	$2CO + O_2 = 2CO_2$ $CO + Cl_2 \xrightleftharpoons[фосген]{акт. С} COCl_2$ $CO + S = COS$ <small>тиооксид углерода</small> $CO + 2H_2 \xrightarrow{ZnO, t, p} CH_3OH$	Фосген очень ядовит. В первую мировую войну использовался как боевое отравляющее вещество. Получение метанола таким образом доминирует в промышленности

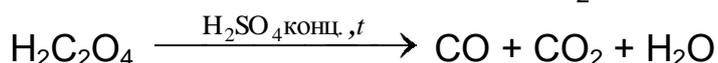
CO – лиганд	$\text{Fe} + 5\text{CO} \xrightleftharpoons{t} [\text{Fe}(\text{CO})_5]$ пентакарбонил железа (0) $\text{Ni} + 4\text{CO} \xrightleftharpoons{t} [\text{Ni}(\text{CO})_4]$ тетракарбонил никеля (0)	Карбонилы металлов – летучие ядовитые жидкости используются для получения чистых металлов
-------------	--	---

Получение CO

Промышленные способы:



Лабораторные способы:



CO₂ – оксид углерода(IV) (углекислый газ).

Бесцветный газ, не ядовит, не поддерживает дыхания, горения. Сжигается при комнатной температуре под давлением 60,6105 Па, а при более низкой температуре превращается в снегообразную массу (сухой лед).

Тип гибридизации АО углерода – *sp*, линейное строение, неполярна.

Химические свойства

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
H ₂ O	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	Неполярный CO ₂ , плохо растворяется в воде (0,03 моль/л при 298 К), образуя вначале гидрат CO ₂ ·H ₂ O, который медленно и обратимо превращается в неустойчивую угольную кислоту, существующую только в растворах

Основания	$\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaHCO}_3$ $\text{CO}_2 + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 =$ $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Со слабыми основаниями CO_2 образует преимущественно основные соли
Восстановители	$\text{CO}_2 + 2\text{Mg} \xrightarrow{t} 2\text{MgO} + \text{C}$ $\text{CO}_2 + \text{C} \xrightarrow{t} 2\text{CO}$ $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{t} \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">карбамид (мочевина)</p>	CO_2 – окислитель, зажженная на воздухе магниевая лента горит в атмосфере углекислого газа Мочевина – конечный продукт обмена веществ в организме
Ca(OH) ₂ качественная реакция на CO ₂	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	При пропускании CO_2 через известковую воду образуется осадок CaCO_3 , который затем растворяется, превращаясь в гидрокарбонат кальция

Получение CO₂

Промышленные способы:

Сжигание угля: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$

Сжигание углеводородов: $\text{C}_x\text{H}_y + \frac{2x+0,5y}{2} \text{O}_2 = x\text{CO}_2 + 0,5y\text{H}_2\text{O}$

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

Лабораторные способы:

Воздействие на нерастворимые карбонаты сильных кислот

$\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Карбонаты – соли угольной кислоты. Растворимы карбонаты щелочных металлов и аммония.

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
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	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH} =$ $2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Уксусная кислота более сильная, чем угольная. Избыток CO_2

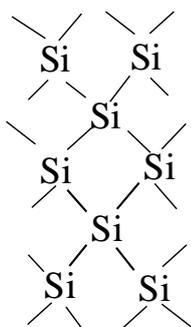
	$\text{MgCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KHCO}_3$ $\text{MgCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	переводит средние соли в кислые
Нагревание	$\text{MgCO}_3 \xrightarrow{t} \text{MgO} + \text{CO}_2$ $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{t} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \xrightarrow[\text{кипчение}]{t=100^\circ\text{C}} \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \xrightarrow[\text{кипчение}]{t=100^\circ\text{C}} \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{CO}_2$ $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \xrightarrow[\text{прокаливание}]{t} \text{CaO} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Чем сильнее выражены металлические свойства элемента, тем устойчивее его карбонат, поэтому карбонаты щелочных металлов не разлагаются (кроме Li_2CO_3), разлагаются только гидрокарбонаты щелочных металлов за счет удаления избытка летучей кислоты
	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	Качественная реакция на CO_3^{2-} . Определяется карбонат-ион как растворимых солей, так и нерастворимых
Получение соды (аммиачно-хлоридный способ – метод Сольвэ)	$\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{HCO}_3$ $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NaCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{t} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Раствор аммиака насыщают углекислым газом, добавляют поваренную соль и отфильтровывают малорастворимый в холодной воде NaHCO_3 , прокаливанием которого и получают кальцинированную соду

HCN – циановодород – бесцветная летучая жидкость, имеющая резкий запах горького миндаля. Представляет смесь двух изомеров: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ (нормальная форма) \Leftrightarrow $\text{H}-\text{N}\equiv\text{C}$ (изоформа). С водой смешивается в любых соотношениях, образуя слабую синильную или циановодородную кислоту ($K_a = 10^{-9}$). Соли – цианиды.

Химические свойства HCN

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
H ₂ O (гидролиз)	$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$	Цианиды гидролизуются по аниону, поэтому их растворы пахнут миндалем
Кислоты	$2\text{KCN} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCN} \uparrow$	Слабая синильная кислота вытесняется даже угольной кислотой, поэтому при длительном воздействии CO ₂ воздуха происходит выделение HCN и потеря токсичности растворов цианидов
Окислители	$\text{KCN} + \text{S} = \text{KNCS}$	Цианиды легко окисляются серой, образуя соли роданистоводородной или тиоциановой кислоты. NCS ⁻ – активный лиганд
Комплексообразователи	$\text{Fe}^{+3} + 6\text{CN}^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $\text{Cu}^{+2} + 4\text{CN}^- = [\text{Cu}(\text{CN})_2]^{2-}$	CN ⁻ – активный моодентатный лиганд

Кремний



По сравнению с углеродом кремний имеет больший радиус атома, меньшую электроотрицательность, поэтому прочность межатомных связей в гомоатомных цепях меньше. Кремний не образует устойчивых цепей из большого числа атомов.

При н.у. термодинамически устойчива кубическая алмазоподобная модификация кремния серо-стального цвета.

Тип гибридизации АО кремния – sp^3 .

По сравнению с алмазом степень перекрывания электронных облаков меньше, поэтому твердость и температура плавления ниже, электропроводность выше. Кристаллическая решетка атомная.

Химические свойства кремния

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Si – восстановитель		
Неметаллы	$\text{Si} + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4$ $\text{Si} + 2\text{Cl}_2 \stackrel{t}{=} \text{SiCl}_4$	Наиболее реакционноспособен аморфный кремний. Со фтором реакция идет даже на холоду, с

	$\text{Si} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{SiO}_2$ $\text{Si} + 2\text{S} \xrightarrow{t} \text{SiS}_2$ $\text{Si} + \text{C} \xrightarrow{t} \text{SiC}$ <p style="text-align: center;">карборунд</p> $3\text{Si} + 2\text{N}_2 \xrightarrow{t} \text{Si}_3\text{N}_4$	остальными неметаллами – при нагревании, а с углеродом и азотом – при очень высоких температурах. Карборунд SiC имеет прочную атомную решетку, по твердости близок к алмазу
Кислоты	$\text{Si} + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2$ $3\text{Si} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HF} = 3\text{H}_2[\text{SiF}_6] + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$	Другие минеральные кислоты на кремний не действуют, т.к. на поверхности образуется оксидная пленка, которую может растворить только плавиковая кислота
Щелочи	$\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2 \uparrow$	Реакция может идти даже на холоду
Si – окислитель		
Металлы	$2\text{Mg} + \text{Si} \xrightarrow{t} \text{Mg}_2\text{Si}$	Взаимодействует только с активными металлами

Получение кремния

Химизм процессов	Примечание
$\text{SiO}_2 + 2\text{C} \xrightarrow{t} \text{Si} + 2\text{CO}$	Восстановление кремнезема коксом при $t = 1500^\circ - 1800^\circ\text{C}$
$\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{Si} + 4\text{HCl}$ $\text{SiH}_4 \xrightarrow{t} \text{Si} + 2\text{H}_2$	Из летучих соединений получают наиболее чистый поликристаллический кремний
$\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} \xrightarrow{t} \text{Si} + 2\text{MgO}$	Получение аморфного кремния

Соединения кремния

SiO₂ – оксид кремния (IV) (кремнезем) – образует три кристаллические модификации: кварц, тридимит, кристобалит. Разновидность кварца в природе – горный хрусталь. Окрашенные разновидности: марион (черный), топаз (дымчатый), аметист (фиолетовый), цитрин (желтый). Волокнистые модификации SiO₂ – халцедон и кварцин. На дне морей и океанов из водорослей образуется аморфный кремний.

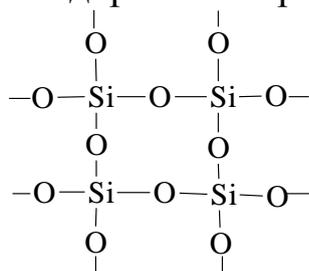


Схема строения SiO₂

Строение SiO₂: 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.

Химические свойства SiO₂

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Фтор	$\text{SiO}_2 + 2\text{F}_2 \xrightarrow{t} \text{SiF}_4 + \text{O}_2$	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	$\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Реакция идет легко, особенно при нагревании, поэтому щелочи нельзя хранить в стеклянной посуде
Оксиды	$\text{CaO} + \text{SiO}_2 \xrightarrow{t} \text{CaSiO}_3$	Реакции идут при спекании
Соли	$\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t} \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$ $3\text{SiO}_2 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \xrightarrow{t} 3\text{CaSiO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + 6\text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C} + \text{CaCO}_3 + 6\text{SiO}_2 \xrightarrow{t} \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 + \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{SO}_2$	Спеканием соды, известняка и песка получают стекло. Вместо соды можно использовать смесь сульфата натрия и кокса. При замене Na ₂ CO ₃ на поташ (K ₂ CO ₃) получают огнеупорное стекло. Хрусталь содержит вместо Ca ⁺² ионы Pb ⁺² , а вместо Na ⁺ – ионы K ⁺ .

Кремниевые кислоты. Силикаты

Эти кислоты имеют состав, соответствующий формуле xSiO₂·yH₂O.

x = 1, y = 1 – H₂SiO₃ – метакремниевая кислота

x = 1, y = 2 – H₄SiO₄ – ортокремниевая кислота

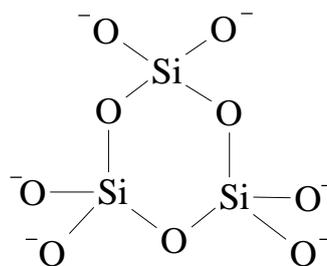
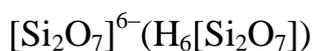
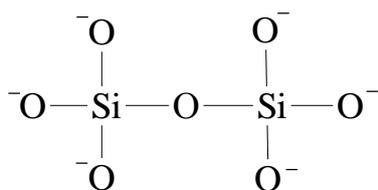
Химические свойства

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
H ₂ O (гидролиз растворимых силикатов)	$\text{SiO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSiO}_3^- + \text{OH}^-$ $\text{HSiO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{OH}^-$	Все кремниевые кислоты слабые, поэтому их соли сильно гидролизуются

Кислоты	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$ $\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \downarrow$	SiO_2 нерастворим в воде, поэтому H_2SiO_3 получают косвенным путем из солей. Раствор Na_2SiO_3 , называемый жидким стеклом, мутнеет на воздухе за счет образования SiO_2
Нагревание	$\text{H}_2\text{SiO}_3 \xrightarrow{t} \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Частично обезвоженная студнеобразная кремниевая кислота – это твердая белая пористая масса, называемая силикагелем, который является хорошим полярным гидрофильным адсорбентом

Поликремниевые кислоты

Поликремниевые кислоты и силикаты можно рассматривать как комплексные соединения. Основная структурная единица этих соединений – тетраэдрическая группировка $[\text{SiO}_4]^{4-}$



Схемы соединений тетраэдров

В алюмосиликатах часть ионов Si^{+4} заменена на Al^{+3} . Появляющиеся при этом избыточные отрицательные заряды нейтрализуются катионами Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Ba^{+2} . К таким алюмосиликатам относятся:

а) полевые шпаты ($\text{Me} - \text{Na}, \text{K}$) – $\text{Me}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$;

б) цеолиты, содержащие кольца, образованные из трех тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и двух $[\text{AlO}_4]^{5-}$, расположенны так, что в пространстве образуются пустоты в виде каналов, в которых винтообразно располагаются катионы щелочного металла и молекулы воды, слабо связанные с остальной ре-

шеткой. Такие структуры легко теряют воду при нагревании и вновь поглощают ее из атмосферы после охлаждения;

в) каолин $Al_2[(Si_2O_5)(OH)_4]$, содержащий связанные в трех точках тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$.

Силаны (кремневодороды)

Общая формула Si_nH_{2n+2} , где $n = 1 \div 8$. Токсичны, имеют неприятный запах. По сравнению с углеводородами характеризуются большими плотностью и температурами плавления, но меньшей термической устойчивостью.

Химические свойства силанов

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Окислители	$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$	На воздухе силикаты легко окисляются, а в смеси с галогенами - взрываются
$H_2O, NaOH$ (гидролиз)	$SiH_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4H_2$ $SiH_4 + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 4H_2$ $H_3Si-SiH_2-SiH_3 + 6H_2O = 3SiO_2 + 10H_2$	Присутствие щелочи усиливает гидролиз. При гидролизе полисиланов происходит разрушение связи. Образование в результате гидролиза SiO_2 указывает на кислотную природу силанов
Галогеноводороды	$SiH_4 + HCl = SiH_3Cl + H_2$	Углеводороды в прямое взаимодействие с $HNaI$ не вступают, что объясняется меньшей прочностью связей $Si-Si$ и $Si-H$ и большей прочностью связей $Si-Hal$ по сравнению с аналогичными связями углерода

Подгруппа германия

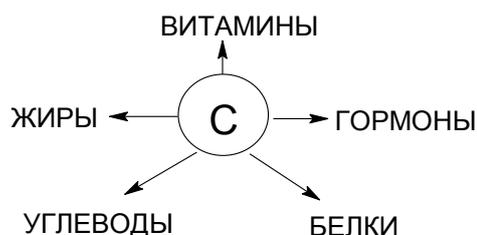
Химические свойства простых веществ

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Кислород	$Ge + O_2 \xrightarrow{t} GeO_2$ $Sn + O_2 \xrightarrow{t} SnO_2$ $2Pb + O_2 = 2PbO$	При н.у. вещества устойчивы к воде и воздуху, кроме свинца, который покрывается оксидной пленкой

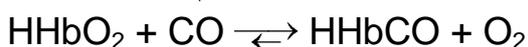
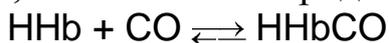
Кислоты	$\text{Sn} + 4\text{HCl}(\text{конц.}) = \text{H}_2[\text{SnCl}_4] + \text{H}_2$ $\text{Pb} + 4\text{HCl}(\text{конц.}) = \text{H}_2[\text{PbCl}_4] + \text{H}_2$ $\text{Sn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) = \text{SnSO}_4 + \text{H}_2$ $\text{Sn} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6] + 4\text{NO}_2$ $\text{Ge} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6] + 4\text{NO}_2$ $3\text{Sn} + 8\text{HNO}_3(\text{разб.}) = 3\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Pb} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $3\text{Pb} + 8\text{HNO}_3(\text{разб.}) = 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$	<p>Ge в ряду напряжений стоит после водорода, поэтому не взаимодействует с разбавленной H_2SO_4 и HCl любой концентрации. Pb не взаимодействует с H_2SO_4, т.к. покрывается малорастворимой пленкой PbSO_4 при окислении. В концентрированной HNO_3 германий и олово растворяются с образованием германиевых и оловянных кислот переменного состава $x\text{ЭO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Напротив, в разбавленной HNO_3 олово проявляет металлические свойства, выступая в качестве катинообразователя. Свинец взаимодействует с HNO_3 любой концентрации как типичный металл. Таким образом, Sn занимает промежуточное положение между Ge и Pb</p>
Щелочи	$\text{Э} + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{Э}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$ $\text{Ge} + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$	<p>Эти реакции подтверждают амфотерный характер олова и свинца. Германий взаимодействует с щелочами только в присутствии окислителей</p>

Биологическая роль элементов IVA-группы и их соединений

Углерод с биологической точки зрения является органогеом номер 1. По содержанию в организме человека (21,15% или примерно 14,8 кг на 70 кг веса) углерод относится к макроэлементам. Он входит в состав всех тканей и клеток в форме различных соединений:



Токсичным соединением углерода является его оксид углерода(II) (угарный газ). За счет неподеленной электронной пары на атоме «С» СО может присоединяться в качестве нейтрального лиганда к катиону Fe^{+2} гема, вытесняя кислород и образуя при этом карбоксигемоглобин

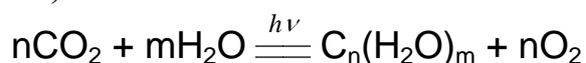


Устойчивость HbCO в 300 раз больше, чем HbO_2 , поэтому он накапливается в крови, снижая ее способность переносить кислород. Смертельные концентрации СО составляют 2 мг/л при 60-минутной и 5 мг/л – при 5-минутной экспозиции.

В оксиде углерода(IV) валентность атома углерода равна IV, что существенно меняет свойства углекислого газа. Он не горит, не поддерживает дыхания и горения, не ядовит, но большие концентрации CO_2 (свыше 10%) вызывают сильный ацидоз, бурную одышку и паралич дыхательного центра.

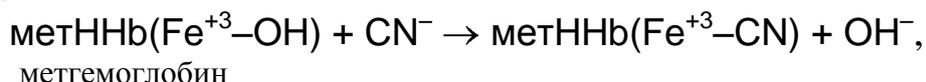
CO_2 входит в состав гидрокарбонатной буферной системы, поддерживающей постоянство рН в организме: $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = \frac{20}{1}$ - биологическая константа.

В листьях растений на свету образуется кислород и углеводы (фотосинтез):



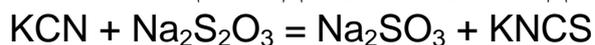
Валентность, равную III, атом углерода проявляет в цианид-анионе CN^- . Цианиды при попадании в организм быстро проникают в кровь. С Fe^{2+} гемоглобина CN^- связывается слабо, но эффективно связывается по донорно-акцепторному механизму с окисленной формой цитохромоксидазы, блокируя в ней оба комплексобразователя (Fe^{+3} и Cu^{+2}), тем самым ингибируя ее действие в дыхательной цепи. Клеточное дыхание прекращается на этапе усвоения кислорода клетками во всех тканях организма. Артериальная кровь переходит в вены, что внешне проявляется в яркорозовой окраске кожных покровов при отравлении цианидами. Пероральная токсическая доза CN^- для человека $\text{LD}_{50} = 1$ мг/кг.

От действия цианидов может защитить метгемоглобин крови, который, благодаря Fe^{+3} , свяжет CN^- в прочный нетоксичный цианметгемоглобин:



поэтому при отравлениях цианидами рекомендуется вводить метгемоглобинообразователи, например, NaNO_2 .

Антитоксическое действие оказывает также тиосульфат натрия, который окисляет цианид-ион в менее ядовитый тиоцианат-ион:



Кремний по содержанию в организме человека ($10^{-3}\%$ или примерно 700 мг на 70 кг веса) относится к примесным микроэлементам. Больше всего кремния содержится в печени, надпочечниках, волосах и хрусталике. Количество кремния в организме с возрастом увеличивается в десятки раз. В легких человека за время его жизни содержание кремния возрастает со 140 до 20000 мкг SiO_2 на 1 г сухой ткани, а в лимфоузлах корней легких – с 270 до 50000 мкг SiO_2 на 1 г сухой ткани. Напротив, количество кремния в коже новорожденных максимально, а с возрастом оно уменьшается.

В организме человека кремний присутствует в 3-х 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 кремнийорганические и комплексные соединения (орто- и олигокремниевые эфиры углеводов, белков, холестерина и других стероидов);
- 3) нерастворимые полимеры (поликремниевая кислота, аморфный кремнезем, нерастворимые силикаты и кварц).

Соединения кремния облегчают удаление с мочой метаболитов, чужеродных и токсических веществ, служат барьером, задерживающим развитие дегенеративных процессов, активизируют обмен коллагена.

Обмен кремния тесно связан с обменом кальция. Старение организма сопряжено с нарушением равновесия Si–Ca: содержание кремния снижается, а содержание Ca в соединительной ткани возрастает. Обмен Si также связан с обменом P, Cl, F, K, Na, Al, Mo и Co.

Человеку ежедневно требуется 20-30 мг SiO_2 , который поступает с водой и пищей. Понижение поступления кремния в организм приводит к «силикозной» анемии, наблюдаемой при рахите, заболеваниях лимфосистемы и др. Повышенное поступление кремния в организм наблюдается в кремниевых биогеохимических провинциях (в местах выхода кремниевых пород). Это приводит к нарушениям фосфорнокальциевого обмена, образованию камней в мочевых путях. Содержащаяся в большом количестве в

воздухе пыль оксида кремния(IV) попадает в легкие человека и вызывает заболевание – силикоз (у бурильщиков кварцевых пород, точильщиков, горняков). При силикозе кремниевая кислота вызывает глубокие изменения в процессах обмена веществ.

Ge – микроэлемент, находится в организме в степени окисления +4, его соединения усиливают процессы кроветворения в костном мозге.

Sn – микроэлемент, находится в организме в степени окисления +2. Сведения о нем противоречивы. Доказано, что его соли токсичны. С другой стороны, фторид олова SnF₂ используется как средство против кариеса: в малой концентрации он превращает гидроксоапатит в Sn₂PO₄(OH), в большой концентрации в – Sn₃PO₄F₃.



Pb содержится в организме в виде соединений со степенью окисления +2, преимущественно в селезенке и в плазме крови. Очень токсичен. Является одним из основных загрязнителей воздуха, поэтому ежедневно в организм попадает до 100 мкг свинца, а безопасным является суточное потребление 0,2-2 мкг. До 90% свинца депонируется в скелете в форме труднорастворимого фосфата Pb₃(PO₄)₂, поэтому при деминерализации костей свинец оказывает регулярное токсическое действие на организм, т.е. является кумулятивным ядом. Он преимущественно действует на нервную систему, кровеносные сосуды, кровь, влияет на синтез белка, энергетический баланс клетки и их генетический аппарат.

Токсичность соединений свинца обусловлена его взаимодействием с биолигандами, особенно серосодержащими:



а также денатурацией белков, вызванной образованием комплексных соединений ионов свинца с белками, фосфолипидами и нуклеотидами.

Лекарственные препараты

Название	Применение
Активированный уголь (гидрофобный сорбент)	Адсорбирующее средство при диспепсии, метеоризме, пищевых интоксикациях, отравлениях алкалоидами и солями тяжелых металлов
NaHCO₃ – сода питьевая CaCO₃ – мел 4MgCO₃·Mg(OH)₂·H₂O – белая магнезия	Антацидные препараты, уменьшающие кислотность желудочного сока $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Pb(CH₃COO)₂·3H₂O – свинец ацетат (свинцо-	Вяжущие наружные антисептические средства. При взаимодействии ионов свинца с альбумина-

вые примочки) PbO – свинец (II) оксид (свинцовый пластырь)	ми цитоплазмы микробных клеток и тканей образуются гелеобразные альбуминаты, которые убивают микробы и затрудняют проникновение их внутрь клеток тканей, за счет чего снижается местная воспалительная реакция
3MgO·3SiO₂·(H₂O)_n – магния трисиликат	Адсорбирующее, обволакивающее и антацидное средство
HCOOH – кислота муравьиная	Антисептическое, наружное средство для растираний при миозитах и невралгиях
Силикагель	Гидрофильный адсорбент

Учебно-исследовательская лабораторная работа

Тема: Элементы IVA-группы

Цели занятия: теоретически и экспериментально изучить химические свойства элементов IVA-групп; научиться объяснять зависимость свойств соединений от их строения.

Опыт 1. Адсорбционная способность активированного угля ($S_{\text{актив.}}$)

Реактивы и оборудование: водные растворы фуксина, метилоранжевого и метилфиолетового; 0,01 н. $Pb(NO_3)_2$; 0,1 н. KI ; гранулы или порошок активированного угля, стеклянная палочка, микрошпатель, пипетка, резиновые пробки.

Порядок выполнения

А) 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?

Б) 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 видах.

Вывод: Основываясь на гидрофобности и неполярности угля, сделайте вывод о том, какие вещества будут лучше всего адсорбироваться углем.

Опыт 2. Получение оксида углерода (IV)

Реактивы и оборудование: CaCO₃ (крошка мела или мрамора); H₂O(дист.); HCl(конц.); раствор лакмуса, газоотводная трубка.

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 щелочи? Кислоты? Почему?

Вывод: Обоснуйте, какие условия должны быть соблюдены при получении газов в лабораторных условиях.

Опыт 3. Гидролиз карбоната и гидрокарбоната натрия

Реактивы и оборудование: карбонат натрия, гидрокарбонат натрия, дист. вода; раствор фенолфталеина, микрошпатель.

Порядок выполнения

Внести 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: Поясните, почему степень гидролиза карбоната натрия выше, чем гидрокарбоната. Каким образом можно усилить гидролиз?

Опыт 4. Гидролиз карбоната натрия в присутствии хлорида железа(III)

Реактивы и оборудование: растворы 0,5 н. FeCl₃; 0,5 н. Na₂CO₃.

Порядок выполнения

В пробирку внесите по 4-5 капель 0,5 н. раствора хлорида железа(III) и 0,5 н. раствора карбоната натрия. Происходит взаимное усиление гидролиза солей, в результате чего в осадок выпадает гидроксид железа(III) и выделяется газ CO₂. Отметьте цвет осадка. Напишите уравнение реакции гидролиза в молекулярном и ионном видах.

Вывод: Объясните, почему происходит взаимное усиление гидролиза солей.

Опыт 5. Гидролиз силиката натрия

Реактивы и оборудование: насыщенный раствор Na_2SiO_3 , дист вода, раствор фенолфталеина.

Порядок выполнения

В пробирку внесите 3-4 капли насыщенного раствора силиката натрия и 3-4 капли дистиллированной воды. Добавьте 1 каплю раствора фенолфталеина. Отметьте изменение окраски раствора. Напишите уравнение реакции гидролиза в молекулярном и ионном видах, учитывая при этом, что первоначально образующийся HSiO_3^- -ион переходит в дисиликат-ион $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$.

Вывод: Поясните, почему силикат натрия подвергается гидролизу.

Опыт 6. Гидролиз силиката натрия в присутствии хлорида аммония

Реактивы и оборудование: насыщенные растворы Na_2SiO_3 и NH_4Cl ; спиртовка.

Порядок выполнения

В пробирку внесите по 5-6 капель насыщенных растворов силиката натрия и хлорида аммония. Содержимое пробирки перемешайте и осторожно нагрейте. Отметьте образование осадка – геля кремниевой кислоты. Напишите в молекулярном и ионном видах реакцию совместного гидролиза двух солей.

Вывод: Поясните, почему гидролиз силиката аммония протекает до конца.

Опыт 7. Получение гидроксида олова(II) и исследование его свойств

Реактивы и оборудование: растворы 0,5 М SnCl_2 ; 2 М NaOH ; 2 М HCl .

Порядок выполнения

В две пробирки внесите по 2-3 капли 0,5 М раствора соли олова(II). По каплям в обе пробирки добавляйте раствор щелочи до образования осадка. К полученному гидроксиду олова(II) в 1-ю пробирку добавьте 2 м раствор соляной кислоты, во 2-ю – избыток 2М раствора гидроксида натрия. Что наблюдаете? Напишите соответствующие уравнения реакций в молекулярном и ионном видах.

Вывод: Поясните, каким свойством обладает гидроксид олова(II).

Опыт 8. Гидролиз солей олова(II)

Реактивы и оборудование: SnCl_2 ; дист. вода; лакмусовая бумага.

Порядок выполнения

В пробирку внесите 1 микрошпатель хлорида олова(II), добавьте 8-10 капель дистил. воды и полоску лакмусовой бумаги. Что наблюдаете? Полученный раствор разбавьте водой. Отметьте образование осадка основной соли. Напишите уравнение реакции гидролиза в молекулярном и ионном видах.

Вывод: Поясните с точки зрения принципа Ле Шателье усиление гидролиза соли при разбавлении.

Опыт 9. Получение и свойства гидроксида свинца(II)

Реактивы и оборудование: растворы: соль свинца 0,5 М; 2 М NaOH; 2 М HNO₃.

Порядок выполнения

В две пробирки внесите по 2-3 капли 0,5 М раствора соли свинца и по каплям добавьте в каждую пробирку 2 М раствор гидроксида натрия до образования осадка.

Затем к полученному осадку добавьте: в 1-ю пробирку – несколько капель 2 М раствора азотной кислоты, во 2-ю – избыток раствора щелочи. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном видах.

Вывод: Поясните, какие свойства гидроксида свинца(II) подтверждаются проведенными опытами.

Опыт 10. Качественное определение ионов свинца

Реактивы и оборудование: растворы: 0,5 М соль свинца(II); 0,5 М Na₂S₂O₃; 2 М H₂SO₄, спиртовка.

Порядок выполнения

В пробирку внесите 4-5 капель 0,5М соли свинца(II), добавьте 4-5 капель 0,5 М раствора тиосульфата натрия. Сначала выпадает осадок PbS₂O₃. Отметьте цвет осадка. Добавьте в пробирку избыток раствора тиосульфата натрия. Что происходит с осадком? Растворение осадка объясняется образованием комплексного иона [Pb(S₂O₃)₃]²⁻.

Осторожно нагрейте подкисленный тиосульфатный комплекс, который разлагается, выделяя PbS. Напишите соответствующие уравнения реакций в молекулярном и ионном видах.

Вывод: Поясните, почему при нагревании комплексное соединение разлагается с образованием PbS. Используйте для этого справочные данные о величинах $K_n[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{2-}$ и $K_s(\text{PbS})$.

Элементы VA-группы

Физико-химические характеристики *p*-элементов VA-группы

	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 ряду элементов N–P–As–Sb–Bi происходит монотонное увеличение радиуса атома, уменьшение энергии ионизации, следовательно, увеличение восстановительных свойств.

N и P – электронные аналоги, но у атома фосфора появляется вакантный $3d$ -подуровень, что обуславливает возможность промотирования одного $3s$ -электрона с образованием пентавалентного 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.

При переходе от P к Bi стабильность степени окисления +3 возрастает, а +5 – уменьшается, что объясняется эффектом проникновения bs - e под двойной экран $4f^{14} - 5d^{10}$ -орбиталей.

Стабильность степени окисления -3 в группе уменьшается настолько, что для висмута оно вообще неизвестно, что характеризует висмут как металл, а мышьяк и сурьму как полуметаллы (металлоиды). Азот и фосфор – типичные неметаллы.

Изменения свойств соединений элементов в VA-группе

Свойства	Характер изменений
Восстановительные	Так как стабильность степени окисления -3 уменьшается, то в ряду $\text{NH}_3\text{--PH}_3\text{--AsH}_3\text{--SbH}_3$ 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 $\text{As}^{+5}\text{--Sb}^{+5}\text{--Bi}^{+5}$ – стабильность производных сильно уменьшается, поэтому окислительные свойства возрастают
Окислительно-восстановительная двойственность (ОВ-двойственность)	Соединения, содержащие атом «N» в промежуточных степенях окисления, проявляют ОВ-двойственность. Все производные фосфора, содержащие атом фосфора в степенях окисления меньше $+5$, проявляют только восстановительные свойства. В ряду $\text{As}^{+3}\text{--Sb}^{+3}\text{--Bi}^{+3}$ 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 $\text{HNO}_3\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_3\text{AsO}_4\text{--H[Sb(OH)}_6]$ кислотные свойства ослабевают, но все соединения являются кислотами

N_2 – азот, газ без цвета и запаха, плохо растворим в воде и органических растворителях. Содержание в воздухе – 78 об%.

Электронная конфигурация молекулы N_2 согласно ММО $[KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2]$, что отвечает тройной связи между атомами азота $N \equiv N$.

Прочность связи очень высокая, реакционная способность вследствие этого низкая. Азот не горит и не поддерживает горения других веществ, напротив, он является конечным продуктом окисления других азотсодержащих веществ.

Химические свойства азота

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Окислители	$N_2 + O_2 \xrightarrow{t} 2NO$	Реакция идет при температуре электрических искровых разрядов ($3000^\circ C$). Образующийся в атмосфере при грозовых разрядах NO легко окисляется кислородом воздуха до NO_2 , который при взаимодействии с водой образует кислоты, выпадающие с дождем на землю (кислотные дожди)
Восстановители	$6Li + N_2 = 2Li_3N$ $6Na + N_2 \xrightarrow{t} 2Na_3N$ $3Mg + N_2 \xrightarrow{t} Mg_3N_2$	Реакции с активными металлами идут при нагревании в атмосфере чистого азота или при горении на воздухе. С Li реакция идет при н.у.
	$N_2 + 3H_2 \xrightleftharpoons[t, p, kat, Fe]{} 2NH_3$	Реакция обратима, используется для синтеза аммиака в промышленности

Получение азота

Промышленные способы	Лабораторные способы
Фракционная перегонка воздуха. $t_{сж}(N_2) = -196^\circ C$	$NH_4Cl + NaNO_2 \xrightarrow{t} NaCl + N_2 + 2H_2O$ $2NH_3 + 3Br_2 \xrightarrow{t} 6HBr + N_2$ $2NH_3 + 3CuO \xrightarrow{t} N_2 + 3Cu + 3H_2O$ $(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t} N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$

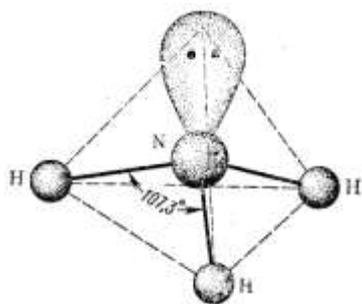
Соединения азота

NH_3 – аммиак, бесцветный газ с резким запахом. При $t = -33^\circ\text{C}$ сжижается, при $t = -78^\circ\text{C}$ – затвердевает. За счет наличия межмолекулярных водородных связей аммиак по сравнению с водородными соединениями других элементов VA-группы обладает отличительными свойствами:

а) хорошей растворимостью в воде (в 1 объеме воды при 293 К растворяется 700 объемов аммиака);

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, иода, многих кислот и солей.



Тип гибридизации атомных орбиталей азота – sp^3 , строение пирамидальное. На одной из гибридных орбиталей находится неподеленная электронная пара, за счет которой атом азота образует связь по донорно-акцепторному механизму.

Химические свойства аммиака

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
H_2O	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K=0,2} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K=10^{-5}} \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	За счет водородных связей образуется преимущественно $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. NH_4OH не существует как химически индивидуальное соединение
Кислоты	$\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NH}_4\text{HSO}_4$	За счет неподеленной электронной пары азот образует по донорно-акцепторному механизму связь с протоном, т.е. проявляет основные свойства

Окислители	$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{t, Pt} 2\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NH}_3 + 3\text{F}_2 \xrightarrow{t} \text{N}_2 + 6\text{HF}$ $8\text{NH}_3(\text{изб.}) + 3\text{F}_2 \xrightarrow{t} \text{N}_2 + 6\text{NH}_4\text{F}$ $3\text{CuO} + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{t} 3\text{Cu} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	За счет низкой степени окисления атома азота, равной -3 , NH_3 проявляет восстановительные свойства
Активные металлы	$2\text{NH}_3 + 2\text{Na} \xrightarrow{t} 2\text{NaNH}_2 + \text{H}_2$ <p style="text-align: center;">амид</p> $2\text{NH}_3 + 2\text{Na} = 2\text{Na}_2\text{NH} + \text{H}_2$ <p style="text-align: center;">имид</p> $2\text{NH}_3 + 6\text{Na} = 2\text{Na}_3\text{N} + 3\text{H}_2$ <p style="text-align: center;">нитрид</p>	За счет атома водорода аммиак проявляет окислительные свойства, которые можно рассматривать и как кислотные
Комплексообразователи	$\text{Zn}^{+2} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni}^{+2} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ag}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$	За счет неподелённой электронной пары на гибридной sp^3 -орбитали атом азота может образовывать с катионами металлов прочные аммиачные комплексы, растворяя за счет этого нерастворимые оксиды, гидроксиды и соли металлов. NH_3 – лиганд монодентатный
Реактив Несслера $\text{K}_2[\text{HgI}_2] + \text{KOH}$	$\text{NH}_3 + 2\text{K}_2[\text{HgI}_2] + 3\text{KOH} =$ $\left[\begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Hg} \end{array} \right] \text{I} + 7\text{KI} + 2\text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">оранжево-красный осадок</p>	Качественная реакция на аммиак

Промышленный способ получения аммиака:



Соли аммония растворимы, термически неустойчивы, причем, чем сильнее кислота, тем выше устойчивость соли, содержащей эту кислоту.

Химические свойства

Реагенты, условия проведения реакций	Химизм процесса	Примечание
H ₂ O (гидролиз)	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$ pH < 7	Соли аммония гидролизуются слабо, т.к. NH ₃ – сильное основание
Нагревание	$\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{t} \text{NH}_3 + \text{HCl}$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \xrightarrow{t} 3\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$	Если в состав соли входит кислота, не содержащая атом-окислитель, то при разложении образуется аммиак
	$\text{NH}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{t} \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{t} \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{t} \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	
Основания	$2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{CaCl}_2 + \text{NH}_3 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (запах)	Качественная реакция на NH ₄ ⁺

N₂H₄ – гидразин (диамин), бесцветная легко испаряемая токсичная жидкость с высокой диэлектрической проницаемостью. Хороший неводный ионизирующий растворитель, как и аммиак.

Химические свойства гидразина

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
H ₂ O	$\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{N}_2\text{H}_6]^{2+} + 2\text{OH}^-$ $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{N}_2\text{H}_5]^+ + \text{OH}^-$	В растворе образуются межмолекулярные водородные связи с водой. [N ₂ H ₆](OH) ₂ и [N ₂ H ₅]OH как индивидуальные соединения не существуют

Кислоты	$\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{HCl} = \text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HCl} = \text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$	Основные свойства N_2H_4 слабее, чем у аммиака, поэтому соли гидразина легко гидролизуются
Окислители	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{I}_2 = \text{N}_2 + 4\text{HI}$ $5\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{KMnO}_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{MnSO}_4 + 5\text{N}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 16\text{H}_2\text{O}$	N_2H_4 более сильный восстановитель, чем NH_3 , т.к. суммарная степень окисления двух атомов азота равна -4
Восстановители	$2\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{Na} = 2\text{N}_2\text{H}_3\text{Na} + \text{H}_2$	Окислительные свойства N_2H_4 можно рассматривать как кислотные, которые выражены сильнее, чем у аммиака

Получение гидразина



Гидразин получают при осторожном окислении аммиака мягким окислителем.

NH_2OH – гидроксиламин – бесцветное кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}} = 33^\circ\text{C}$), термически нестойкое, при 1000°C взрывается.

Химические свойства гидроксилamina

Реагенты, условия проведения реакций	Химизм процессов	Примечание
H_2O	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}: \cdots \text{H}-\text{O} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{H} \end{array} \rightleftharpoons [\text{NH}_3\text{OH}]^+ + \text{OH}^-$	В растворе образует межмолекулярные водородные связи с водой
Кислоты	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{HCl} = [\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ $2\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = [\text{NH}_3\text{OH}]_2\text{SO}_4$	Основные свойства NH_2OH ниже, чем у NH_3 и N_2H_4 , поэтому соли хорошо гидролизуются

Окислители	$2\text{NH}_2\text{OH} + \text{I}_2 + 2\text{KOH} = \text{N}_2 + 2\text{KI} + 4\text{H}_2\text{O}$	NH_2OH за счет промежуточной степени окисления атома азота, равной -1 , проявляет окислительно-восстановительную двойственность
Восстановители	$2\text{NH}_2\text{OH} + 4\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Окислительные свойства проявляются преимущественно в кислой среде
Нагревание	$3\text{NH}_2\text{OH} = \text{NH}_3 + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	При нагревании легко разлагается по типу диспропорционирования

В лаборатории NH_2OH получают восстановлением азотной кислоты атомарным водородом: $\text{HNO}_3 + 6[\text{H}] = \text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$

N_2O – оксид азота (I) (веселящий газ).

Строение: $\text{N} \equiv \text{N}^+ - \text{O}^-$.

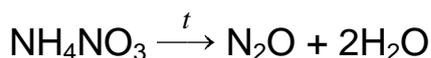
Бесцветный газ со слабым приятным запахом и сладковатым вкусом. Мало растворяется в воде, не реагирует с ней. Индифферентный оксид.

Химические свойства

Реагенты, условия проведения	Химизм процессов	Примечание
Восстановители	$\text{Cu} + \text{N}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{CuO} + \text{N}_2$ $\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ $\text{C} + \text{N}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{CO} + \text{N}_2$ $\text{S} + 2\text{N}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{SO}_2 + 2\text{N}_2$	При комнатной температуре реакционная способность низкая, при нагревании проявляет сильные окислительные свойства
Окислители	$5\text{N}_2\text{O} + 8\text{KMnO}_4 + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{MnSO}_4 + 5\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	Восстановительные свойства проявляет при взаимодействии с сильными окислителями

Нагревание	$2\text{N}_2\text{O} \xrightarrow{t} 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ $2\text{N}_2\text{O} \xrightarrow{t} 2\text{NO} + \text{N}_2$	При нагревании до 700°C одновременно с реакцией разложения по внутримолекулярному типу происходит его диспропорционирование
------------	--	---

В лаборатории N_2O получают разложением нитрита аммония при нагревании:



NO – оксид азота(II) – бесцветный газ, без запаха, мало растворим в воде, токсичен. Согласно ММО электронная конфигурация молекулы NO: $[\text{KK}(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi^* 2p_x)^1]$.

Порядок связи равен 2,5, поэтому структурную формулу можно изобразить следующим образом: $\text{N} \equiv \text{O}$

Молекула содержит неспаренный электрон, поэтому является малой активности неорганическим радикалом. И

Химические свойства оксида азота

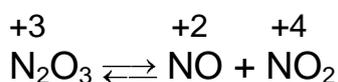
Реагенты, условия проведения	Химизм процессов	Примечание
Окислители	$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$	Реакция идет очень легко, поэтому NO используется в качестве катализатора
	$2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$	Нитрозилгалогениды легко отщепляют атом хлора, за счет которого являются сильными окислителями
	$10\text{NO} + 6\text{KMnO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 = 10\text{HNO}_3 + 6\text{MnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	Сильными окислителями NO окисляется до HNO_3
Восстановители	$2\text{NO} + 2\text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	В зависимости от активности восстановителей и условий NO может восстанавливаться до N_2O , N_2 ,
	$2\text{NO} + 2\text{Cu} \xrightarrow{t} \text{N}_2 + 2\text{CuO}$	
	$4\text{NO} + \text{CH}_4 \xrightarrow[t, \text{кат}]{} \text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	

	$2\text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NO} + \text{SO}_2 \xrightleftharpoons{t} \text{N}_2\text{O} + \text{SO}_3$ $\text{NO} + 3\text{CrCl}_2 + 3\text{HCl} = \text{NH}_2\text{OH} + 3\text{CrCl}_3$ $\text{NO} + 5\text{CrCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 5\text{CrOHCl}_2 + \text{NH}_3$	NH_2OH и NH_3 . Каталитическое восстановление метаном NO до N_2 используется для количественного определения NO путем измерения объема выделившегося азота, а также для очистки нитрозных газов
Щелочи	$4\text{NO} + 2\text{NaOH} = \text{N}_2\text{O} + 2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $6\text{NO} + 4\text{NaOH} = \text{N}_2 + 4\text{NaNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	В растворах щелочей NO диспропорционирует по двум параллельным направлениям, хотя является несолеобразующим оксидом
Комплексные соединения	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 + \text{NO} = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Образование нитрозильного комплекса бурого цвета является качественной реакцией на NO

Получение NO

Способы	Химизм процессов	Примечание
Промышленный	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{\text{кат}}$ $4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	Окисление аммиака происходит на платиновом или железо-ванадиевом катализаторе
Лабораторный	$3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \text{разб.} = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$	Разбавленной азотной кислотой действуют на медные стружки

N_2O_3 – оксид азота(III). Существует в твердом состоянии при температуре ниже -100°C . При других температурах практически не существует, т.к. в жидком и парообразном состояниях в значительной степени диссоциирован за счет диспропорционирования:



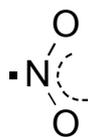
Существует N_2O_3 в виде двух форм

Нагревание	$3\text{HNO}_2 \xrightarrow{t} 2\text{NO} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2 \xrightarrow{t} \text{CuO} + \text{NO} + \text{NO}_2$ $\text{NH}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{t} \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Разложение идет по типу реакций диспропорционирования. Нитриты устойчивее, чем HNO_2 , но при нагревании разлагаются кроме нитритов щелочных металлов
Щелочи	$\text{HNO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Проявление кислотных свойств
Кислоты	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NOHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{H}^+$	Проявление основных свойств. Нитрозильные соединения можно получить только в неводных растворах, т.к. в водных растворах они гидролизуются

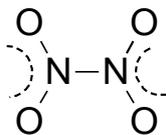
Получение оксида азота(III) и азотистой кислоты

Получение	Химизм процессов	Примечание
N_2O_3	$\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_3$	Охлаждение эквимольных количеств NO и NO_2
	$2\text{HNO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 = 2\text{HAsO}_3 + \text{NO} + \text{NO}_2$	Равномерный ток смеси нужного состава получают при взаимодействии 50%-ной HNO_3 с As_2O_3
HNO_2	$\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2$	Растворение равных объемов NO и NO_2 в воде
	$\text{AgNO}_2 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HNO}_2$	Вытеснение ее более сильной кислотой из соли

NO_2 – оксид азота(IV) –красно-бурый ядовитый газ с резким запахом.



Валентность азота равна III, парамагнитен, неорганический радикал, поэтому легко димеризуется:



Валентность азота равна IV, диамагнитен, бесцветное кристаллическое вещество

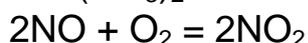
Химические свойства NO₂

Реагенты, условия проведения реакций	Химизм процессов	Примечание
Восстановители	$C + 2NO_2 = CO_2 + 2NO$ $S + 2NO_2 = SO_2 + 2NO$	NO ₂ – сильный окислитель: в нем горят фосфор, сера, уголь
Окислители	$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$	Восстановительные свойства NO ₂ слабее, чем окислительные
H ₂ O	$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$ $3NO_2 + H_2O \xrightarrow{t} 2HNO_3 + NO$	При растворении в воде NO ₂ диспропорционирует. При растворении NO ₂ в горячей воде первоначально образующаяся HNO ₂ диспропорционирует с образованием HNO ₃ и NO
Нагревание	$2NO_2 \xrightarrow{t} 2NO + O_2$ $2NO_2 \xrightarrow{t} N_2 + O_2$	Выше 150°C NO ₂ разлагается на NO и O ₂ , а при 600°C разлагается полностью

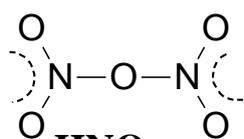
В лаборатории NO₂ получают действием конц. HNO₃ на медные стружки



или разложением нитратов



N₂O₅ – оксид азота(V) – белое кристаллическое вещество. Молекулярную структуру имеет только в газообразном состоянии. В твердом состоянии образован ионами NO₂⁺ и NO₃⁺.

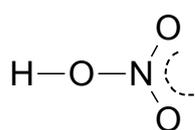


Валентность атома азота равна IV. Кислотный оксид, при взаимодействии с водой образует азотную кислоту.

HNO₃ – азотная кислота – бесцветная летучая жидкость. При хранении на свету разлагается согласно уравнению реакции:



поэтому концентрированный раствор HNO₃ окрашен в красноватый цвет за счет NO₂.



Степень окисления атома азота равна +5, а валентность – IV.

Соли азотной кислоты – нитраты, являются в кислых растворах более слабыми окислителями, чем азотная кислота, а в нейтральных растворах вообще не обладают окислительными свойствами.

Химические свойства азотной кислоты и нитратов

Реагенты, условия проведения реакций	Реагенты, условия проведения реакций	Реагенты, условия проведения реакций
Неметаллы	$\text{S} + 6\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{CO}_2 + 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $3\text{P} + 5\text{HNO}_3(\text{разб.}) + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}$	HNO_3 – сильный окислитель, поэтому многие неметаллы окисляет до высшей степени окисления. При этом концентрированная HNO_3 восстанавливается до NO_2 , а разбавленная – до NO
Неактивные металлы (Cu, Hg, Ag и др.)	$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3(\text{разб.}) = 3\text{AgNO}_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	Реакции с разбавленной HNO_3 идут более интенсивно ($\varphi^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = +0,96 \text{ В}$), чем с конц. HNO_3 ($\varphi^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = +0,8 \text{ В}$)
Металлы средней активности (Fe, Cd, Ni, Sn)	$\text{Fe} + 4\text{HNO}_3(\text{разб.}) = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $8\text{Fe} + 30\text{HNO}_3(\text{оч. разб.}) = 8\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$	Fe , Cr , Al , Co , Ni на холоду пассивируются концентрированной HNO_3 . Разбавленную HNO_3 они восстанавливают до NO , а очень разбавленную – до NH_3 (NH_4NO_3).
Активные металлы (Zn, Mg, щелочные, щелочноземельные металлы)	$4\text{Mg} + 10\text{HNO}_3(\text{конц.}) = 4\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ $8\text{Na} + 10\text{HNO}_3(\text{разб.}) = 8\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	Концентрированная HNO_3 восстанавливается до N_2O , а разбавленная – до NH_3 (NH_4NO_3)

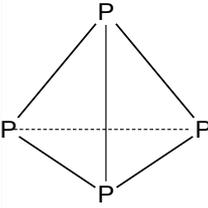
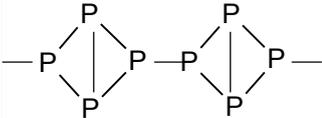
Соли	$\text{PbS} + 8\text{HNO}_3 \text{ конц.} = \text{PbSO}_4 + 8\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ $3\text{Cu}_2\text{S} + 22\text{HNO}_3 \text{ разб.} = 6\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$	HNO_3 растворяет сульфиды некоторых металлов, которые не взаимодействуют с другими кислотами
Нагревание	$2\text{MeNO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{MeNO}_2 + \text{O}_2 \quad (1)$ $2\text{Me}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{t} 2\text{MeO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 \quad (2)$ $2\text{MeNO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{Me} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2 \quad (3)$ $\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{t} \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \quad (4)$	По схеме (1) разлагаются нитраты металлов, стоящих в ряду напряжений от Li до Mg; по схеме (2) – от Mg до Cu, а по схеме (3) – $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3
Благородные металлы (Au, Pt)	$\text{HNO}_3 + 3\text{HCl} = \text{Cl}_2 + \text{NOCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NOCl} = 2\text{NO} + \text{Cl}_2$ $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 3\text{HCl} = \text{AuCl}_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{AuCl}_3 + \text{NOCl} = \text{NO}[\text{AuCl}_4]$	Au, Os, Ir, Ta, W не растворяются в HNO_3 , но растворяются в «царской водке»: смеси из 1 объема конц. HNO_3 и 3-4 объемов конц. HCl . Выделяющийся при их взаимодействии хлористый нитрозил (NOCl) разлагается с образованием атомарного хлора, который и окисляет золото. Благодаря комплексообразованию эта реакция становится термодинамически возможной

Получение HNO_3 и N_2O_5

Химизм процессов	Примечание
$6\text{NO}_2 + \text{O}_3 = 3\text{N}_2\text{O}_5$	Окисление проводят только озоном
$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{t, \text{Pt}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$	Промышленный способ получения азотной кислоты
$2\text{NaNO}_3 \text{ ТВ} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ конц.} \xrightarrow{t} 2\text{HNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	Лабораторный способ получения азотной кислоты

Фосфор

Аллотропные модификации

Название модификации	Свойства
Белый фосфор P ₄	 <p>Молекулярная тетраэдрическая кристаллическая решетка. Межмолекулярное взаимодействие слабое, поэтому летуч, легко режется ножом, растворяется в неполярных растворителях (например, CS₂), реакционноспособен, токсичен. Диэлектрик</p>
Красный фосфор	 <p>Полимерное вещество, нерастворимое в сероуглероде, менее реакционноспособен и менее токсичен, чем белый фосфор. Диэлектрик</p>
Черный фосфор	Имеет слоистую кристаллическую структуру, напоминает графит. Каждый атом фосфора связан ковалентными связями с тремя атомами: двумя связями внутри слоя, одной – с атомом фосфора соседнего слоя. Наименее реакционноспособен, полупроводник

Химические свойства фосфора

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Окислители	$4P + 3O_2 = 2P_2O_3$ $4P + 5O_2 = 2P_2O_5$ $2P + 5Cl_2 = 2PCl_5$ $2P + 3S = P_2S_3$ $P + 5HNO_3(к) = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$ $2P + 5H_2SO_4(к) = 2H_3PO_4 + 5SO_2 + 2H_2O$	Окисление на воздухе сопровождается разогреванием и свечением, поэтому белый фосфор хранят под водой, с которой он не реагирует. При недостатке окислителя образуются соединения фосфора (III), при избытке – соединения фосфора(V)
Восстановители	$3Ca + 2P = Ca_3P_2$ $Ca_3P_2 + 6H_2O = 2PH_3 + 3Ca(OH)_2$ $Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2PH_3$	Окислительную функцию фосфор проявляет только при взаимодействии с активными металлами. Образующиеся фосфиды взаимодействуют с водой и кислотами, образуя при

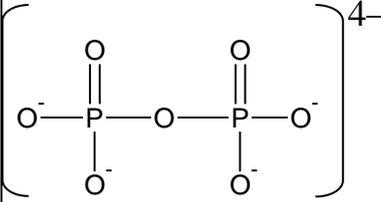
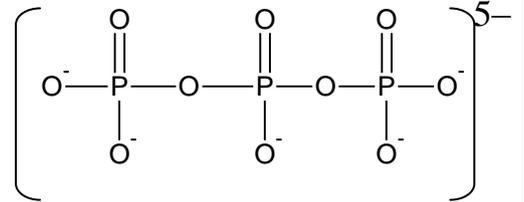
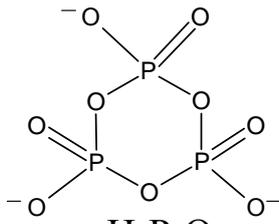
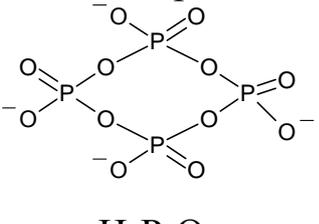
		этом фосфин. С водородом фосфор не взаимодействует
Щелочи	$4P + 3NaOH + 3H_2O = PH_3 + 3NaH_2PO_2$	В растворах щелочей при нагревании фосфор диспропорционирует

Получение фосфора

Химизм процессов	Примечание
$Ca_3(PO_4)_2 + 5C + 3SiO_2 \xrightarrow{t} 3CaSiO_3 + 5CO + P_2$	Высокотемпературное восстановление фосфора из природного фосфорсодержащего сырья коксом в присутствии песка. Образующийся парообразный фосфор конденсируется в холодильнике с водой с образованием твердого белого фосфора

Соединения фосфора

P ₂ O ₃ оксид фосфора(III)	Аллотропные модификации: а) твердое, легкоплавкое летучее вещество с молекулярной кристаллической решеткой, содержащей в вершинах димерные молекулы P ₄ O ₆ ; б) полимерная модификация, имеет более высокую $t_{\text{плавл.}}$, менее реакционноспособна
	Соответствующая кислота – H ₃ PO ₃ $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ Валентность фосфора равна V, с.о. = +3. Двухосновная кислота средней силы. Бесцветное легкоплавкое хорошо растворимое в воде вещество. Соли – фосфиты
P ₂ O ₅ оксид фосфора(V)	Аллотропные модификации: а) летучее твердое вещество с молекулярной кристаллической решеткой, содержащей в вершинах димерные молекулы P ₄ O ₁₀ ; б) полимерная модификация более тугоплавкая, менее реакционноспособная

	<p>Соответствующие кислоты – очень многообразны за счет различного способа соединения тетраэдрических структурных единиц $[\text{PO}_4]^{3-}$ друг с другом:</p> <p>а) Полифосфорные кислоты образованы за счет линейного соединения $[\text{PO}_4]^{3-}$ через общий атом кислорода</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ дифосфорная кислота (пирофосфорная)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ трифосфорная кислота</p> </div> </div> <p>Полифосфорные кислоты могут содержать от 2 до 10 атомов фосфора</p>
	<p>б) Полиметафосфорные кислоты образованы за счет соединения в цикл через две общие вершины</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>$\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ триметафосфорная</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>$\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ тетраметафосфорная</p> </div> </div> <p>$(\text{HPO}_3)_n$, где $n \geq 3$ – общая формула полиметафосфорных кислот. Часто обозначают общим названием метафосфорная кислота HPO_3</p>

Постадийная гидратация P_4O_{10}

Стадии	Химизм процесса
I	$\text{P}_4\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{HPO}_3)_4$ тетраметафосфорная кислота
II	$(\text{HPO}_3)_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ тетраполифосфорная кислота
III	$\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ триполифосфорная кислота
IV	$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ диполифосфорная кислота
V	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$ ортофосфорная кислота

Обратные процессы протекают при обезвоживании H_3PO_4 :



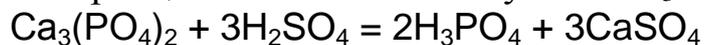
H_3PO_4 – ортофосфорная кислота – бесцветное легкоплавкое, расплывающееся на воздухе, хорошо растворимое в воде кристаллическое вещество. Соли – ортофосфаты или фосфаты.

Химические свойства соединений фосфора

Реагенты, условия проведения реакций	Химизм процессов	Примечание
Основания	$\text{P}_2\text{O}_3 + n\text{NaOH} \begin{cases} \xrightarrow{+ \text{H}_2\text{O}(n=2)} 2\text{NaH}_2\text{PO}_3 \\ \text{гидрофосфит} \\ \xrightarrow{n=4} 2\text{Na}_2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} \\ \text{фосфит} \end{cases}$	Как двухосновная кислота H_3PO_3 может образовывать только 2 типа солей
	$\text{P}_2\text{O}_5 + n\text{NaOH} \begin{cases} \xrightarrow{n=6} 2\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \\ \text{фосфат} \\ \xrightarrow{n=4} 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O} \\ \text{гидрофосфат} \\ \xrightarrow{+ \text{H}_2\text{O}(n=2)} 2\text{NaH}_2\text{PO}_4 \\ \text{дигидрофосфат} \end{cases}$	Как трехосновная кислота H_3PO_4 образует 3 типа солей
Окислители	$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{HCl}$ $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Hg} + 2\text{HCl}$	Соединения фосфора (III) сильные восстановители. Соединения фосфора(V) не проявляют окислительных свойств, т.к. эта степень окисления устойчива
Нагревание	$4\text{H}_3\text{PO}_3 \xrightarrow{t} \text{PH}_3 + 3\text{H}_3\text{PO}_4$	H_3PO_3 disproportionирует при нагревании. H_3PO_4 – устойчива
Ag^+ (качественные реакции на фос-	$\text{PO}_4^{3-} + 3\text{Ag}^+ = \text{Ag}_3\text{PO}_4$ <p style="text-align: center;">желтый</p>	Различить кислоты можно и по реакции на

форные кислоты)	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-} + 4\text{Ag}^+ = \text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ белый	белок: H_3PO_4 и $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ не свертывают яичный белок, а $(\text{HPO}_3)_n$ - свертывает
	$\text{PO}_3^- + \text{Ag}^+ = \text{AgPO}_3$ белый	

Экстракционный способ получения H_3PO_4 :



взаимодействие фосфорсодержащего сырья с серной кислотой.

Фосфин

PH_3 – бесцветный газ с неприятным запахом гнилой рыбы. Токсичен. По сравнению со своим аналогом NH_3 :

- более сильный восстановитель, т.к. связь P–H менее прочная, чем N–H, а электроотрицательность атома азота соответственно больше, чем у фосфора;
- малорастворим в воде, т.к. не образует межмолекулярных водородных связей в твердом и жидком состояниях друг с другом и с молекулами воды по причине малой полярности связи P–H;
- имеет более слабые донорные свойства, поэтому может взаимодействовать только с сильными кислотами.

Химические свойства фосфина

Реагент	Химизм процессов	Примечание
H_2O	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{PH}_2^- \Leftrightarrow \text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{PH}_4^+ + \text{OH}^-$	В водном растворе устанавливается равновесие, так как $pK_a \approx pK_b$, поэтому водный раствор фосфина – идеальный амфолит
Кислоты	$\text{PH}_3 + \text{HI} = \text{PH}_4\text{I}$ $\text{PH}_3 + \text{HClO}_4 = \text{PH}_4\text{ClO}_4$	Взаимодействует только с сильными кислотами. PH_4I – самая устойчивая в твердом состоянии соль
Окислители	$\text{PH}_3 + 2\text{O}_2 = \text{H}_3\text{PO}_4$ $\text{PH}_3 + 5\text{AgNO}_3 + 8\text{H}_2\text{O} = 5\text{Ag} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HNO}_3$	PH_3 восстанавливает соли неактивных металлов из растворов их солей

Получение фосфина

Химизм процессов	Примечание
$Mg_3P_2 + 6HCl = 3MgCl_2 + 2PH_3$ $Na_3P_2 + 6H_2O = 3NaOH + 2PH_3$	Взаимодействие фосфидов металлов с водой и кислотами
$PH_4I + KOH = PH_3 + KI + H_2O$	Т.к. PH_3 – слабое основание, то соли фосфония энергично разлагаются водой и щелочными растворами
$4P + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3KH_2PO_2$	Диспропорционирование фосфора в растворах щелочей

Подгруппа мышьяка (As, Sb, Bi)

Простое вещество мышьяк, как и фосфор, имеет несколько аллотропных форм. При быстром охлаждении мышьяка образуется неустойчивая неметаллическая модификация – желтый мышьяк, изоморфный белому фосфору. При освещении или слабом нагревании эта модификация переходит в металлическую модификацию – серый мышьяк. Неметаллическая модификация сурьмы еще менее устойчива, чем желтый мышьяк. Для висмута неметаллическая модификация неизвестна.

Химические свойства простых веществ

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Кислород	$4Э + 3O_2 = 2Э_2O_3$ где Э – As, Sb, Bi	В сухой атмосфере окисляется только мышьяк, при нагревании на воздухе все элементы образуют $Э_2O_3$
	$4As + 5O_2 = 2As_2O_5$ $2Sb + 2O_2 = Sb_2O_4$ $4Bi + 3O_2 = 2Bi_2O_3$	В атмосфере чистого кислорода все элементы образуют оксиды различного состава
	$As + 5HNO_3(конц.) = H_3AsO_4 + 5NO_2 + H_2O$ ортомышьяковая кислота $3Sb + 5HNO_3(к) = 3HSbO_3 + 5NO + H_2O$ метасурьмяная кислота	Для As одинаково характерны степени окисления +3 и +5, для Sb – в большей степени +3, а для Bi в основном +3, что и проявляется при взаимодействии с HNO_3 . С HCl и разбавленной

	$2\text{Sb} + 6\text{HNO}_3(\text{разб.}) = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Bi} + 6\text{HNO}_3(\text{к}) = \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4 эти элементы не взаимодействуют, т.к. стоят после водорода в ряду напряжений
Щелочи	$4\text{As} + 12\text{NaOH} + 5\text{O}_2 \xrightarrow[\text{сплавнение}]{t} 4\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	С растворами щелочей мышьяк и его аналоги не взаимодействуют. Sb и Bi устойчивы и к расплавам щелочей. As может спекаться с расплавами щелочей в присутствии кислорода воздуха

Соединения элементов подгруппы мышьяка(III)

As_2O_3 | возрастание устойчивости соединений со степенью окисления +3,
 Sb_2O_3 | уменьшение восстановительных свойств,
 Bi_2O_3 | возрастание основных свойств.

Оксиды	Гидроксиды	Примечание
As_2O_3 оксид мышьяка(III) - амфотерен с преобладанием кислотных свойств, хорошо растворим в воде	HAsO_2 метамышьяковистая кислота	Слабая кислота, преобладают кислотные свойства. Соли – метаарсениты
	H_3AsO_3 ортомышьяковистая кислота	Известна только в растворе, основная функция слабее кислотной. Соли – ортоарсениты
Sb_2O_3 оксид сурьмы(III), амфотерен, нерастворим в воде	$\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или упрощенно $\text{Sb}(\text{OH})_3$	Амфотерен. Существует в виде гидратных форм с переменным содержанием воды. Соли – антимониты
Bi_2O_3 , нерастворим в воде	$\text{Bi}(\text{OH})_3$	Практически неамфотерен, преобладают основные свойства

Химические свойства соединений элементов подгруппы мышьяка(III)

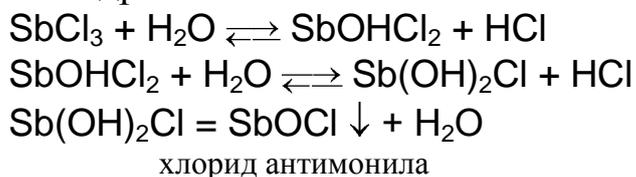
Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Кислоты	$\text{HAsO}_2 + 3\text{HCl}(\text{к}) = \text{AsCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	Проявление слабых основных свойств. Реакция используется для определения As^{3+}
	$\text{Sb}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	Соли Sb^{+3} существуют только в сильноокислых средах
	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3 = 2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	Bi_2O_3 и $\text{Bi}(\text{OH})_3$ хорошо растворимы в кислотах
Щелочи	$3\text{NaOH} + \text{As}(\text{OH})_3 = \text{Na}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Bi}(\text{OH})_3$ лишь незначительно растворяется в очень концентрированных растворах щелочей
	$\text{Sb}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	
	$\text{Sb}(\text{OH})_3 + \text{NaOH}(\text{расплав}) \stackrel{t}{=} \text{NaSbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ метаантимониты	
Соли (Ag-NO_3)	$3\text{AgNO}_3 + \text{H}_3\text{AsO}_3 = \text{Ag}_3\text{AsO}_3 + 3\text{HNO}_3$	Качественная реакция на арсенат-ион: выпадает осадок желтого цвета, который растворим в азотной кислоте и конц. растворе аммиака
Окислители	$\text{HAsO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{HI}$ $3\text{AsO}_3 + 4\text{HNO}_3 + 7\text{H}_2\text{O} = 6\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\text{NO}$ $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 2(\text{NH}_4)_2\text{S}_2 = \text{Sb}_2\text{S}_5 + 2(\text{NH}_4)_2\text{S}$ $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{NaOH} + 2\text{Cl}_2 = 2\text{NaBiO}_3 + 4\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$	Соединения As (+3) – сильные восстановители преимущественно в нейтральной и щелочной средах. В кислой среде окисляются только сильными окислителями. Производные Sb (+3) в щелочной среде могут быть окислены до Sb (+5). Соединения Bi (+3) могут быть окислены в кипящем концентрированном растворе щелочи действием сильных окислителей

Восстано- вители	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{Zn} + 6\text{HCl} = \text{AsH}_3 + 3\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{AsH}_3 \xrightarrow{t} 2\text{As} + 3\text{H}_2$	<p>Качественная реакция на мышьяк – реакция Марша. В исследуемый раствор добавляют цинк и HCl. Выделяющийся при этом водород восстанавливает соединения мышьяка до арсина, который при нагревании разлагается с образованием на стенках стеклянной трубки блестящего налета мышьяка («мышьяковое зеркало»). Аналогично проверяют наличие сурьмы. «Мышьяковое зеркало» можно отличить от «сурьмяного зеркала» действием сильных окислителей: As растворяется с образованием H_3AsO_4, а Sb переходит в белый осадок $x\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$</p>
---------------------	--	---

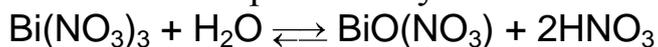
Соли Bi (+3) и Sb (+3)

Так как $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$ – слабые основания, то их соли подвергаются сильному гидролизу.

Так, например, соли Sb (+3) существуют только в сильноокислых растворах, а при разбавлении водой выпадает осадок SbOCl , образующийся за счет гидролиза:



Соли Bi (+3) гидролизуются слабее, чем Sb (+3), также с образованием оксосоли нитрата висмутила



Таким образом, для производных Sb^{+3} и Bi^{+3} характерно отщепление воды в процессе гидролиза с образованием оксосолей.

Соединения элементов подгруппы мышьяка(V)

As_2O_5 | уменьшение устойчивости соединений со степенью окисления +5,
 Sb_2O_5 | возрастание окислительных свойств,
 Bi_2O_5 ↓ уменьшение кислотных свойств.

Оксиды	Гидроксиды	Примечание
As_2O_5 кислотный оксид, хорошо растворим в воде	H_3AsO_4 ортомышьяковая кислота	Кислота средней силы, может быть выделена в чистом виде. Соли – ортоарсенаты
Sb_2O_5 кислотный оксид, в воде нерастворим	$\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ гексагидросурьмяная кислота	Из растворов стибатов при обработке сильной кислотой выпадает осадок переменного состава $x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Соли стибаты являются производными слабой кислоты $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$
Bi_2O_5 , неустойчив, в воде нерастворим	HBiO_3 метависмутовая кислота	Слабая кислота, в свободном состоянии неизвестна, ее соли можно получить при действии на соединения Bi^{+3} сильных окислителей в жестких условиях

Химические свойства элементов подгруппы мышьяка (V)

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Вода	$\text{As}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4$	Реакция идет легко с образованием ортомышьяковой кислоты
Основания	$\text{As}_2\text{O}_5 + 6\text{NaOH} = 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{NaOH} = 2\text{Na}_3\text{SbO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	Реакции идут легко с образованием арсенатов и стибатов
Соли: растворимые соли серебра,	$3\text{Ag}^+ + \text{AsO}_4^{3-} = \text{Ag}_3\text{AsO}_4$	Качественная реакция на арсенат-ион; выпадает растворимый в азотной кислоте осадок, имеющий окраску «кофе с молоком»

растворимые соли бария	$3\text{Ba}^{+} + 2\text{AsO}_4^{3-} = \text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2 \downarrow$	Качественная реакция на AsO_4^{3-} ; образуется белый осадок арсената бария
молибдат аммония	$2\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{NH}_4^{+} + 12\text{MoO}_4^{2-} + 24\text{H}^{+} = (\text{NH}_4)_3[\text{AsO}_4(\text{MoO}_3)_{12}] + 12\text{H}_2\text{O}$	Качественная реакция на AsO_4^{3-} ; образуется в азотнокислой среде желтый кристаллический осадок аммонийной соли мышьяковомолибденовой кислоты
Восстановители	$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 10\text{HCl} = 2\text{SbCl}_2 + 2\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	Сильный окислитель в кислой среде
	$4\text{MnSO}_4 + 10\text{KBiO}_3 + 14\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{KMnO}_4 + 5\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$	Соединения Bi^{+5} очень сильные окислители. Реакция протекает легко, несмотря на то, что MnO_4^{-} сам является энергичным окислителем в кислой среде

Соединения элементов подгруппы мышьяка со степенью окисления (-3)

AsH_3 – арсин, SbH_3 – стибин, BiH_3 – висмутин.

Газы с неприятным запахом, очень ядовиты. Устойчивость их в указанном ряду уменьшается, висмутин разлагается уже в момент получения.



Сильнейшие восстановители, например, арсин может восстановить фосфористую кислоту, которая сама является сильным восстановителем



Связи в гидридных соединениях образованы чистыми, практически негибризованными *p*-орбиталями элемента, поэтому в отличие от аммиака донорные свойства для этих соединений не характерны.

Биологическая роль элементов V-A группы и их соединений

По содержанию в организме человека (3,1% или в среднем 2,2 кг на 70 кг веса) азот относится к макроэлементам. Это важнейший органоген, входящий в состав аминокислот, белков, витаминов, гормонов.

Объемная доля азота в воздухе составляет 78,2%, но из-за высокой стабильности молекулярного азота большинство живых существ его не усваивают. Процесс усвоения газообразного азота из воздуха называется фиксацией азота. Этот процесс совершается двумя путями.

I. Фиксация азота за счет жизнедеятельности азотфиксирующих бактерий в симбиозе с бобовыми растениями, синезелеными и пурпурными водорослями.

Этап процесса	Химизм
Превращение микроорганизмами молекулярного азота в NH_3 или NH_4^+ под действием фермента нитрогеназы, использующего энергию гидролиза АТФ	$\text{N}_2 + 6\text{e} + 6\text{H}^+ \xrightarrow{\text{нитрогеназа}} 2\text{NH}_3$ <div style="text-align: center;"> $\xrightarrow{\text{12АТФ} \rightarrow \text{12АДФ} + \text{12Ф}}$ </div>
Окисление аммиака под действием кислорода и фермента нитрогеназы в нитраты, которые легко усваиваются корнями растений из почвы	$2\text{NH}_3 + 4\text{O}_2 \xrightarrow{\text{нитрогеназа}} 2\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$
Восстановление нитратов в результате жизнедеятельности денитрифицирующих анаэробных бактерий почвы под действием фермента нитратазы до элементарного азота, который возвращается в атмосферу	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} \xrightarrow{\text{нитратаза}} \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

II. Фиксация азота во время грозы

Этапы процесса	Химизм
При электрическом разряде (молния) происходит взаимодействие атмосферного азота и кислорода	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow[t = 3000^\circ\text{C}]{\text{молния}} 2\text{NO}$
Очень легко протекающее окисление оксида азота(II) кислородом воздуха	$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
Образование нитратов при взаимодействии NO_2 с кислородом воздуха и дождевой водой	$4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$
Усвоение нитратов растениями, которых восстанавливают их с помощью нитратредуктазы в ионы аммония NH_4^+ . Благодаря реакции восстановительного аминирования образуют глутаминовую кислоту, на базе которой в результате реакции трансаминирования получают остальные 12 α -аминокислот, используемые для синтеза азотсодержащих биосубстратов	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e \xrightarrow{\text{нитратредуктаза}} \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$
Разложение растительных и животных организмов после гибели	$\text{Азотсодержащие субстраты} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NH}_4^+$

Растворимость в воде азота почти такая же, как у кислорода, поэтому присутствие избытка азота в крови может привести к развитию кессонной болезни: при быстром подъеме падает его растворимость в крови вследствие уменьшения давления и пузырьки азота, выходящие из крови, закупоривают мелкие сосуды, что может привести к параличу и смерти.

Одним их продуктов дезаминирования аминокислот, белков, биогенных аминов в организме является аммиак. При физиологическом значении $\text{pH} = 7,4$ гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ будет находиться в виде ионов NH_4^+ , которые не могут проходить через клеточные мембраны. Напротив, молекулы NH_3 легко проникая через мембраны, могут воздействовать на организм, прежде всего на мозг, выводя человека из обморочного состояния.

NH_3 – токсичный газ, поражающий при вдыхании слизистые пути, вызывая одышку и воспаление легких. Токсичность аммиака может быть объяснена образованием с катионами металлов жизни Cu^{2+} , Zn^{2+} и Ni^{2+} прочных аммиачных комплексов, устойчивость которых соизмерима с прочностью их биокомплексов.

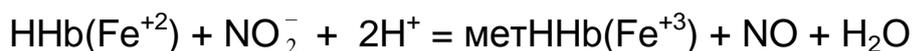
Оксид азота (I) в смеси с кислородом используется в медицине для ингаляционного наркоза. При малых концентрациях он вызывает возбуждение («веселящий» газ), а при больших – общий наркоз. Объясняется это, по-видимому, тем, что в клетках головного мозга молекулы N_2O гидратируются за счет «неструктурированной» воды и создают вокруг себя гидратную оболочку из «структурированной» воды, разрушая за счет этого гидратную оболочку мембрановыстилающих белков. Уменьшение гидрофильности белков приводит к их отслаиванию. Появившаяся новая граница раздела нарушает ионную проводимость клеточной мембраны, что, в свою очередь, вызывает потерю чувствительности клеток мозга к нервным импульсам от болевых точек, т.е. анестезию. При прекращении подачи этих веществ они диффундируют из клетки, состояние внутриклеточной водной системы восстанавливается, эффект анестезии исчезает.

Оксид азота(II) образует прочный комплекс с гемоглобином – нитрозогемоглобин: $\text{HHb} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{HHbNO}$

Прочность этого комплекса в 60 раз больше, чем оксигемоглобина, поэтому возникает острое кислородное голодание.

Однако было установлено, что NO синтезируется в организме с помощью фермента NO – синтазы из аргинина. Время жизни NO очень мало (~ 1сек), но при этом благодаря высокой химической активности NO способствует расслаблению гладких мышц сосудов, эффективной работе иммунной системы, передаче нервных импульсов, регулированию работы сердца.

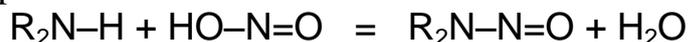
Кислородные соединения азота (III) нитрит-анионы, являющиеся сильными окислителями, попадая в кровь, вызывают метгемоглобинемию, острое кислородное голодание тканей из-за уменьшения содержания гемоглобина в крови, а также увеличивают свободнорадикальное окисление в организме:



Выделяющийся при этом оксид азота(II) образует устойчивый комплекс с гемоглобином – нитрозогемоглобин:



В желудке нитриты образуют азотистую кислоту, которая при взаимодействии со вторичными аминами образует сильные канцерогены – нитрозоамины



По этой причине запрещено добавление токсичных нитритов в качестве консервантов в мясопродукты.

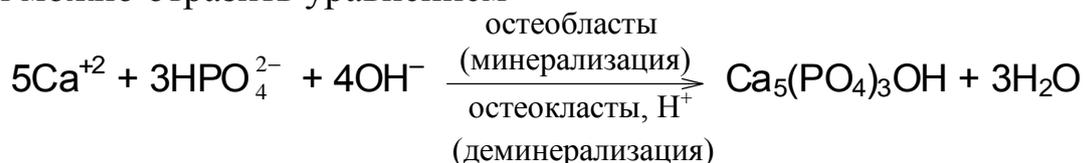
Содержащиеся в некоторых продуктах, в основном фруктах и овощах, нитраты также могут в организме восстанавливаться до токсичных нитритов: $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$.

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.

Фосфор по содержанию в организме (0,95% или примерно 665 г на 70 кг веса) относится к макроэлементам. Это элемент – органоген, играющий исключительно важную роль в обмене веществ. В организме встречается только в виде органических и неорганических фосфатов, которые:

1) Служат структурными компонентами скелета.

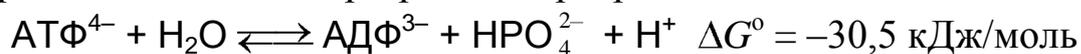
Основным минеральным компонентом костной ткани является гидроксиапатит кальция (гидроксиапатит) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Образование костной ткани можно отразить уравнением



Кроме того, в поверхностных слоях костей образуется некоторое количество более растворимого аморфного фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 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 от экзэргонических к эндэргоническим реакциям.

Аденозинтрифосфат функционирует в клетках как промежуточный продукт, обеспечивающий организм энергией, которая выделяется при гидролизе АТФ за счет разрыва макроэргической связи Р~О.



Промежуточное значение свободной энергии гидролиза позволяет служить АТФ эффективным переносчиком фосфатных групп от соединений, которые при гидролизе выделяют больше энергии, чем АТФ, к фосфорилированным соединениям, выделяющим меньше свободной энергии при гидролизе, чем АТФ. Например: фосфатная группа от соединения R₁-фосфат с более высокой, чем АТФ, энергией переносится через АДФ, что приводит к синтезу АТФ:



АТФ, в свою очередь, переносит фосфатную группу на молекулы органических соединений с меньшей энергией, чем АТФ, запасая, таким образом, в них энергию: $R_2H + АТФ \rightarrow R_2\text{-фосфат} + АДФ$.

3) Входят в состав буферных систем ($H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$).

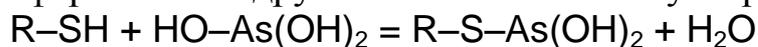
Фосфатная буферная система состоит из слабой кислоты $H_2PO_4^-$ и сопряженного основания HPO_4^{2-} : $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$

Эта система обеспечивает значительную долю буферной емкости крови, т.к. поддерживает значение рН в интервале 6,2–8,2.

По содержанию в организме ($\sim 10^{-6}$ % или 0,7 мг на 70 кг веса) мышьяк, сурьма и висмут относятся к микроэлементам.

Мышьяк накапливается в печени, почках, селезенке, легких, мозговой ткани, мышцах. Участвует в синтезе гемоглобина, процессах нуклеинового обмена, окислительно-восстановительных процессах. Кумулятивен, может скапливаться в волосах и костях на годы, что используется в судебной медицине.

Физиологическая роль сурьмы подобна мышьяку. В больших дозах эти вещества и их соединения очень токсичны. Смертельная доза для человека 0,1–0,3 г мышьяка. Механизм токсического действия соединений As(III) и Sb(III) объясняется их способностью блокировать тиоловые группы ферментов и других биологических субстратов:



В районах с избытком мышьяка в щитовидной железе накапливается не только мышьяк, но и сурьма, что приводит к угнетению функции щитовидной железы и вызывает эндемический зоб.

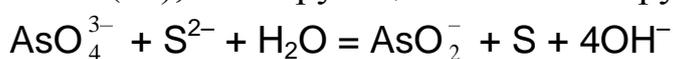
Висмут же связывается с лигандами, содержащими аминогруппы, поэтому попадание соединений висмута в организм приводит к угнетению ферментов амино- и карбоксиполипептидазы. Однако, при попадании большинства соединений Sb(III) и Bi(III) в пищеварительный тракт происходит их гидролиз с образованием плохо всасываемых малорастворимых продуктов, поэтому токсического действия не наблюдается.

Арсин и стибин в организме способствуют окислению гемоглобина в метгемоглобин:



Таким образом, эти соединения являются ядами гемолитического действия, поэтому при отравлении ими рекомендуется переливание крови.

Токсичность соединений As(V) обусловлена их способностью восстанавливаться в организме под действием сульфидов или тиолов до соединений As(III), блокирующих тиоловые группы.



Кроме того, арсенат-ионы, являясь аналогами фосфатов, легко проникают в клетки по транспортным системам фосфатов, конкурируя с ними

в процессах этерификации и окислительного фосфорилирования в митохондриях, выступая ингибиторами ферментов, обеспечивающих эти процессы.

Таким образом, азот и фосфор являются элементами, незаменимыми для всех живых организмов. Возможно, незаменимым микроэлементом является и мышьяк, что затруднительно сказать о сурьме и висмуте, биологическая роль которых изучена недостаточно.

Лекарственные препараты

Соединения	Применение
Нашатырный спирт (25%-ный р-р NH ₃)	Средство для возбуждения дыхательного центра. Антимикробное действие
Нашатырь 10%-ный аммония хлорида	Мочегонное средство при алкалозе. Повышение кислотности крови при гидролизе этой соли уменьшает алкалоз и мобилизует почки на выделение в мочу ионов натрия, с которыми одновременно выделяется соответствующее количество воды
N₂O оксид азота(I)	Применяется в качестве наркотического средства в смеси (20-25%) с кислородом. Вдыхание N ₂ O сначала оказывает возбуждающее действие (веселящий газ), а затем вызывает общую анестезию
NaNO₂ натрия нитрит	Сосудорасширяющее средство. Применяется и при отравлении цианидами (внутривенно вводится 5 мл 1%-ного раствора NaNO ₂)
N₂ азот	Инертный азот используется при туберкулезе легких (операция пневмоторакса)
Органические эфиры: нитроглицерин, нитронол, эринит	Сосудорасширяющие препараты. Улучшают коронарное кровообращение, применяют при ишемической болезни сердца и для снятия приступов стенокардии
Нитропроизводные фурфуурола: фуразолин, фурадонин, фурацилин	Антимикробные препараты
Фитин	Органический препарат фосфора, содержащий смесь кальциевых и магниевых солей. Стимулирует кроветворение, усиливает рост и развитие костной ткани
Кальция глицерофосфат	Общеукрепляющее и тонизирующее средство

As₂O₃ оксид мышьяка(V)	Некротизация мягких тканей зуба
K₃AsO₃ Фаулеров раствор мышьяка	В микродозах (0,001 г на прием) назначают при малокровии, истощении и нервозности
BiONO₃ нитрат висмута основ- ной	Дезинфицирующее, уничтожающее запахи, вя- жущее средство. Используют при желудочных и кишечных заболеваниях
NaH₂AsO₄·7H₂O гептагидрат дигидроар- сенат Na	В виде 1%-ного раствора при нервных расстрой- ствах, легких формах малокровия
Фосфэстрол (эфир фосфорной ки- слоты)	При лечении рака предстательной железы
NaH₂PO₄ натрия дигидрофосфат	Антацидное средство. Используют при отравле- нии кислотами. Входит в состав препарата «Уродан»
C₄H₄O₆NaSb антимонит натрия тар- трат	Для лечения шистозоматозов – тяжелых инфек- ционных заболеваний, распространенных в Азии и Африке
Смесь Bi₂O₃ и ксеро- форма	Наружное антисептическое, вяжущее средство в присыпках, мазях

Учебно-исследовательская лабораторная работа

Тема: Элементы VA-группы

Цели занятия: теоретически и экспериментально изучить химические свойства элементов VA-групп; научиться объяснять зависимость свойств соединений от их строения.

Опыт 1. Качественная реакция на ион аммония

Реактивы и оборудование: растворы 0,5 н. NH₄Cl, 2 н. NaOH (KOH); красная лакмусовая бумага или полоски универсального индикатора.

Порядок выполнения

В пробирку внесите 2-3 капли 0,5 н. раствора хлорида аммония и 2-3 капли 2 н. раствора щелочи. Отметьте выделение аммиака по запаху и по изменению цвета красной лакмусовой бумаги, поднесенной к отверстию пробирки. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном видах.

Вывод: Объясните, по какому механизму образуется связь между молекулами NH₃ и H₂O.

Опыт 2. Гидролиз солей аммония

Реактивы и оборудование: микрошпатель, дистиллированная вода, NH_4Cl , NH_4NO_3 , раствор лакмуса, стеклянная палочка.

Порядок выполнения

В две пробирки внесите по 4-6 капель дистиллированной воды и по 1 капле нейтрального раствора лакмуса. В 1-ю пробирку добавьте 1 микрошпатель кристаллов хлорида аммония, а во 2-ю столько же кристаллов нитрата аммония. Содержимое пробирок перемешайте стеклянной палочкой. Отметьте изменение окраски лакмуса в каждой пробирке. Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярном и ионном видах.

Вывод: Рассчитайте степень гидролиза 0,1 М раствора NH_4Cl и на основании этой величины проанализируйте, сильным или слабым электролитом является $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Опыт 3. Свойства аммиака и ионов аммония

Реактивы и оборудование: бромная вода, KMnO_4 (0,5 М), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (конц.), спиртовка.

Порядок выполнения

А) 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.

Б) Внесите в пробирку 2-3 капли 0,5 М 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: Объясните, почему NH_3 обладает восстановительными свойствами.

Опыт 4. Свойства солей азотистой кислоты

Реактивы и оборудование: растворы: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,5 М), KMnO_4 (0,5 М), H_2SO_4 (2 н.), KI (0,5 М); NaNO_2 (насыщ. 1 М), KBr (0,5 М); спиртовка.

Порядок выполнения

А) В две пробирки внесите: в 1-ю – 4-6 капель 0,5 М раствора дихромата калия, а во 2-ю – 4-6 капель 0,5 М раствора перманганата калия. В обе пробирки добавьте по 2-3 капли 2 н. раствора серной кислоты и по 4-6 капель насыщенного 1 М раствора нитрита натрия.

Пробирку с дихроматом калия слегка нагрейте. Что наблюдаете? Отметьте изменение окраски. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций.

Б) В пробирку внесите 4-6 капель насыщ. 1м раствора нитрита натрия и 2-3 капли 2 н. раствора серной кислоты, добавьте 4-6 капель 0,5 М раствора иодида калия. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакции, имея в виду выделение иода и газа (NO). Повторите опыт с 0,5 М раствором бромида калия. Идет ли в этом случае реакция?

Вывод: Объясните, какую роль играют соли азотистой кислоты в реакциях ОВР с типичными окислителями и восстановителями.

Опыт 5. Взаимодействие азотной кислоты с металлами

Реактивы и оборудование: растворы: 2 н. HNO₃, конц. HNO₃; порошок (мелкая стружка) цинка, железа; микрошпатель, спиртовка.

Порядок выполнения

А) В две пробирки внесите отдельно по 1 микрошпателю порошка (стружки) цинка и железа. Добавьте в каждую по 3-4 капли 2 н. раствора азотной кислоты. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций взаимодействия цинка и железа с разбавленной азотной кислотой, учитывая, что с цинком восстановление азотной кислоты может идти до азота, а с железом – до оксида азота(II) и образуется ион Fe³⁺. Как проверить образование иона Fe³⁺?

Б) Аналогично проведите опыт с раствором концентрированной кислоты. Отметьте, происходит ли взаимодействие железа с концентрированной азотной кислотой? Затем нагрейте пробирку. Отметьте изменения. Напишите уравнения реакций взаимодействия металлов с конц. азотной кислотой, учитывая, что образуется ион Fe³⁺.

Вывод: используя табличные величины стандартных ОВП сопряженных пар, сопоставьте окислительную способность разбавленной и концентрированной азотной кислоты.

Опыт 6. Гидролиз солей ортофосфорной кислоты

Реактивы и оборудование: растворы: 0,5 н. Na₃PO₄; 0,5 н. Na₂HPO₄, 0,5 н. NaH₂PO₄, лакмус.

Порядок выполнения

В три пробирки внесите по 5-6 капель следующих растворов: в 1-ю – 0,5 н. ортофосфата натрия, во 2-ю – 0,5 н. гидрофосфата натрия и в 3-ью – 0,5 н. дигидрофосфата натрия. Добавьте в каждую пробирку по 1-2 капли раствора лакмуса. Что наблюдаете? Как изменяется интенсивность окраски растворов? Напишите уравнения гидролиза солей ортофосфорной кислоты в молекулярном и ионном видах.

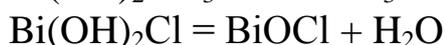
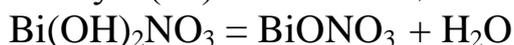
Вывод: Используя табличные величины рK_а и рK_с амфолитов HPO₄²⁻ и H₂PO₄⁻, определите, какой из процессов (гидролиз или диссоциация) преимущественно протекает.

Опыт 7. Гидролиз соли висмута(III)

Реактивы и оборудование: растворы: 0,5 М $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ или BiCl_3 ; дистиллированная вода, концентрированная HCl , универсальная индикаторная бумага.

Порядок выполнения

В пробирку внесите 5-6 капель соли висмута(III), прибавьте дистиллированную воду до появления осадка. Напишите уравнение реакции гидролиза в молекулярном и ионном видах, учитывая, что при разбавлении гидролиз идет по второй ступени, при этом образуется нитрат (хлорид) оксо-висмута(III) за счет отщепления от дигидроксосоли молекулы воды:



С помощью индикатора отметьте характер среды раствора.

Вывод: Объясните, почему при разбавлении раствора гидролиз идет по второй ступени.

Элементы VIA-группы

Физико-химические характеристики p-элементов VIA-группы

	O	S	Se	Te	Po
Строение внешнего энергетического уровня	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
Энергия ионизации, эВ	13,63	10,36	9,75	9,01	8,43
Сродство атомов к электрону, эВ	1,44	2,08	2,02	2,0	1,32
Относительная электроотрицательность (ОЭО)	3,5	2,5	2,4	2,0	2,0
Радиус атома, нм	0,074	0,103	0,116	0,143	0,167
Радиус иона Э^{-2} , нм	0,126	0,170	0,184	0,207	–
Степени окисления	-1, <u>-2</u> , +1,+2,	-2, +4, +6	-2, +4, +6	-2, +4, +6	
Температура плавления, °С	-219	115	217	450	282
Температура кипения, °С	-183	445	685	990	962
Содержание в организме человека, % (масс)	62	0,16	10^{-6}	–	–
Содержание в земной коре, %	47,2	0,047	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-1}$

Изменение свойств элементов VIA-группы и их соединений

Свойства	Характер изменений
Металлические свойства	С возрастанием атомных радиусов, уменьшением ионизационных потенциалов и ОЭО нарастает металличность. Если O, S – типичные неметаллы, то Se и Te имеют как неметаллические, так и металлические модификации. Po по своим физическим свойствам похож на свинец и висмут.
Окислительно-восстановительные свойства простых веществ	Окислительные свойства уменьшаются, восстановительные возрастают. Если $\varphi^{\circ}(\text{O}_2/2\text{O}^{2-}) = +1,23 \text{ В}$, то $\varphi^{\circ}(\text{Po}/\text{Po}^{-2}) = -1,143 \text{ В}$. S и Se не окисляются ни разбавленными кислотами, ни окислителями, ни, тем более, водой. Te окисляется водой при нагревании: $\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TeO}_2 + 2\text{H}_2$, а Po реагирует с соляной кислотой как типичный металл: $\text{Po} + 2\text{HCl} = \text{PoCl}_2 + \text{H}_2$. Подобно сере, селен и теллур окисляются концентрированной азотной кислотой до кислот: $\text{Э} + 6\text{HNO}_3(\text{к}) = \text{H}_2\text{ЭO}_4 + 6\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, а полоний образует в этих условиях солеподобные соединения: $\text{Po} + 8\text{HNO}_3 = \text{Po}(\text{NO}_3)_4 + 4\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Подобно сере, селен и теллур диспропорционируют при кипячении в растворах щелочей: $3\text{Э} + 6\text{KOH} = \text{K}_2\text{ЭO}_3 + 2\text{K}_2\text{Э} + 3\text{H}_2\text{O}$
Водородные соединения	В ряду $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{Se}-\text{H}_2\text{Te}$ по мере увеличения длины и уменьшения энергии связи Э–Н устойчивость молекул падает, кислотные и восстановительные свойства возрастают. Ядовиты.
Соединения элементов(IV) SeO_2 – оксид Se(IV) TeO_2 – оксид Te(IV) PoO_2 – оксид Po(IV) H_2SeO_3 – селенистая кислота H_2TeO_3 – теллуристая кислота. Соли: селениты, теллуриты.	В ряду соединений $\text{SO}_2-\text{SeO}_2-\text{TeO}_2-\text{PoO}_2$ кислотный характер оксидов ослабевает. SeO_2 легко растворяется в воде, образуя селенистую кислоту: $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SeO}_3$ TeO_2 – амфотерен с преобладанием кислотных свойств, в воде не растворяется, взаимодействует с растворами щелочей: $\text{TeO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. При взаимодействии с кислотами образует гидрокси- и оксосоли: $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{ClO}_4$. PoO_2 – амфотерен с преобладанием основных свойств: с щелочами взаимодействует только при сплавлении, а с кислотами – как основной оксид: $\text{PoO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Po}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

	<p>В этом ряду окислительные свойства возрастают, восстановительные – уменьшаются, что можно доказать с помощью реакции:</p> $\text{H}_2\text{ЭO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_3 = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Э}\downarrow + \text{H}_2\text{O},$ <p>где Э – Se, Te</p>
<p>Соединения элементов(VI)</p> <p>H_2SeO_4 – селеновая кислота</p> <p>H_2TeO_4 – метателлуровая кислота</p> <p>H_6TeO_6 – ортотеллуровая кислота</p>	<p>В ряду соединений H_2SO_4–H_2SeO_4–H_6TeO_6 происходит уменьшение кислотных свойств.</p> <p>Метателлуровая кислота H_2MoO_4 сильнее ортоформы H_6TeO_6.</p> <p>Устойчивость соединений элементов в степени окисления +6 уменьшается в ряду S^{+6}–Se^{+6}–Te^{+6}, поэтому селеновая и теллуровая кислоты по окислительной активности превосходят серную кислоту, в отличие от которой они окисляют HCl до хлора и растворяют металлическое золото:</p> $\text{H}_2\text{SeO}_4 + 2\text{HCl} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{Au} + 6\text{H}_2\text{SeO}_4 = \text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3 + 3\text{SeO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

Кислород

Физические свойства	Бесцветный газ, жидкий O_2 – светло-голубого цвета, $t_{\text{кип}} = -182,9^\circ\text{C}$.		Твердый O_2 – кристаллы синего цвета, $t_{\text{плавл.}} = -218,8^\circ\text{C}$.	
Растворимость в воде	Низкая: в 100 объемах воды при 20°C растворяется 3 объема O_2 .			
Молекулярная формула	$\text{KK}(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi^* 2p_x)^1(\pi^* 2p_y)^1$ порядок связи = 2, парамагнитен, содержит неспаренные электроны			
Возможные степени окисления	-2	-1	+2	+4
	H_2O , HNO_3 , H_2SO_4 , KOH и т.п. (большинство соединений)	H_2O_2 , Na_2O_2 , BaO_2 перекисные соединения	OF_2 фторид кислорода	$\text{O}^{+4}\text{O}_2(\text{O}_3)$ озон
Валентности	II – в подавляющем большинстве соединений		III $\text{CO}(\text{C}\leftarrow\text{O}); \text{H}_3\text{O}^+ (\text{H}-^+\text{O}-\text{H})$ ↓ H	

Химические свойства кислорода

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
He, Ne, Ar	Не образует соединений с этими элементами	
Галогены, благородные металлы, благородные газы	Непосредственно с этими веществами не реагирует, но соединения существуют	Примеры соединений: Cl ₂ O ₇ , XeO ₃ , XeO ₄ , Ag ₂ O, Au ₂ O, Au ₂ O ₃
Щелочные, щелочноземельные металлы	$\text{Li} + \text{O}_2 = \text{Li}_2\text{O}$ $2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$ $\text{K} + \text{O}_2 = \text{KO}_2$ $\text{Ca} + \text{O}_2 = \text{CaO}_2$	Реакции протекают при обычных условиях, поэтому происходит разрушение этих металлов на воздухе
Металлы с переменной степенью окисления	$\text{Fe} + \text{O}_2 \begin{cases} \longrightarrow \text{FeO} \\ \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \\ \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \end{cases}$ $\text{Cr} + \text{O}_2 \begin{cases} \longrightarrow \text{CrO} \\ \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \end{cases}$	В зависимости от количества O ₂ образуется смесь оксидов
Неметаллы	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{3000^\circ\text{C}} 2\text{NO}$ $\text{C} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{CO}_2$ $\text{P} + \text{O}_2 \begin{cases} \longrightarrow \text{P}_2\text{O}_3 \\ \longrightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \end{cases}$ $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$	Некоторые неметаллы в зависимости от количества кислорода могут образовывать высшие и промежуточные оксиды
Сложные вещества	$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[t, \text{Pt}]{} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{PH}_3 + 4\text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$ $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + 7,5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	В зависимости от условий окисление может протекать до различных степеней окисления элементов восстановителей
Оксиды и гидроксиды элементов в низших степенях окисления	$\text{FeO} + \text{O}_2 \begin{cases} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \\ \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \end{cases}$ $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ $2\text{CO} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} 2\text{CO}_2$	В избытке кислорода окисление может происходить до более высоких степеней окисления эле-

	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow[t, \text{V}_2\text{O}_5]{} 2\text{SO}_3$	ментов восстановителей
--	--	------------------------

Получение кислорода

Способы получения	Химизм процессов	Примечание
Получение в природе	$m\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} m\text{O}_2 + \text{C}_m(\text{H}_2\text{O})_n$	Фотосинтез
Регенерация воздуха	$2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$	Получение кислорода в герметически замкнутых помещениях (подводных лодках, космических аппаратах)
Промышленные способы	Фракционная перегонка жидкого воздуха	$t_{\text{кип}}(\text{O}_2) = -183^\circ\text{C}$
	Электролиз воды $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{э}} 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	Электролитом служит 30%-ный раствор КОН, катодом – Fe, анодом – Al
Лабораторные способы	$2\text{HgO} \xrightarrow{t} 2\text{Hg} + \text{O}_2$ $2\text{KClO}_3 \xrightarrow[t, \text{MnO}_2]{} 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ $2\text{KMnO}_4 \xrightarrow{t} \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$ $2\text{KNO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$	Термический распад оксидов, пероксидов, солей

Соединения кислорода

Название	Характеристика соединений
Оксиды (O^{2-})	<p>Оксиды неметаллов имеют ковалентный характер связи, поэтому в основном это газы, легколетучие жидкости или легкоплавкие твердые вещества. В большинстве случаев это кислотные оксиды. Некоторые оксиды индифферентны к воде (CO, NO, N_2O и др.)</p> <p>Основные оксиды щелочных и щелочноземельных металлов имеют преимущественно ионный характер связи. С ростом степени окисления металлического элемента возрастает ковалентный вклад в химическую связь, увеличивается кислотный характер оксидов.</p>
Пероксиды	$\text{O}_2 + 2e \rightarrow \text{O}_2^{2-} \quad \Delta H^\circ = 160 \text{ кДж/моль}$, процесс эндотерми-

(O_2^{2-})	чен, поэтому энергетически невыгоден. Порядок связи равен 1, энергия диссоциации и устойчивость уменьшаются.
Надоксид или супероксид (O_2^-)	$O_2 + e \rightarrow O_2^- \quad \Delta H^\circ = -48,1$ кДж/моль, процесс экзотермичен, поэтому энергетически выгоден. Порядок связи равен 1,5. Супероксиды образуют на воздухе элементы подгруппы калия: $K + O_2 = KO_2$. Сильные окислители, бурно реагируют с водой: $4KO_2 + 2H_2O = 4KOH + 3O_2$
Озониды (O_3^-)	$O_3 + e \rightarrow O_3^- \quad \Delta H^\circ = -188,3$ кДж/моль, процесс экзотермичен, энергетически выгоден, поэтому образование озонидов происходит самопроизвольно

Пероксид водорода

H_2O_2 – вязкая сиропообразная жидкость, $t_{пл} = -0,43^\circ C$; $t_{кип} = 150^\circ C$.

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 $H_2O_2 \cdot 2H_2O$
Промежуточная степень окисления атома «О», равная –1	Окислительно-восстановительная двойственность: $H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O \quad E = 1,77$ В $O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2 \quad E = 0,68$ В Окислительные свойства сильнее восстановительных
Большие полярность и электрический момент диполя вследствие нелинейности молекулы: две связи ОН 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: $H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO_2^- \quad pK = 11,65$. Ионизация по второй ступени практически не протекает
Наличие неподеленных электронных пар на атоме кислорода	H_2O_2 может за счет донорно-акцепторного взаимодействия выступать в качестве нейтральных лигандов, например, $[Fe(H_2O)_5(H_2O_2)]^{3+}$ и образовывать аналогичные кристаллогидратам пероксигидраты: $K_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$,

Химические свойства пероксидов

Реагенты, условия проведения реакций	Химизм процессов	Примечание
Восстановители	$2\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{KOH} + 8\text{H}_2\text{O}$ $4\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI} = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $4\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbS} = \text{PbSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ $4\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} = 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	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
Окислители	$5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{O}_2 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ $3\text{H}_2\text{O}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{O}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ $3\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KClO}_3 = 3\text{O}_2 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ $3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{AuCl}_3 = 3\text{O}_2 + 2\text{Au} + 6\text{HCl}$	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
Освещение, нагревание, наличие катализаторов (MnO_2 , ионы d-элементов Cu^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2})	$2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	Разложение идет по типу диспропорционирования. Растворы H_2O_2 хранят обычно в темной посуде и на холоде

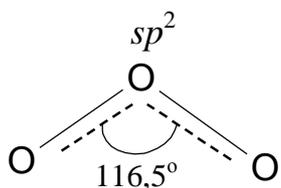
Гидроксиды	$2\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Li}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{MgO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Пероксиды металлов получают при действии концентрированных растворов H_2O_2 на гидроксиды
------------	---	---

Получение H_2O_2

Химизм процесса	Примечание
$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{t, \text{кат}} \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	Каталитическое окисление пропанола-2. Ценный побочный продукт – ацетон
$2\text{SO}_4^{2-} - 2e \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	Слабое нагревание раствора надсерной кислоты, образовавшейся при электролизе серной кислоты, приводит к выделению H_2O_2
$\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	Используется в основном в лаборатории

Озон

O_3 (O^{+4}O_2) – газ синего цвета с резким раздражающим запахом, токсичен.



Озон сильно эндотермичен ($\Delta H = +142,3$ кДж/моль), поэтому очень реакционноспособен. По окислительным свойствам уступает только фтору. Непосредственно не реагирует только с галогенами, благородными газами, платиной и золотом.

Химические свойства озона

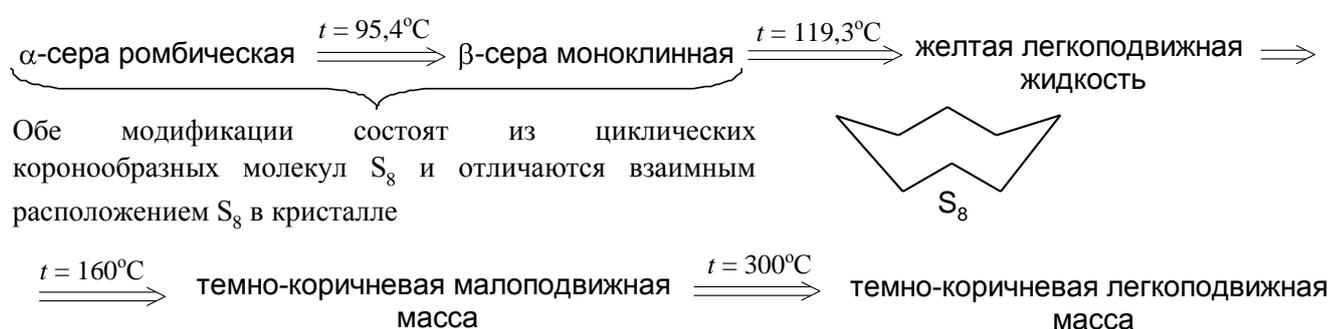
Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Металлы	$8\text{Ag} + 2\text{O}_3 = 4\text{Ag}_2\text{O} + \text{O}_2$ $\text{Hg} + \text{O}_3 = \text{HgO} + \text{O}_2$	В отличие от O_2 озон при нормальных условиях окисляет малоактивные металлы
Соли	$\text{PbS} + 4\text{O}_3 = \text{PbSO}_4 + 4\text{O}_2$ $2\text{KI} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{I}_2 + 2\text{KOH} + \text{O}_2$	Взаимодействие с KI – качественная реакция на O_3 : смоченная крахмальным клейстером бумага синет в атмосфере озона

Получение озона

- 1) В естественных условиях озон образуется из атмосферного кислорода при грозовых разрядах, а на высоте 10–30 км – под действием ультрафиолетовых лучей. Озон задерживает ультрафиолетовое излучение Солнца и поглощает инфракрасное излучение Земли, препятствуя её охлаждению.
- 2) В технике O_3 получают в озонаторах действием тихого электрического разряда на кислород $3O_2 \rightarrow 2O_3$. Выход составляет 10%.

Сера

Аллотропные модификации



Эти изменения обусловлены тем, что разорвавшиеся кольца S_8 превращаются в цепочечные структуры, смыкающиеся кольцевыми атомами серы, причем нагревание приводит к постепенному уменьшению длины цепей.

Особенности строения серы

Появление вакантного $3d$ -подуровня приводит к:

а) увеличению валентных возможностей и положительных степеней окисления серы за счет ее перехода в возбужденное состояние:

Электронная формула	Валентность	Примеры
$3s^2 3p^4$	II	H_2S, SO
$3s^2 3p^3 3d^1$	IV	$SO_2, H_2SO_3, SOCl_2, SF_4$
$3s^1 3p^3 3d^2$	VI	$SF_6, SO_3, SO_2Cl_2, H_2SO_4,$

б) увеличению числа типов гибридизации – $sp^3, sp^3 d^2$;

в) дополнительному π -взаимодействию, упрочнению связи между атомами серы и образованию гомоцепных производных (S_8 , полисульфаны, полисульфиды).

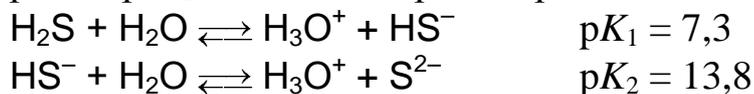
Химические свойства серы

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Восстановители	$\text{Zn} + \text{S} \xrightarrow{t} \text{ZnS}$ $\text{H}_2 + \text{S} \xrightarrow{t} \text{H}_2\text{S}$ $\text{Fe} + \text{S} \xrightarrow{t} \text{FeS}$ $\text{Hg} + \text{S} \xrightarrow{t} \text{HgS}$ $\text{C} + 2\text{S} \xrightarrow{t} \text{CS}_2$	Сера более слабый окислитель, чем O_2 . Но при нагревании многие металлы реагирует с серой быстрее, чем с кислородом, т.к. прочность связи в S_8 меньше, чем в O_2
Окислители	$\text{S} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{SO}_2$ $\text{S} + 2\text{Cl}_2 \xrightarrow{t} \text{SCl}_4$ $\text{S} + 3\text{F}_2 = \text{SF}_6$ $\text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = 3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{S} + 6\text{HNO}_3(\text{к}) = \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Сера хорошо окисляется кислородом, галогенами и кислотами-окислителями
Щелочь	$3\text{S} + 6\text{NaOH} \xrightarrow{t} 2\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	Реакция диспропорционирования

Получение серы: выплавление самородной серы горячей водой под давлением ($t_{\text{пл}} = 119^\circ\text{C}$).

Соединения со степенью окисления серы –2

Сероводород H_2S – бесцветный газ с запахом гниющего белка, токсичен. Молекула имеет угловую форму ($\angle = 92^\circ$), степень гибридизации и полярность намного ниже, чем у воды, поэтому водородные связи в сероводороде практически отсутствуют в любом агрегатном состоянии. Водный раствор H_2S – слабая сероводородная кислота:

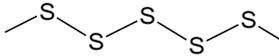


Химические свойства сероводорода

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Окислители	$2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$ $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2(\text{нед.}) = 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ $5\text{H}_2\text{S} + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{S} + 8\text{H}_2\text{O}$	За счет атома S^{2-} , находящегося в низшей степени окисления, H_2S проявляет сильные восстановительные свойства

Кислоты – не окислители	$\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ $\text{ZnS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$ $\text{MnS} + 2\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$	Некоторые нерастворимые в воде сульфиды растворяются в растворах кислот, не являющихся окислителями
Кислоты окислители	$\text{CuS} + 10\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ag}_2\text{S} + 4\text{HNO}_3 = \text{S} + 2\text{NO}_2 + 2\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	Сульфиды, имеющие очень низкое значение K_s , не растворяются в кислотах – неокислителях, но растворяются в «царской водке» или в азотной кислоте при нагревании
Кислород	$2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$ $4\text{FeS} + 7\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$	Сульфиды легко окисляются

Полисульфиды. Полисульфаны

Получение полисульфидов	$\text{Na}_2\text{S} + (n-1)\text{S} = \text{Na}_2\text{S}_n$, где $n = 2 \div 9$
Получение полисульфатов	$\text{Na}_2\text{S}_n + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}_n$ H_2S_n – тяжелая маслянистая жидкость
Строение полисульфанов и полисульфидов	 <p>Зигзагообразные цепи из атомов серы, находящихся в sp^3-гибридизации. Цепи замыкаются либо атомами водорода (полисульфаны), либо атомами щелочных металлов (полисульфиды)</p>
Строение дисульфана (персульфида)	H_2S_2 – аналог H_2O_2

Химические свойства полисульфидов, полисульфана

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Восстановители	$\text{Na}_2\text{S}_2 + \text{SnS} = \text{SnS}_2 + \text{Na}_2\text{S}$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2 + \text{GeS} = (\text{NH}_4)_2\text{GeS}_3$	Полисульфиды устойчивее полисульфанов. Окислительные свойства персульфидов слабее, чем у H_2O_2

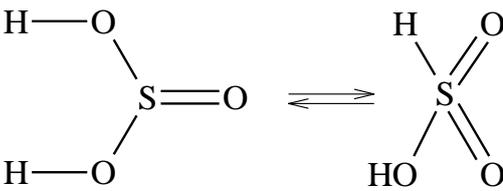
Окислители	$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$	FeS_2 – пирит или персульфид железа(II)
Нагревание	$\text{Na}_2\text{S}_2 = \text{Na}_2\text{S} + \text{S}$	Диспропорционирование
Основания	$2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S}_x = \text{Na}_2\text{S}_x + 2\text{H}_2\text{O}$	Водные растворы полисульфатов – кислоты, причем сила кислот растет с увеличением числа атомов серы в полисульфид-анионе

Получение сероводорода и сульфидов

Химизм процесса	Примечание
$\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$	Реакцию проводят в аппарате Киппа. Полученный H_2S содержит примеси AsH_3 , SiH_4 и др., т.к. FeS – технический препарат
$\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$	Гидролизом Al_2S_3 получают небольшие количества чистого сероводорода
$\text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{S} = \text{MnS} \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{S} = \text{ZnS} + 2\text{KNO}_3$	По обменным реакциям с солями получают те сульфиды, которые растворимы в кислотах-неокислителях
$\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{HgS} + 2\text{HCl}$	Таким образом получают сульфиды с низким значением K_s , нерастворимые в кислотах - неокислителях
$\text{BaSO}_4 + 4\text{C} \xrightarrow{t} \text{BaS} + 4\text{CO}$	Восстановлением сульфатов коксом можно получить сульфиды активных металлов

Соединения со степенью окисления серы (+ 4)

Название	Характеристика
SO_2 – оксид серы(IV)	Бесцветный газ с удушливым запахом, легко превращающийся в жидкость. $t_{\text{пл}} = -75^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -10^\circ\text{C}$. ЯДОВИТ

<p>H₂SO₃ – сернистая кислота</p>	 <p>H₂SO₃ – кислота средней силы (pK₁ = 1,7; pK₂ = 7,3), в свободном состоянии не выделена. Соли – сульфиты и гидросульфиты.</p>
<p>SOCl₂ – тионил-хлорид</p>	<p>Бесцветная жидкость с резким запахом, преимущественно проявляет восстановительные свойства, бурно реагирует с водой: SOCl₂ + 2H₂O = 2HCl + H₂SO₃. Получение: SO₂ + PCl₅ = POCl₃ + SOCl₂</p>

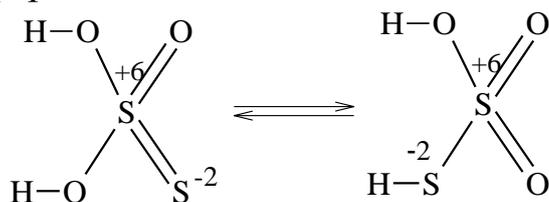
Химические свойства оксида серы (IV), сернистой кислоты, сульфитов

Реагенты, условия проведения	Химизм процессов	Примечание
H ₂ O	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	SO ₂ хорошо растворим в воде, но лишь небольшая часть взаимодействует с H ₂ O. Равновесие сильно смещено влево
Основания	$\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_3$ $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHSO}_3 + \text{CO}_2$	Растворимы только сульфиты и гидросульфиты щелочных металлов. Сернистая кислота сильнее угольной
Кислоты	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Таким образом получают небольшие количества SO ₂ в лаборатории

Окислители	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{t, \text{V}_2\text{O}_5} 2\text{SO}_3$ $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 = \text{SO}_3 + \text{NO}$ $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{SO}_2\text{Cl}_2$ <p style="text-align: center;">хлористый сульфурил</p> $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr}$ $\text{SO}_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}_2$ $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$ $5\text{SO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr}$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $5\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4$	<p>В силу нестабильности степени окисления +4 соединения серы проявляют сильные восстановительные свойства. Обесцвечивание Br_2 и KMnO_4 – качественные реакции на соединения серы (IV).</p>
Восстановители	$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 3\text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 3\text{CO}$ $\text{Zn} + \text{SO}_2 = \text{ZnS}_2\text{O}_4$ <p style="text-align: center;">дителионит Zn</p> $2\text{NaHSO}_3 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">дителионит Na</p>	<p>Окислительные свойства соединения серы (IV) проявляют только с сильными восстановителями. Дителиониты – соли дителионистой кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, являющейся сильным восстановителем</p>
Нагревание	$4\text{Na}_2\text{SO}_3 \xrightarrow{t = 600^\circ\text{C}} \text{Na}_2\text{S} + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$	Диспропорционирование
S – сера	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} \xrightarrow{t} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	<p>При кипячении растворов сульфитов с тонкоизмельченной серой получают тиосульфаты</p>

Тиосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Существует в двух формах



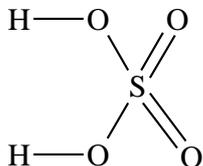
Один из атомов серы эквивалентен атому кислорода, поэтому считают, что его степень окисления равна -2 , а степень окисления центрального атома серы $+6$. Таким образом, тиосульфат-ион проявляет окислительно-восстановительную двойственность.

Химические свойства тиосульфатов

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Кислота	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + [\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ $\begin{array}{c} / \quad \downarrow \quad \backslash \\ \text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \end{array}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} = [\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3] + 2\text{NaCl}$ $\begin{array}{c} \downarrow \\ \text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \end{array}$	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 SO_2 обладают противопаразитарным действием
Соли металлов	$\text{AgBr} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaBr}$ $\text{Pb}^{+2} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{PbS}_2\text{O}_3$ $\text{Hg}^{+2} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{HgS}_2\text{O}_3$	С катионами металлов – токсикантов: $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ образует прочные комплексы, поэтому используется при отравлении свинцом, ртутью, а также для обработки кино- и фотопленок. С ионами Pb^{+2} , Hg^{+2} он может образовывать не только комплексы, но и малорастворимые нетоксичные осадки

Восстано- вители	$\text{KCN} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KNCS}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ оказывает антитоксическое действие, т.к. окисляет цианид-ион в менее ядовитый тиоцианат-ион
Окислите- ли	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{HCl} + 2\text{NaCl}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – сильный восстановитель. Если $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ взят в избытке, то образовавшиеся H_2SO_4 и HCl могут реагировать с ним с образованием S и SO_2 .
	$2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ тетратионат натрия – соль тетратионовой кислоты	Эта реакция протекает строго количественно и лежит в основе иодометрии: к анализируемому веществу добавляют избыток раствора KI и выделившийся при действии окислителя I_2 оттитровывают раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала

Соединения со степенью окисления серы (+6)

Название	Характеристика
SO₃ оксид серы(VI)	Летучая жидкость, $t_{\text{кип}} = 44,8^\circ\text{C}$. В парообразном состоянии SO_3 имеет молекулярное строение, тип гибридизации АО серы – sp^2
SF₆ гексафторид серы (VI)	Бесцветный газ, $t_{\text{кип}} = -64^\circ\text{C}$. неполярная молекула SF_6 высокосимметрична, имеет форму октаэдра с атомом серы в центре. SF_6 химически очень устойчив: он не реагирует с водой, щелочами, кислотами, водородом, металлами.
SO₂Cl₂ хлористый сульфурил (сульфурил-хлорид)	Бесцветная ядовитая жидкость с удушающим запахом, $t_{\text{кип}} = 69,3^\circ\text{C}$. Полностью гидролизуется $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$
H₂SO₄ серная кислота	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="text-align: center; margin-right: 20px;">  </div> <div> <p>Вязкая маслянистая жидкость без запаха и цвета.</p> <p>Межмолекулярная водородная связь, $t_{\text{кип}} = 340^\circ\text{C}$. Собственная ионизация</p> </div> </div>

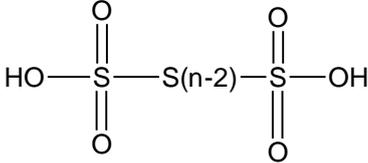
	<p>незначительная, поэтому почти не проводит электрический ток. В водных растворах сильная двухосновная кислота ($K_1 = 1 \cdot 10^3$; $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$). Гидратация H_2SO_4 сопровождается выделением большого количества тепла за счет образования гидратов, наиболее прочный из которых $H_2SO_4 \cdot H_2O$.</p>
--	---

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
H_2O	$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$	Реакция идет легко, очень экзотермична
Оксиды, основания	$SO_3 + CaO = CaSO_4$ $SO_3 + 2NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$ $SO_3 + NaOH = NaHSO_4$	Как типичный кислотный оксид SO_3 взаимодействует с основными и амфотерными оксидами, основаниями
Восстановители	$SO_3 + H_2S = SO_2 + H_2O$ $5SO_3 + 2P = 5SO_2 + P_2O_5$ $2H_2SO_4(\text{конц.}) + S = 3SO_2 + 2H_2O$ $2H_2SO_4(\text{конц.}) + C = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$ $2H_2SO_4(\text{конц.}) + Cu = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ $4H_2SO_4(\text{конц.}) + 3Zn = 3ZnSO_4 + S + 4H_2O$ $5H_2SO_4(\text{конц.}) + 8Na = 4Na_2SO_4 + H_2S + 4H_2O$ $H_2SO_4(\text{разб.}) + Zn = ZnSO_4 + H_2$ $H_2SO_4(\text{разб.}) + Fe = FeSO_4 + H_2$	<p>SO_3 – сильный окислитель. Концентрированная H_2SO_4 является окислителем за счет SO_4^{2-}. Неметаллы она окисляет до высшей степени окисления, восстанавливаясь при этом до SO_2. Степень восстановления H_2SO_4 (конц.) металлами зависит от их активности: неактивные металлы восстанавливают SO_4^{2-} до SO_2, а активные – до H_2S. На холоду H_2SO_4 (конц.) пассивирует Fe, Al, Cr, Co, Ni.</p> <p>Разбавленная H_2SO_4 – окислитель за счет ионов водорода, поэтому взаимодействует с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, кроме свинца.</p>

Органиче-ские со-единения	$C_n(H_2O)_m + H_2SO_4 = nC + H_2SO_4 \cdot mH_2O$ $C_2H_5OH \xrightarrow[t=170^\circ C]{H_2SO_4(\text{конц.})} C_2H_4 + H_2O$ $2C_2H_5OH \xrightarrow[t=140^\circ C]{H_2SO_4(\text{конц.})} C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$ $HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4(\text{конц.}), t} CO + H_2O$	Концентрированная H_2SO_4 – сильный водоотнимающий реагент, поэтому она используется также для осушения не взаимодействующих с ней газов
Оксиды, основания, соли	$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$ $2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$ $BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$	Образование белого, нерастворимого ни в кислотах, ни в щелочах осадка $BaSO_4$ – качественная реакция на SO_4^{2-} -анион
SO_3, H_2SO_4	$nSO_3 + H_2SO_4(\text{конц.}) = H_2SO_4 \cdot nSO_3$	При растворении SO_3 в $H_2SO_4(\text{конц.})$ образуется смесь полисерных кислот, называемая олеумом

Серосодержащие кислоты

Название	Характеристика
Полисерные кислоты	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{S}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \quad \quad \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ <p>$H_2S_3O_{10}$ – трисерная кислота</p> $\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{S}-\text{O}-\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ <p>$H_2S_2O_7$ – дисерная (пиросерная) кислота</p> <p>Полисерные кислоты образуются за счет соединения тетраэдрических структурных единиц $[SO_4^{2-}]$ через атом «О». Входят в состав олеума – густой маслянистой, дымящей на воздухе жидкости. Под действием воды связи S–O–S разрываются и полисерные кислоты превращаются в серную</p>
Пероксодисерная кислота $H_2S_2O_8$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$

	<p>Тетраэдрические структурные единицы соединены через пероксидную группировку.</p> <p>Бесцветное кристаллическое вещество, сильнейший окислитель $\varphi^{\circ}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-} / \text{SO}_4^{2-}) = 2 \text{ В}$: окисляет ионы многих металлов до высших степеней окисления, например:</p> $2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 5(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{HMnO}_4 + 5(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{HNO}_3$ $2\text{CrCl}_3 + 3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 16\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ <p>$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ гидролизуется с образованием H_2O_2:</p> $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$
<p>Политионовые кислоты $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ ($n > 2$)</p>	<div style="text-align: center;">  </div> <p>Тетраэдрические структурные единицы соединены через атомы серы. При пропускании сероводорода в разбавленный раствор SO_2 в воде образуется жидкость Вакенродера, в состав которой входят коллоидная сера и политионовые кислоты. Эти кислоты довольно сильные, но в свободном состоянии не выделены. Значительно более стабильны политионаты.</p>

Получение серной кислоты

Химизм процесса	Характеристика
$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$	Обжиг пирита
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{t, \text{V}_2\text{O}_5} 2\text{SO}_3$	Газовая смесь SO_2 с O_2 в специальных аппаратах вступает в контакт с твердым катализатором V_2O_5 , поэтому способ производства H_2SO_4 называют контактным
$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$	Реакция протекает бурно с образованием мельчайших капелек трудноуловимого сернокислотного тумана, поэтому при производстве серной кислоты SO_3 растворяют в 98,3%-ном растворе H_2SO_4 , получая при этом олеум

Биологическая роль элементов VIA-группы и их соединений

По содержанию в организме человека (62% или ~43,4 кг на 70 кг веса) кислород относится к макроэлементам. Это важнейший органоген. Главная химическая функция кислорода в организме – окисление веществ.

Окисление веществ	⇒	Аэробное, в котором основным окислителем является молекулярный кислород, поступающий в процессе дыхания, а восстановителями - поступающие с пищей органические соединения
	⇒	Анаэробное, в котором окислителями и восстановителями являются органические вещества
	⇒	Свободное, при котором выделяющаяся энергия переходит в тепловую и рассеивается
	⇒	Сопряженное, при котором выделяющаяся энергия используется для протекания эндэргонических реакций
	⇒	Ферментативное, протекающее по гетероциклическому механизму, когда окислителем является электрофил, а восстановителем - нуклеофил
	⇒	Радикальное, протекающее по гомолитическому механизму, когда реагирующими частицами являются радикалы

Главным источником радикалов в организме является молекулярный кислород, а также вода при радиационном воздействии. В клетках должна происходить полная утилизация кислорода: $O_2 + 4e + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$.

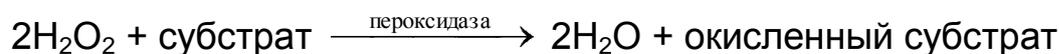
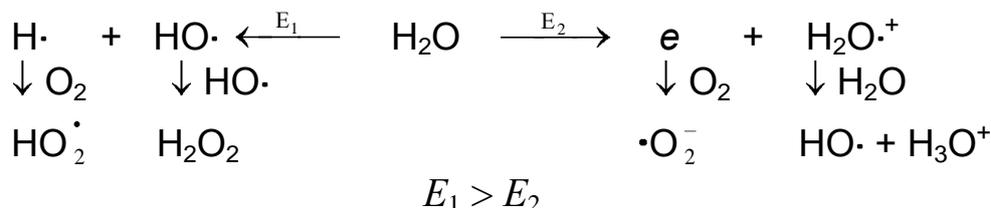
При неполном восстановлении кислорода образуются его активные токсичные формы.

Название формы	Химизм процесса образования	Примечание
$\cdot O_2^-$ супероксидный анион-радикал	$\cdot O_2 + \bar{e} \rightarrow \cdot O_2^-$ $[Prot \cdot Fe^{2+}] + O_2 \rightarrow$ $[Prot \cdot Fe^{+3}] + \cdot O_2^-$	Молекула O_2 – бирадикал, т.к. содержит два неспаренных электрона на разрыхляющих орбиталях, поэтому присоединяя \bar{e} молекула превращается в анион с одним неспаренным электроном. В организме этот \bar{e} O_2 получает при взаимодействии с металлопротеинами

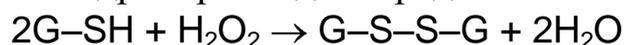
		(гемоглобин, цитохромы), содержащими катионы металлов в низших степенях окисления
HO ₂ [•] гидропероксидный радикал	•O ₂ [•] + e ⁻ + H ⁺ → HO ₂ [•] [Prot·Fe ²⁺]+O ₂ +H ⁺ → [Prot·Fe ³⁺] + HO ₂ [•]	Супероксидный анион-радикал •O ₂ ⁻ , взаимодействуя с протоном, образует гидропероксидный радикал, не имеющий заряда
H ₂ O ₂ пероксид водорода	•O ₂ [•] + 2e ⁻ + 2H ⁺ → H ₂ O ₂ [Prot·Fe ²⁺]+O ₂ +2H ⁺ → [Prot·Fe ³⁺] + H ₂ O ₂	В H ₂ O ₂ все электроны спарены
HO• гидроксидный радикал	O ₂ + 3e ⁻ + 3H ⁺ → HO• + H ₂ O	Окисляющая способность из всех перечисленных активных форм кислорода максимальна
O ₂ ['] синглетный кислород	•O ₂ [•] + 2e ⁻ → O ₂ [']	Под действием света молекулярный •O ₂ [•] переходит в синглетный O ₂ ['] , в котором все электроны спарены. Он более сильный окислитель, чем молекулярный O ₂ , но менее устойчив (период полураспада – 45 мин.)

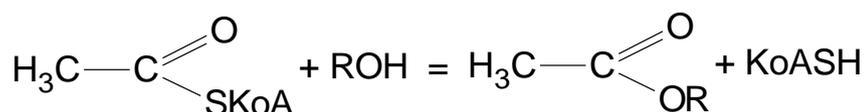
Окислительная способность активных форм кислорода возрастает в следующем ряду: O₂ < O₂['] < •O₂⁻ < HO₂[•] < H₂O₂ < HO•.

При радиоактивном воздействии вода организма подвергается радиолизу, образуя в зависимости от энергии облучения различные радикальные частицы:



Глутатионпероксидаза катализирует взаимодействие пероксида водорода и гидропероксидных радикалов с глутатионом (G-SH)





Благодаря KoASH в организме синтезируются жирные кислоты, стероиды, белки.

Эндогенная серная кислота, образующаяся в организме при окислении серосодержащих аминокислот, обезвреживает в кишечнике ядовитые соединения (фенол, крезол, индол и др.), связывает многие лекарственные препараты и их метаболиты, образуя относительно безвредные вещества (конъюгаты), выводимые из организма с мочой.

Сероводород H_2S – это сильный нейротоксичный яд, т.к. связывая атомы меди в цитохромоксидазе блокирует перенос электронов с этого фермента дыхательной цепи на кислород. При содержании в воздухе $6 \cdot 10^{-3}$ мг/л сероводорода возникают головная боль, боль в глазах, а при содержании 1 мг/л – судороги, потеря сознания и паралич дыхания.

При сжигании угля, нефтяного мазута выделяется SO_2 , который далее образует сернистую и серную кислоты:



Наличие в атмосфере кислотных продуктов, высокая влажность воздуха, инверсия температуры в приземном слое и отсутствие ветра приводят к образованию токсического смога, который чаще всего образуется зимой. Так, например, при концентрации SO_2 в воздухе $0,5 \text{ мг/м}^3$ заболеваемость бронхитом у населения составляет 6%, а при 5 мг/м^3 – 100%.

Селен по содержанию в организме (10^{-5} – $10^{-7}\%$ или $\sim 0,07$ –7 мг) относится к микроэлементам. В организме селен концентрируется в печени и почках, при больших дозах накапливается в первую очередь в ногтях и волосах, основу которых составляет серосодержащие аминокислоты, т.к. селен может замещать серу в этих соединениях вследствие близости их свойств.

Эти селенсодержащие кислоты могут входить в состав активных центров некоторых ферментов: формиатдегидрогеназы, глутатионпероксидазы и глутатионредуктазы.

Селен предохраняет организм от токсического действия ртути и кадмия, т.к. способствует связыванию этих металлов с другими активными центрами, на которые их токсическое действие не влияет.

Известна взаимосвязь между низкой смертностью от рака и высоким содержанием селена в пище. Но в больших дозах соединения селена токсичны, т.к. их распад в организме приводит к образованию высокотоксичного диметилселена $\text{CH}_3\text{-Se-CH}_3$.

Теллур обнаружен в живых организмах, но его количественное содержание и биологическая роль не установлены. Известно, что введение в

организм в избытке теллура ведет, как и в случае селена, к замещению серы в тиоловых группах и, как следствие, к ингибированию ферментов.

Данные о влиянии полония на живые организмы отсутствуют.

Таким образом, жизненно необходимыми являются макроэлементы кислород и сера. Физиологически активным является и селен.

Вследствие близости физико-химических характеристик их атомов сера, селен и теллур могут замещать друг друга в соединениях. При этом наблюдаются как случаи синергизма, так и антагонизма этих элементов.

Лекарственные препараты

Название	Применение
H₂O₂ водород пероксид	Используется как наружное бактерицидное средство. Действует как окислитель, причем образующиеся при этом вещества O ₂ и H ₂ O безвредны. Выделяющийся O ₂ оказывает противомикробное, дезодорирующее и депигментирующее действие, а также образует пену, очищающую раны за счет перевода частиц во взвешенное состояние. Фармакопейные препараты содержат 3% H ₂ O ₂ . 30%-ный препарат (пергидроль) используют для лечения красного плоского лишая и юношеских бородавок. Гидроперит содержит комплекс мочевины с пероксидом водорода: CO(NH ₂) ₂ ·H ₂ O ₂
O₂ кислород	O ₂ применяют для вдыхания при гипоксии, заболеваниях дыхательных путей и сердечно-сосудистой системы, отравлениях CO, HCN, нарушении функции дыхания. Применение кислорода под повышенным давлением (гипербарическая оксигенация) используется для улучшения кислородного насыщения тканей, защищает головной мозг от гипоксии. Для улучшения обменных процессов при лечении сердечно-сосудистых заболеваний в желудок вводят кислородную пену в виде кислородного коктейля.
S сера	Очищенная мелкодисперсная сера применяется наружно в 15-20%-ных мазях и присыпках при лечении псориаза, себореи, чесотки. Она взаимодействует с органическими веществами, образуя сульфиды и пентатионовую кислоту, которые оказывают противомикробное и противопаразитарное действие.

<p>Na₂S₂O₃ натрия тиосульфат</p>	<p>При подкислении водных растворов тиосульфата образуются сера и оксид серы(IV) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{SO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ Эта реакция лежит в основе метода лечения чесотки по Демьяновичу: сначала в кожу втирается раствор Na₂S₂O₃, а затем раствор HCl. Образующиеся при этом продукты реакции (SO₂ и S) оказывают противопаразитарное действие. Na₂S₂O₃ используется при отравлении цианидами, т.к. окисляет цианид-анион в значительно менее ядовитый тиоцианат-анион: $\text{KCN} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KNCS}$ 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: $\text{Hg}^{2+} + 4\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow [\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]^{6-}$ $\text{Pb}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{PbS} \downarrow + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$</p>
<p>H₂SO₄ серная кислота</p>	<p>Концентрированная серная кислота оказывает прижигающее действие путем дегидратации поверхностных элементов с образованием плотного струпа (коагуляционный некроз)</p>
<p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{SH} \quad \text{SH} \quad \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$ Унитол $\begin{array}{c} \text{HOOC} - \text{CH} - \text{SH} \\ \\ \text{HOOC} - \text{CH} - \text{SH} \end{array}$ Сукцимер $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^- \\ \\ (\text{H}_3\text{C})_2 - \text{C} - \text{SH} \end{array}$ </p>	<p>Указанные препараты называют антидотами. Они используются при отравлениях мышьяком, ртутью, кадмием, свинцом, хромом, кобальтом и некоторыми радиоактивными элементами, т.к. являясь мягкими основаниями, связывают мягкие кислоты – ионы токсичных металлов, согласно принципу ЖМКО, в прочные комплексные соединения, которые затем выводятся с мочой из организма, например:</p> $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{SH} \\ \\ \text{HC} - \text{SH} \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{SO}_3\text{Na} \end{array} + \text{Hg}^{2+} \begin{array}{c} \text{HS} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{HS} - \text{CH} \\ \\ \text{SO}_3\text{Na} - \text{CH}_2 \end{array} \rightleftharpoons$ $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{S} - \text{H} \\ \quad \diagdown \\ \text{HC} - \text{S} \quad \text{Hg} \\ \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{S} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \end{array} + 2\text{H}^+$

Учебно-исследовательская лабораторная работа

Тема: Элементы VIA-группы

Цели занятия: теоретически и экспериментально изучить химические свойства элементов VIA-группы; научиться объяснять зависимость свойств этих элементов и их соединений от строения.

Опыт 1. Качественная реакция на пероксид водорода

Реактивы и оборудование: растворы: сероводородная вода (насыщ. раствор), 3%-ный H_2O_2 , 2 н. H_2SO_4 , 0,1 н. KI .

Порядок выполнения

В пробирку внесите по 3-4 капли 0,1 н. раствора йодида калия и 2 н. раствора серной кислоты. Затем добавьте по каплям 3%-ный раствор пероксида водорода до появления жёлтой окраски. Поясните изменение окраски содержимого пробирки. Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Сделайте вывод о роли H_2O_2 в этом процессе.

Вывод: Объясните, какую роль играет H_2O_2 в этой реакции и почему.

Опыт 2. Окислительно восстановительные свойства пероксида водорода

Реактивы и оборудование: растворы: 0,5 н. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, насыщ. H_2S , 3%-ный H_2O_2 , 2 н. H_2SO_4 , 0,5 н. KMnO_4 , дист. H_2O , бумажные фильтры, воронки.

Порядок выполнения

А) В пробирку внесите по 4-5 капель 0,5 н. раствора нитрата свинца(II) и насыщенного раствора сероводородной воды. Наблюдаете выпадение осадка сульфида свинца(II)? Осадок отфильтруйте, промойте на фильтре водой и обработайте его 3%-ным раствором пероксида водорода. Как изменится цвет осадка? Приведите уравнения реакции получения PbS в молекулярном и ионном видах и его окисления в сульфат свинца (II)

Б) Внесите в пробирку по 4-5 капель 3%-ного раствора пероксида водорода и 2 н. раствора серной кислоты, добавьте 4-5 капель 0,5 н. раствора перманганата калия. Что наблюдаете? Приведите уравнение реакции окисления пероксида водорода.

Вывод: Объясните, почему пероксид водорода проявляет окислительно-восстановительную двойственность.

Опыт 3. Восстановительные свойства сероводорода

Реактивы и оборудование: растворы: 0,5 н. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (FeCl_3), 2 н. H_2SO_4 , насыщенная сероводородная вода, 0,5 н. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Порядок выполнения

А) 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?

Б) 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: Поясните роль сероводорода в реакциях с солями железа(III) и дихроматом калия.

Опыт 4. Взаимодействие сульфида натрия с растворами солей бария, кадмия, цинка и меди

Реактивы и оборудование: растворы: 0,5 н. соли бария, кадмия, цинка, меди, 0,5 н. Na_2S , 2 н. HCl , конц. HCl .

Порядок выполнения

В четыре пробирки внесите отдельно по 3-5 капель 0,5 н. растворов солей бария, кадмия, цинка и меди. Добавьте в каждую из пробирок по 3-4 капли 0,5 н. раствора сульфида натрия. Что наблюдаете? Отметьте цвет осадков. Проверьте растворимость осадков в разбавленном и концентрированном растворах соляной кислоты. Напишите уравнения реакций образования малорастворимых сульфидов и их растворения в соляной кислоте в молекулярном и ионном видах.

Вывод: Объясните различное отношение сульфидов к растворам соляной кислоты.

Опыт 5. Получение диоксида серы (демонстрационно)

Реактивы и оборудование: кристаллический сульфит натрия, пробка с газоотводной трубкой, микрошпатель, дистил. вода. Растворы: конц. H_2SO_4 , метиловый оранжевый.

Порядок выполнения

В высокую пробирку внесите 1-2 микрошпателя кристаллов сульфита натрия, добавьте 5-8 капель концентрированного раствора серной кислоты, закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и пропустите выделяющийся газ в пробирку с водой, предварительно добавив в неё 1-2 капли метилового оранжевого. Что наблюдаете? Поясните, почему изменился цвет раствора? Напишите уравнения реакций получения диоксида серы, его взаимодействия с водой, уравнения ступенчатой диссоциации сернистой кислоты.

Вывод: Используя значение $pK_a(\text{H}_2\text{SO}_3)$ сделайте вывод о ее силе как электролита. Поясните, почему раствор сернистой кислоты обладает резким запахом.

Опыт 6. Химические свойства сульфитов

Реактивы и оборудование: растворы 0,5 н. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 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

Порядок выполнения

А) 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.

Б) 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 в уравнения реакций окисления сульфита нитритом натрия в кислой среде и качественной реакции на присутствие сульфат-ионов в растворе в молекулярном и ионном видах.

Вывод: Обоснуйте роль сульфитов, содержащих атом серы в промежуточной степени окисления, в этих реакциях.

Опыт 7. Взаимодействие разбавленной серной кислоты с металлами различной активности

Реактивы и оборудование: стружки (порошок) алюминия, железа, меди, спиртовка, 2 н. раствор H_2SO_4 , микрошпатель.

Порядок выполнения

В три пробирки внесите по 6-8 капель 2 н. раствора серной кислоты и по 1 кусочку (или 1 микрошпателю) следующих металлов: в первую – алюминия, во вторую – железа, в третью – меди. Что наблюдаете? Если реакция протекает медленно, осторожно нагрейте пробирки. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Вывод: Объясните, какие металлы и почему взаимодействуют с разбавленной серной кислотой?

Опыт 8. Водоотнимающее действие концентрированной серной кислоты (демонстрационно)

Реактивы и оборудование: кристаллы $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, конц. H_2SO_4 , микрошпатель.

Порядок выполнения

В 2 пробирки внесите отдельно по одному микрошпателю кристаллы пентагидрата сульфата меди (II) и гептагидрата сульфата никеля, добавьте в каждую пробирку по 4-5 капель концентрированной серной кислоты. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

Вывод: Объясните водоотнимающее действие концентрированной серной кислоты.

Опыт 9. Качественная реакция на сульфат-ион

Реактивы и оборудование: растворы: 0,5 н. Na_2SO_4 , 2 н. H_2SO_4 , 0,5 н. CuSO_4 , 0,5 н. BaCl_2

Порядок выполнения

В три пробирки внесите по 6-8 капель растворов: в первую – 2 н. раствора серной кислоты, во вторую - 0,5 н. раствора сульфата натрия, в третью - 0,5 н. раствора сульфата меди (II). В каждую пробирку добавьте по 5-6 капель 0,5 н. раствора хлорида бария. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций образования осадка сульфата бария в молекулярном и ионном видах. Напишите математическое выражение K_s для сульфата бария.

Вывод: Объясните, будет ли сульфат бария растворяться в кислотах и щелочах.

Опыт 10. Свойства тиосульфата натрия

Реактивы и оборудование: растворы: 0,5 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 2 н. H_2SO_4 , хлорная вода, йодная вода.

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: Объясните окислительно-восстановительные свойства тиосульфата с точки зрения его строения.

Элементы VIIA-группы

Физико-химические характеристики p-элементов VIIA-группы

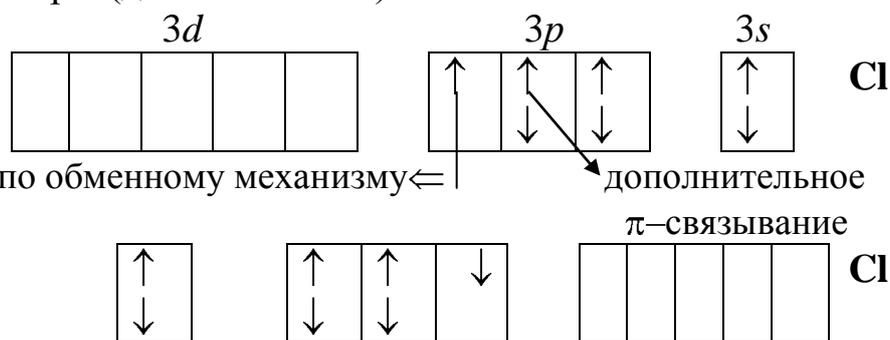
	F	Cl	Br	I	At
Строение внешнего энергетического уровня	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$	$6s^2 6p^5$
Энергия ионизации, эВ	17,42	13,01	11,84	10,44	9,2
Сродство атомов к электрону, эВ	3,45	3,61	3,37	3,08	2,81
Относительная электроотрицательность (ОЭО)	4,0	3,0	2,8	2,5	2,2
Радиус атома, нм	0,064	0,099	0,114	0,133	–
Радиус иона \bar{E} , нм	0,133	0,181	0,196	0,220	0,227
Степени окисления	<u>-1</u>	<u>-1</u> , +1, +3, +4, +5, +6, +7	<u>-1</u> , +1, +3, +5, +7	<u>-1</u> , +1, +3, +5, +7	
Положение в молекулярных структурах	лиганд	лиганд или центральный атом в соединениях с фтором и кислородом			
Температура плавления, °C	-220	-100	-7	+114	
Температура кипения, °C	-188	-34	+60	+184	
Содержание в организме человека, % (масс)	10^{-5}	0,1	10^{-4}	10^{-4}	
Содержание в земной коре, %	0,066	0,05	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	

Изменение свойств элементов VIIA группы и их соединений

Свойства	Характер изменений
Неметаллические свойства	С ростом электроноёмкости атомов галогенов происходит ослабление неметалличности и нарастание признаков металличности. Так, если фтор и хлор газы, бром – жидкость, то иод – твердое вещество с металлическим блеском
Окислительно-восстановительные свойства простых веществ	Фтор, как самый электроотрицательный элемент, может быть только окислителем, проявляя две степени окисления: 0 и -1. Прочность молекулы фтора, несмотря на наименьшее межъядерное расстояние относительно других галогенов, намного меньше по сравнению с хлором и бромом и срав-

нима с молекулой иода, что объясняется отсутствием *d*-орбиталей у атома фтора. С другой стороны, за счет своего маленького радиуса и высокой электроотрицательности, фтор образует очень прочные соединения с атомами других элементов. Эти обстоятельства объясняют низкую энергию активации ($E < 4$ кДж/м) реакций с участием фтора и, как следствие, его высокую химическую активность.

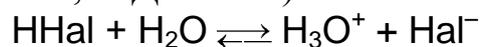
Увеличение энергии связи в молекуле Cl_2 по сравнению со F_2 объясняется дополнительным π -связыванием за счет *p*-электронов и *d*-орбиталей. π -связывание возникает по донорно-акцепторному механизму, когда каждый атом хлора является одновременно и донором, и акцептором электронной пары (дативная связь)



Энергия связи атома хлора с атомами других элементов меньше, чем у атома фтора, поэтому энергия активации реакций с участием хлора будет намного выше, чем фтора и, соответственно, ниже будут окислительные свойства хлора. Бром является еще сильным, а иод – уже мягким окислителем

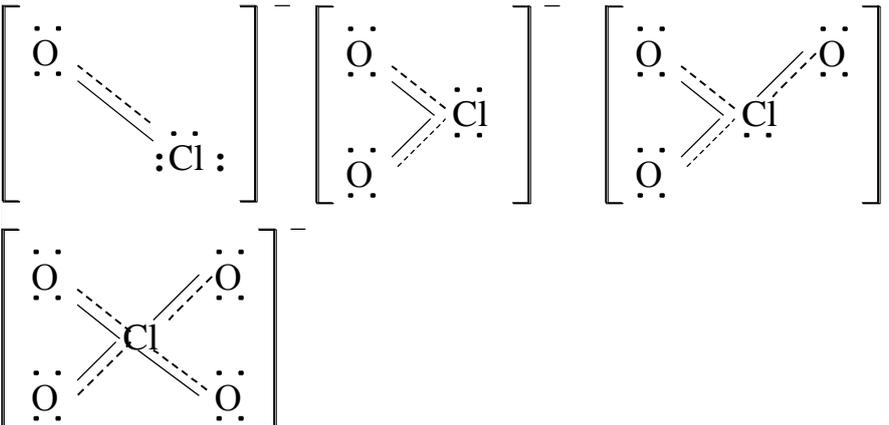
Кислотные свойства галогеноводородов

В ряду $\text{HF}-\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}$ кислотные свойства увеличиваются, т.к. уменьшается прочность химической связи в молекуле. Об этом свидетельствует и нарастание отрицательных значений ΔG_{298}° ионизации HNaI в воде от HF к HI (от -166 кДж/моль до $-219,3$ кДж/моль)



Слабая электролитическая ионизация HF объясняется большой склонностью полярных молекул HF к ассоциации за счет прочных водородных связей, которые затрудняют гетеролитический распад HF в

	<p>воде. Кроме того, первичный акт ионизации HF в воде $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$ осложняется образованием более сложных частиц вследствие образования водородных связей:</p> $\text{F}-\text{H} + \text{F}^- \rightarrow [\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}^-] = \text{HF}_2^-$ $\text{FH} + \text{HF}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{F}_3^- \text{ и т.д.}$ <p>Другие галогенводороды не образуют подобных гидропроизводных</p>
<p>Восстановительные свойства галогеноводородов</p>	<p>В ряду $\text{HF}-\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}$ увеличивается восстановительная способность галогенид-анионов, т.к. за счет увеличения радиуса аниона уменьшается энергия взаимодействия электрона с ядром ($\varphi^\circ(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ В}$; $\varphi^\circ(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = +1,09 \text{ В}$; $\varphi^\circ(\text{I}_2/2\text{I}^-) = +0,54 \text{ В}$).</p> <p>Продемонстрировать это можно на примере взаимодействия галогеноводородных кислот с концентрированной серной кислотой:</p> $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \neq \text{реакция не идет}$ $2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{к}) = \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $8\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{к}) = 4\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ <p>Br^--анион восстанавливает S^{+6} до S^{+4}, а I^--анион – до S^{2-}</p>
<p>Кислотные свойства кислородсодержащих соединений хлора</p>	<p>Уменьшение в ряду соединений $\text{HClO}-\text{HBrO}-\text{HIO}$ электроотрицательности галогенов и увеличение их радиуса приводят к уменьшению стягивания электронных облаков к центральному атому, уменьшению полярности связи атомов водорода с кислородом в гидроксильной группе и, как следствие, уменьшению кислотных свойств. Очень слабая кислота HIO проявляет амфотерные свойства. Возрастание степени окисления атома хлора в ряду соединений</p> $\begin{array}{cccc} +1 & +3 & +5 & +7 \\ \text{HClO} & -\text{HClO}_2 & -\text{HClO}_3 & -\text{HClO}_4 \end{array}$ <p>приводит к увеличению стягивания электронных облаков к центральному атому, возрастанию полярности связи O–H и увеличению кислотности</p>
<p>Окислительно-восстановительные свойства кислородсодержащих соеди-</p>	<p>В ряду соединений $\text{HClO}-\text{HClO}_2-\text{HClO}_3-\text{HClO}_4$ окислительная способность снижается, т.к. возрастает устойчивость анионов за счет уменьшения числа неподелённых электронных пар центрально-</p>

<p>нений хлора</p>	<p>го атома хлора,</p>  <p>находящегося в sp^3-гибридизации. ClO_4^-, у которого уже отсутствуют неподеленные электронные пары, представляет собой правильный тетраэдр. В ряду соединений $\text{HClO}-\text{HBrO}-\text{HIO}$ окислительная способность уменьшается</p> $\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2e = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \quad \varphi^\circ = 1,63 \text{ В}$ $\text{HOBr} + \text{H}^+ + 2e = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O} \quad \varphi^\circ = 1,34 \text{ В}$ $\text{HOI} + \text{H}^+ + 2e = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \quad \varphi^\circ = 0,99 \text{ В}$
<p>Комплексообразующие свойства</p>	<p>Устойчивость галогенидных комплексов уменьшается в ряду $\text{F}^--\text{Cl}^--\text{Br}^--\text{I}^-$, т.к. уменьшается радиус анионов</p>

Фтор

Фтор – светло-желтый газ с резким неприятным запахом, $t_{\text{пл.}} = -219^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = -188^\circ\text{C}$. Фтор и его соединения ядовиты (исключение CF_4 , SF_6 и некоторые другие химически инертные вещества). Возможные степени окисления 0 и -1 , возможная валентность I.

Химические свойства

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
<p>Восстановители – простые вещества</p>	$\text{C} + 2\text{F}_2 = \text{CF}_4$ $\text{Si} + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4$ $\text{S} + 3\text{F}_2 = \text{SF}_6$ $\text{Xe} + 2\text{F}_2 = \text{XeF}_4$ $\text{Ca} + \text{F}_2 = \text{CaF}_2$ $2\text{Li} + \text{F}_2 = 2\text{LiF}$	<p>Фтор реагирует со всеми простыми веществами за исключением O_2, He, Ne, Ar. C, Si, P, S и другие неметаллы, а также большинство металлов в виде порошков воспламеняются в атмо-</p>

	$\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$ $2\text{P} + 5\text{F}_2 = 2\text{PF}_5$	сфере фтора при 20–300°C с образованием соответствующих фторидов
Восстановители – сложные вещества	$\text{H}_2\text{O} + \text{F}_2 = 2\text{HF} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $\text{«O»} + \text{F}_2 = \text{OF}_2$ $\text{H}_2\text{O} + 2\text{F}_2 = 2\text{HF} + \text{OF}_2$ $\text{«O»} + \text{O}_2 = \text{O}_3$ $\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2$	Фтор разлагает воду, причем образующийся в момент выделения атомарный кислород может взаимодействовать со F_2 с образованием OF_2 . Продуктом реакции может быть также озон и пероксид водорода
	$2\text{NH}_3 + 3\text{F}_2 = 6\text{HF} + \text{N}_2$ $2\text{NH}_3 + 6\text{F}_2 = 6\text{HF} + 2\text{NF}_3$	Первая реакция протекает при более высоких температурах
	$\text{SiO}_2(\alpha\text{-кварц}) + 2\text{F}_2 = \text{SiF}_4 + \text{O}_2$	Эта реакция идет за счет большой энергии связи Si–F. Катализатор – H_2O
	$2\text{F}_2 + 2\text{NaOH} = \text{OF}_2 + 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$	OF_2 (фторид кислорода) – бесцветный токсичный газ с запахом фтора

Соединения фтора

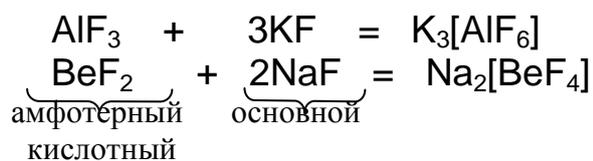
Фтористый водород **HF** – бесцветное вещество, $t_{\text{пл.}} = -83^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 19,5^\circ\text{C}$. Очень ядовит, т.к. растворяет белки и проникает глубоко внутрь тканей. Особенно опасен тем, что имеет в отличие от HCl сравнительно слабый запах. В жидком и газообразном состояниях значительно ассоциирован вследствие образования водородных связей $(\text{HF})_n$, где n изменяется от 1 до 4 в парах, а в жидком фтористом водороде $n > 4$. Жидкий HF – сильный ионизирующий растворитель. С водой HF смешивается в любых соотношениях за счет образования водородных связей, образуя плавиковую кислоту.

Химические свойства HF

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Основания	$\text{KOH} + \text{HF} = \text{KF} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{KOH} + 2\text{HF} =$ $\text{KHF}_2 + \text{H}_2\text{O}$	В не очень разбавленных растворах HF содержится больше ионов HF_2^- , чем F^-
Оксид кремния(IV)	$\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Специфическая особенность плавиковой кислоты – взаимодействие с материалами, содержащими SiO_2 , поэтому ее используют для травления стекла и не хранят в стеклянной посуде
Соли	$\text{Ba}^{+2} + 2\text{F}^- = \text{BaF}_2$ белый студенистый осадок	Качественная реакция на F^- . Большинство фторидов металлов растворяется в воде, включая AgF . Малорастворимы в воде фториды лития, меди, цинка, алюминия, щелочноземельных металлов. Фториды, содержащие элементы в высоких степенях окисления, сильно гидролизуются

Химические свойства фторидов

Ионные фториды – кристаллические вещества с высокой температурой плавления. Ковалентные фториды – газы и жидкости.



Хлор

Хлор –желто-зеленый ядовитый газ с резким раздражающим запахом, $t_{пл.} = -101^{\circ}\text{C}$, $t_{кип.} = -34,2^{\circ}\text{C}$. Ограниченно растворим в воде.

Химические свойства

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Восстановители – простые вещества	$2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$	Na сгорает в атмосфере фтора яркой вспышкой
	$2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{t} 2\text{FeCl}_3$	Сухой хлор при комнатной температуре не взаимодействует с железом, поэтому транспортируют хлор в стальных баллонах
	$\text{Si} + 2\text{Cl}_2 = \text{SiCl}_4$ $2\text{P} + 5\text{Cl}_2 = 2\text{PCl}_5$	Хлор непосредственно не взаимодействует с углеродом и кислородом
	$\text{Xe} + \text{Cl}_2 = \text{XeCl}_2$ $\text{Xe} + 2\text{Cl}_2 = \text{XeCl}_4$	Реакция идет в жестких условиях
	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}$	Механизм реакции – цепной, радикальный
Восстановители – сложные вещества	$2\text{NH}_3 + 3\text{Cl}_2 = \text{N}_2 + 6\text{HCl}$ $2\text{NH}_3 + 3\text{Cl}_2 = \text{N}_2 + 6\text{NH}_4\text{Cl}$	При избытке NH_3 образуется NH_4Cl
	$\text{H}_2\text{S} + 4\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{HCl}$ $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$	Cl_2 – сильный окислитель, поэтому может окислять до высших степеней окисления
	$\text{Cl}_2 + 2\text{KBr} = 2\text{KCl} + \text{Br}_2$ $\text{Cl}_2 + 2\text{KI} = 2\text{KCl} + \text{I}_2$	Хлор вытесняет анионы всех нижестоящих галогенов из растворов их солей
	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$	Равновесие сильно смещено влево. Хлорная вода содержит 70% Cl_2

Щелочи	$\text{Cl}_2 + 2\text{KOH} =$ $\text{KCl} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$ <p>жавелевая вода</p>	Добавление щелочи сдвигает равновесие вправо вследствие нейтрализации кислот и образования воды
	$2\text{Cl}_2 + 2\text{Ca(OH)}_2 =$ $\text{CaCl}_2 + \text{Ca(OCl)}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p>хлорная белильная известь</p> <p style="text-align: center;">CaOCl_2</p>	
	$3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} \xrightarrow{t}$ $5\text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	

Кислородсодержащие соединения хлора

Название соединений	Химизм процессов	Примечание
HClO хлорноватистая кислота. Соли – гипохлориты	$\text{HClO} \xrightarrow{h\nu} \text{HCl} + \text{«O»}$	Неустойчивая кислота, разлагается с образованием очень сильного окислителя – атомарного кислорода. Т.о. хлорная вода содержит три окислителя: Cl ₂ , HClO и «O», называемых в совокупности «активный хлор»
	$\text{KClO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} =$ $\text{KHCO}_3 + \text{HClO}$ $\text{CaOCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} =$ $\text{CaCl}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{HClO}$	Образованием на влажном воздухе под действием углекислого газа хлорноватистой кислоты объясняется дезинфицирующее действие «жавелевой» воды и хлорной извести

	$\text{R-CO-NH-R}_1 + \text{HClO} \rightarrow \text{R-CO-NCl-R}_1 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{RH} + 2\text{HClO} = \text{ROH} + \text{RCl} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	<p>При хлорировании воды происходит денатурация белков, из которых состоят микроорганизмы.</p> <p>Но при этом содержащиеся в качестве примесей органические соединения могут превращаться в более токсичные хлорорганические соединения</p>
<p>HClO_2 хлористая кислота. Соли – хлориты</p>	$4\text{HClO}_2 = \text{HCl} + \text{HClO}_3 + 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	<p>Кислота средней силы. Неустойчива, быстро разлагается даже в разбавленном водном растворе</p>
<p>HClO_3 хлорноватая кислота. Соли – хлораты</p>	$2\text{KClO}_3 \xrightarrow{t, \text{MnO}_2} 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ $4\text{KClO}_3 \xrightarrow{t} \text{KCl} + 3\text{KClO}_4$ $3\text{P}_4 + 10\text{KClO}_3 = 3\text{P}_4\text{O}_{10} + 10\text{KCl}$ $3\text{S} + 2\text{KClO}_3 = 3\text{SO}_2 + 2\text{KCl}$	<p>HClO_3 – сильная кислота, существует только в растворе. Соли при нагревании реагируют как сильные окислители</p>
<p>HClO_4 хлорная кислота. Соли – перхлораты</p>	$4\text{HClO}_4 = 4\text{ClO}_2 + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	<p>Сильная кислота, известна в свободном виде. При нагревании легко разлагается</p>

Хлороводород

HCl – бесцветный газ с резким запахом, раздражающе действует на дыхательные пути, дымит на воздухе. Водородные связи не образуются, поэтому растворимость в воде меньше, чем у HF. Раствор хлороводорода в воде – соляная кислота.

Химические свойства соляной кислоты

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Восстановители	$\text{Mg} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2$ $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$	НCl окисляет металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода
Окислители	$4\text{HCl} + \text{MnO}_2 = \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $16\text{HCl} + 2\text{KMnO}_2 = 5\text{Cl}_2 + 2\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ $6\text{HCl} + \text{KClO}_3 = 3\text{Cl}_2 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ $14\text{HCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 3\text{Cl}_2 + 2\text{CrCl}_3 + 2\text{KCl} + 7\text{H}_2\text{O}$	Эти реакции лежат в основе лабораторных способов получения хлора
Соли	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$	Качественная реакция на хлорид-ион – образование белого творожистого осадка AgCl

Химические свойства хлоридов

Название хлорида	Химизм процессов	Примечание
Хлориды металлов	$\text{BeCl}_2 + \text{SnCl}_4 = \text{Be}[\text{SnCl}_6]$ основной кислотный $\text{BeCl}_2 + 2\text{KCl} = \text{K}_2[\text{BeCl}_4]$ кислотный основной	Хлориды металлов в зависимости от химической активности металла могут быть основными, амфотерными и кислотными. Ионные хлориды – кристаллические вещества с высокой температурой плавления
Хлориды неметаллов	$\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = 5\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$ $\text{SiCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4 + 4\text{HCl}$	Хлориды неметаллов – ковалентные летучие соединения, в основном кислоты Льюиса, гидролизуются с образованием соляной кислоты и кислородсодержащей кислоты элемента

Получение хлора и хлороводорода

Химизм процесса	Примечание
$2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2$	Промышленный способ. Электролиз водных растворов хлоридов
$4\text{HCl} + \text{MnO}_2 = \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $16\text{HCl} + 2\text{KMnO}_4 = 5\text{Cl}_2 + 2\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ $6\text{HCl} + \text{KClO}_3 = 3\text{Cl}_2 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ $14\text{HCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 3\text{Cl}_2 + 2\text{CrCl}_3 + 2\text{KCl} + 7\text{H}_2\text{O}$	Лабораторные способы. На концентрированный раствор HCl действуют восстановителями
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}$	Промышленный способ
$\text{NaCl}(\text{тв.}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \text{HCl} + \text{NaHSO}_4$	Лабораторный способ

Подгруппа брома

Br₂ – бурая коричневая тяжелая жидкость $t_{\text{пл}} = -7^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 59^\circ\text{C}$. Пары брома желто-бурого цвета с резким раздражающим запахом.

I₂ – черно-серое твердое вещество с металлическим блеском, имеет молекулярную решетку. Легко возгоняется, образуя фиолетовые пары, состоящие из молекул.

Химические свойства брома и иода

Реагенты	Химизм процессов	Примечание
Восстановители – простые вещества	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \xrightleftharpoons{t} 2\text{HBr}$ $\text{H}_2 + \text{I}_2 \xrightleftharpoons{t} 2\text{HI}$ $2\text{Na} + \text{Br}_2 = 2\text{NaBr}$ $2\text{P} + 5\text{Br}_2 = 2\text{PBr}_5$	Химическая активность Br ₂ , а тем более I ₂ , меньше, чем Cl ₂ . Непосредственно Br ₂ не реагирует с O ₂ , N ₂ , C, благородными газами. Иод непосредственно не реагирует со многими веществами, а с некоторыми реагирует только при повышенных температурах (H ₂ , Si, многие металлы)

Восстановители – сложные вещества	$\text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HBr} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HBr} + \text{S} \downarrow$ $3\text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{HBr} + \text{Na}_2\text{SO}_3$	Газообразные и растворимые в воде SO_2 и H_2S , а также растворимые сульфиты и сульфиды обесцвечивают бромную воду
H_2O	$\text{Hal}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HHal} + \text{HOHal}$	По сравнению с Cl_2 в случае Br_2 и I_2 , равновесие ещё в большей степени сдвинуто влево (pK 8,2 и 12,7 соответственно для Br_2 и I_2). Насыщенный раствор Br_2 в воде называется «бромной водой»
Окислители	$\text{I}_2 + 10\text{HNO}_3 = 2\text{HIO}_3 + 10\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{HIO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2 + 5\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{HIO}_3 + 10\text{HCl}$	По сравнению с остальными галогенами иод имеет гораздо меньшую энергию ионизации, поэтому в реакциях с сильными окислителями ведет себя как восстановитель

Химические свойства соединений галогенидов

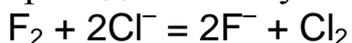
Название соединения	Химизм процессов	Примечание
Галогеноводороды	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \neq$ $2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $8\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = 4\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	Восстановительные свойства в ряду галогенид-ионов возрастают.
	$4\text{HI} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{I}_2$	Восстановительные свойства HI проявляются и в том, что его раствор постепенно окисляется кислородом воздуха и бурет от выделившегося иода

Галогениды металлов	$\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{AgBr} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br} + 2\text{H}_2\text{O}$	Образование галогенидов серебра – качественная реакция на галогенид-ионы. Белый осадок AgCl и светло-желтый AgBr растворяются в аммиаке, а желтый AgI – не растворяется
	$2\text{NaBr} + \text{CdBr}_2 = \text{Na}_2[\text{CdBr}_4]$ <p style="text-align: center;">основание кислота</p> $\text{BeI}_2 + \text{HgI}_2 = \text{Be}[\text{HgI}_4]$	Бромиды и иодиды металлов по химической природе могут быть основными, амфотерными и кислотными; взаимодействие между ними приводит к образованию комплексных бромидов и иодидов
Галогениды неметаллов	$\text{PBr}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HBr}$	По химической природе бромиды и иодиды неметаллов проявляют кислотные свойства. Гидролизом этих галогенидов получают HBr и HI

Биологическая роль галогенов и их соединений

По содержанию в организме человека ($10^{-5}\%$ или ~ 7 мг на 70 кг веса) фтор относится к микроэлементам.

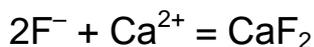
Газообразный фтор – чрезвычайно активное вещество, вступающее в реакцию с большинством органических соединений. Даже следовые количества F_2 раздражают слизистые оболочки глаз и органов дыхания. ПДК в воздухе – $0,15 \text{ мг/м}^3$. При контакте фтора с плазмой крови происходит окисление хлорид-ионов плазмы с образованием молекулярного хлора, что приводит к отеку легких.



Фтороводород (HF) является разъедающим ядом. ПДК в воздухе $0,5 \text{ мг/м}^3$. Вызывает ожог слизистых оболочек рта, гортани, бронхов, легких, сопровождающийся сильной болью. Системные токсические эффекты включают слабость, судороги, угнетение дыхания, острую почечную и печеночную недостаточность.

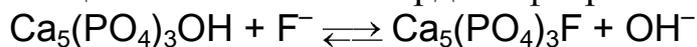
При попадании на кожу жидкого фтороводорода возникает болезненная язва. Фтороводород вследствие высокой плотности заряда на ионе F^-

прочно притягивает диполи воды, обезвоживая и разрушая близлежащие ткани. При этом прекращается отделение слюны и мочи. Кроме того, фторид-ион реагирует с ионами Ca^{2+} с образованием малорастворимого фторида кальция, что сопровождается нарушением фосфорно-кальциевого обмена:



С образованием CaF_2 связано и токсическое действие растворимых фторидов, например, NaF , поэтому было прекращено его введение в зубную пасту. Для этого сейчас используется более безопасный фторфосфат натрия (NaHPO_3F).

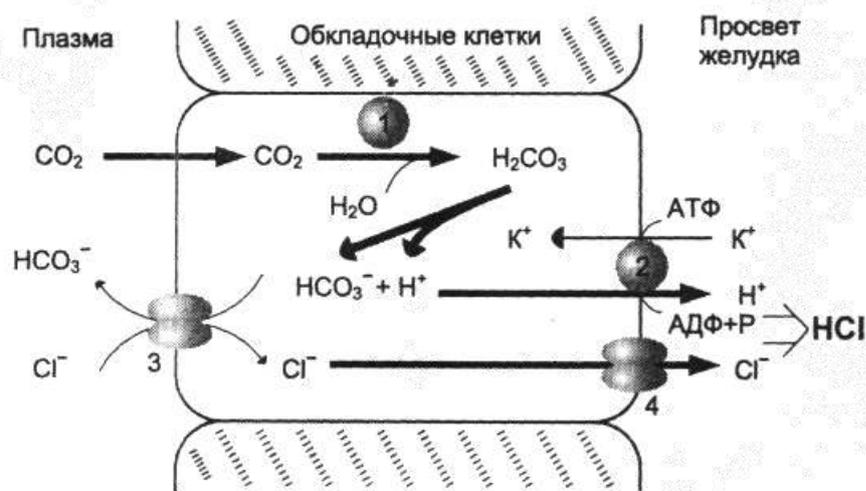
Противокариесное действие фторид-ионов объясняют образованием слоя защитной эмали из твердого фторапатита:



Но при избытке фтора (содержание в питьевой воде выше 1,2 мг/л) развивается флюороз: хрупкость зубной эмали, костей, костные деформации и истощение организма.

Содержание хлора в организме составляет $10^{-2}\%$ (по масс.) или ~ 100 г на 70 кг массы тела. Хлорид-ион обеспечивает ионные потоки через клеточные мембраны, участвуют в поддержании осмотического давления, активирует вырабатываемую слюнными железами амилазу, входит в состав соляной кислоты желудочного сока. Содержание HCl в желудочном соке составляет 0,5% по массе.

HCl образуется в обкладочных клетках желудочных желез в ходе реакций представленных на схеме:



Секретция соляной кислоты в желудке. 1 – карбоангидраза; 2 – H^+/K^+ -АТФ-аза; 3 – белки-переносчики анионов; 4 – хлоридный канал.

Источником H^+ являются H_2CO_3 , которая образуется в обкладочных клетках желудка из CO_2 , диффундирующего из крови, и H_2O под действием фермента карбоангидразы: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$.

Образующийся при диссоциации H_2CO_3 гидрокарбонат-анион с участием специальных белков выделяется в плазму в обмен на Cl^- , поэтому оттекающая от желудка венозная кровь содержит больше HCO_3^- и меньше Cl^- по сравнению с артериальной.

Ионы H^+ поступают в просвет желудка путем активного транспорта, а ионы Cl^- – через хлоридный канал.

Концентрация HCl в желудочном соке может достигать 0,16 М, за счет чего значение рН снижается до 1,0–2,0.

Под действием HCl происходит денатурация белков пищи, не подвергшихся термической обработке, что увеличивает доступность пептидных связей для протеаз. HCl обладает бактерицидным действием и препятствует попаданию биогенных бактерий в кишечник. Кроме того, соляная кислота активирует пепсиноген и создает оптимум рН для действия пепсина.

При недостаточном количестве HCl в желудочном соке (гипоацидность) нарушается нормальное пищеварение. При увеличении содержания HCl в желудочном соке (гиперацидность) возникают такие заболевания как гастрит, язвенная болезнь и т.д.

Но, тем не менее, жизненно необходимые хлорид-ионы не обладают токсическим действием, в то время как элементарный хлор - высокотоксичный газ, применявшийся в первую мировую войну в качестве отравляющего вещества. ПДК в воздухе 0,001 мг/л.

Содержание брома в организме составляет $10^{-4}\%$ (по масс.) или ~70 мг. Он содержится в мозговом слое почек, щитовидной железе, гипофизе, крови и моче. Содержащийся в избытке бромид-анион может замещать иодид-анион в гормонах щитовидной железы, что приводит к гипертиреозу, а также способствует быстрому выделению почками хлорид-ионов.

Токсичность Br^- мала, но они могут кумулятивно накапливаться в организме, вызывая хроническое отравление, называемое «бромизмом».

Содержание иода в организме составляет $10^{-4}\%$ (по масс.) или ~70 мг. Больше половины иода находится в связанном виде в щитовидной железе. Он участвует в синтезе гормона щитовидной железы – тироксина и является его структурным компонентом. При недостатке иода в организме нарушается деятельность щитовидной железы и развивается заболевание – эндемический зоб.

Лекарственные галогенсодержащие препараты

Название	Применение
НСl кислота хлористо-водородная	Содержание хлористого водорода составляет 8,2–8,4%. Применяют внутрь в каплях и микстурах при недостаточной кислотности желудочного сока. При гипохромных анемиях она используется для лучшего всасывания и использования железа. 6%-ный раствор кислоты используют при лечении чесотки по Демьянову. Входит в состав натурального желудочного сока (собачьего)
NaBr натрий бромид	Применяют в качестве седативных и противосудорожных средств. Восстанавливает равновесие между процессами возбуждения и торможения при повышенной возбудимости ЦНС
KI калий иодид NaI натрий иодид	При гипертиреозе (эндемический зоб) иодид-ион участвует в синтезе гормонов, при гипертиреозе тормозит иодирование тирозина иодом. Иодиды используют также в качестве муколитического средства, «рассасывающего» средства в офтальмологической практике. При угрозе поступления в организм радиоактивного иода иодиды назначают для защиты от облучения щитовидной железы
Спиртовый раствор иода	Обладает антисептическим и дезинфицирующим действием, т.к. замещает водородные атомы у атомов азота в молекулах белков микроорганизмов, что приводит к их гибели: $R-CO-NH-R_1 + I_2 \rightarrow R-CONI-R_1 + HI$
Раствор Люголя	Растворимость молекулярного иода в воде увеличивается в присутствии KI за счет образования комплексного соединения $KI + I_2 = K[I_3]$, строение которого можно представить следующим образом $K[I^+I_2^-]$. Невысокая устойчивость этого комплексного иона обеспечивает наличие молекулярного иода в растворе, поэтому раствор Люголя используется в качестве бактерицидного средства для смазывания слизистой глотки, гортани
Синий иод	Молекулярный иод образует комплексы включения с крахмалом и поливиниловым спиртом. Эти комплексы не очень устойчивы, поэтому постепенно отдают молекулярный иод, являясь за счет этого мягким бактерицидным средством пролонгирован-

Учебно-исследовательская лабораторная работа

Тема: Элементы VIIA-группы

Цели занятия: теоретически и экспериментально изучить химические свойства элементов VIIA-группы; научиться объяснять зависимость свойств этих элементов и их соединений от строения.

Опыт 1. Взаимодействие галогенов с сероводородом

Реактивы и оборудование: растворы: сероводородная вода, хлорная, бромная, йодная вода.

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: Рассчитайте ЭДС, используя табличные величины редокс-потенциалов ОВ-пар в реакциях. Сопоставьте окислительную способность галогенов. Поясните, почему в отличие от брома и йода хлор может окислять сероводород до серной кислоты.

Опыт 2. Сравнение окислительной способности галогенов

Реактивы и оборудование: растворы: 0,5 н. KBr, 0,5 н. KI, CCl₄, хлорная и бромная вода.

Порядок выполнения

В три пробирки внесите по 3-4 капли 0,5 н. растворов: в первую - бромида калия, во вторую и третью - йодида калия. В каждую пробирку для лучшего наблюдения изменения окраски растворов добавьте по 2-3 капли тетрахлорида углерода. В первую и во вторую пробирки добавьте по 2-3 капли хлорной воды, а в третью - бромной воды. Наблюдаете окрашивание слоя CCl₄? Разная окраска растворов брома и йода в полярных и неполярных растворителях обусловлена неодинаковой сольватацией молекул галогенов. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций.

Вывод: Рассчитайте ЭДС, используя табличные величины редокс-потенциалов ОВ-пар в реакциях. Сопоставьте на основании этих величин окислительные свойства галогенов. Свяжите эти данные с положением галогенов в ПСЭ Д.И. Менделеева.

Опыт 3. Сравнение восстановительных свойств бромида и йодида калия

Реактивы и оборудование: CCl₄, растворы: 0,5 н. FeCl₃, 0,5 н. KBr, 0,5 н. KI.

Порядок выполнения

В две пробирки внесите по 2-3 капли 0,5 н. раствора хлорида железа (III) и по 2-3 капли раствора тетрахлорида углерода. Добавьте по 2 капли 0,5 н. растворов: в первую - бромида калия, во вторую - йодида калия. Пробирки встряхните. Отметьте, в какой пробирке органический растворитель окрасился? Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций. *Вывод:* Рассчитайте ЭДС, используя табличные величины редокс-потенциалов ОВ-пар в реакциях. Обоснуйте на основании этих величин возможность протекания предложенных реакций. Свяжите эти данные с положением галогенов в ПСЭ Д.И. Менделеева.

Опыт 4. Получение галогенидов серебра

Реактивы и оборудование: растворы: 0,5 н. KF, 0,5 н. KCl, 0,5 н. KBr, 0,5 н. KI, 0,1 н. AgNO₃.

Порядок выполнения

В четыре пробирки внесите отдельно по 3-4 капли растворов: в первую - фторида, во вторую - хлорида, в третью - бромида, в четвертую - йодида калия. В каждую пробирку добавьте по 2-3 капли 0,1 н. раствора нитрата серебра. Что наблюдаете? В каких пробирках выпали осадки? Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном видах.

Вывод: Используя справочные данные K_s малорастворимых электролитов сопоставьте растворимость галогенов в ряду AgF–AgCl–AgBr–AgI. Какой из галогенидов выиграет конкуренцию за катион Ag⁺?

Опыт 5. 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.

Порядок выполнения

А) В три пробирки внесите по 4-5 капель 0,5 н. растворов: в первую - хлорида калия, во вторую - бромида калия, в третью - йодида калия. Добавьте в каждую пробирку по 3-4 капли 0,1 н. раствора AgNO₃. 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.

Б) Повторите опыты получения галогенидов серебра и добавьте в каждую пробирку по 3-4 капли тиосульфата натрия. Напишите соответствующие уравнения реакций.

Вывод: Используя справочные данные K_s малорастворимых электролитов и K_n образующихся комплексных ионов, обоснуйте возможность протекания реакций.

Опыт 6. Получение малорастворимых галогенидов свинца (II)

Реактивы и оборудование: растворы 0,5 н. $Pb(NO_3)_2$, 0,5 н. KCl , 0,5 н. KI ; спиртовка.

Порядок выполнения

В две пробирки внесите по 3-4 капли 0,5 н. растворов: в первую - хлорида калия, во вторую - йодида калия. Добавьте в каждую пробирку по 3-4 капли 0,5 н. раствора $Pb(NO_3)_2$. Что наблюдаете? Осторожно нагрейте пробирки с осадками до тех пор, пока они не растворятся, а затем охладите их на воздухе. Напишите уравнения получения малорастворимых галогенидов свинца (II) в молекулярном и ионном видах.

Вывод: Используя справочные данные $K_s(PbCl_2)$ и $K_s(PbI_2)$ объясните наблюдаемые явления.

Опыт 8. Качественная реакция на йод

Реактивы и оборудование: растворы: 1%-ный раствор крахмала, раствор йода.

Порядок выполнения

В пробирку внесите 4-5 капель раствора крахмала и 2-3 капли раствора йода. Что наблюдаете? Осторожно нагрейте пробирку. Как при этом изменится окраска раствора? Охладите пробирку с раствором.

Вывод: Объясните наблюдаемые явления с позиции принципа Ле Шателье, учитывая, что процесс образования йодкрахмального комплекса является экзотермическим.

Опыт 9. Сравнение окислительных свойств гипохлоритов, хлоратов и перхлоратов

Реактивы и оборудование: растворы: 0,5 н. KI , 0,5 н. $NaClO$, 0,5 н. $KClO_3$, 0,5 н. $NaClO_4$, 2 н. H_2SO_4

Порядок выполнения

В три пробирки внесите по 2-3 капли 0,5 н. раствора йодида калия. Добавьте по 2-3 капли 0,5 н. растворов: в первую - гипохлорита натрия, во вторую - хлората калия и 2 капли 2 н. раствора серной кислоты, в третью - 2 капли перхлората натрия и 2 капли 2 н. раствора серной кислоты. Что наблюдаете? Отметьте, в какой из пробирок происходит окисление йодида калия в кислой среде. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций.

Вывод: Сопоставьте окислительную способность анионов в ряду $ClO^- - ClO_3^- - ClO_4^-$, учитывая справочные величины стандартных ОВ-потенциалов, а также увеличение устойчивости анионов в этом ряду.

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) или кПа·л·К⁻¹·моль⁻¹.

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, $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Постоянная Фарадея, $F = 9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль.

2. Основные параметры, используемые для характеристики растворов

Параметр	Обозначение, единицы измерения	Смысловое значение
Осмотическое давление	$p_{\text{осм}}, \pi$, кПа $\pi = cRT$ $\pi = icRT$	Избыточное гидростатическое давление, возникающее в результате осмоса и приводящее к выравниванию скоростей взаимного проникновения молекул растворителя через мембрану с избирательной проницаемостью
Изотонический коэффициент	i $i = 1 + \alpha(n - 1)$, где n – число ионов, на которое распадается данный электролит, α – степень диссоциации	Отношение общего числа частиц (молекул и ионов) растворенного вещества в растворе после диссоциации к исходному числу молекул вещества, учитывает межмолекулярные взаимодействия в реальных растворах
Осмолярная концентрация	$c_{\text{осм}} = ic(X)$, осмоль/л	Суммарное молярное количество всех кинетически активных частиц, содержащихся в 1 л раствора, независимо от их формы, размера и природы
Онкотическое давление	$\pi_{\text{онк}}$, кПа	Осмотическое давление, создаваемое за счет наличия белков в биологических жидкостях организма

Параметр	Обозначение, единицы измерения	Смысловое значение
Давление насыщенного пара	p , кПа	Давление пара, при котором при данной температуре в системе «жидкость – пар» наступает динамическое равновесие $U_{\text{исп}} = U_{\text{конд}}$
Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над идеальным раствором нелетучего вещества	$\frac{P_o - P}{P_o} = \frac{n(X)}{n(X) + n_{\text{р-ля}}} = N \cdot \mathbf{X}$	При постоянной температуре равно молярной доле растворенного вещества
Температура кипения жидкости	$t_{\text{кип}}$	Давление насыщенного пара над жидкостью становится равным внешнему давлению
Температура замерзания жидкости	$t_{\text{зам}}$	Давление насыщенного пара над жидкостью становится равным давлению насыщенного пара над кристаллами этой жидкости
Повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания идеальных растворов нелетучих веществ	$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} \cdot c_m(X)$ $\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \cdot c_m(X)$ $\Delta T_{\text{кип}} = i K_{\text{эб}} \cdot c_m(X)$ $\Delta T_{\text{зам}} = i K_{\text{кр}} \cdot c_m(X)$ <i>(i</i> вводится в формулу для растворов электролитов)	Прямо пропорционально молярной концентрации вещества в растворе
Эбулиоскопическая и криоскопическая константы	$K_{\text{эб}}, K_{\text{кр}}$	Численно равны повышению температуры кипения или, соответственно, понижению температуры замерзания одномолярного идеального раствора (1 моль вещества в 1000 г растворителя) нелетучего вещества по сравнению с чистым растворителем

Параметр	Обозначение, единицы измерения	Смысловое значение
Константа диссоциации (ионизации)	$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad (1)$ $K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]} \quad (2)$	Константа равновесия процесса диссоциации. Для кислоты HA, ионизация которой в воде дает H_3O^+ и A^- , константа K_d выражается уравнением (1). Для основания B, при ионизации которого образуются анион OH^- и протонированное основание BH^+ , константа K_d выражается уравнением (2)
Степень диссоциации	$\alpha = \frac{c_i}{c_0}$, где c_i – концентрация молекул, распавшихся на ионы, c_0 – общая конц-я растворенных молекул; $\alpha = \frac{i-1}{n-1}$, где i – изотонический коэффициент, n – число ионов, на которое распадается данный электролит	Отношение числа продиссоциированных молекул к общему числу молекул электролита, введенных в раствор. Величина безразмерная. Степень диссоциации возрастает при разбавлении раствора, при повышении температуры раствора
Закон разведения Оствальда	$K_d = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}; \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$	С уменьшением концентрации раствора степень диссоциации слабого электролита увеличивается
Активность иона	$a(X_i)$ $a(X_i) = \gamma(X_i) \cdot c_i(X_i), \text{ моль/л}$	Эффективная концентрация иона (X_i), соответственно которой он участвует во взаимодействиях, протекающих в растворах сильных электролитов
Коэффициент активности иона	$\gamma(X_i)$ Уравнение Дебая–Хюккеля (при 25°C для водных растворов) $\lg \gamma_i = -0,509 z_i^2 \sqrt{I}$ (первое приближение, $I < 0,01$ моль/л) $\lg \gamma_i = -\frac{0,509 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$ (второе приближение, $I < 0,1$ моль/л)	Показывает, во сколько раз активность иона отличается от его истинной концентрации в растворе сильного электролита

Параметр	Обозначение, единицы измерения	Смысловое значение
Ионная сила раствора	$I = 1/2 \sum_{i=1}^n (z_i^2 c_i)$, моль/л	Характеризует интенсивность электростатического поля всех ионов в растворе
Ионное произведение воды	$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = const$ $[H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ (при $T = 298$ К)	Величина постоянная при данной температуре для воды и любых водных растворов, равная произведению концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов
Водородный показатель, рН	$pH = -\lg[H^+]$ $pH = -\lg a(H^+)$ $pH = -\lg(\gamma \cdot c(H^+))$	Количественная характеристика кислотности среды, равная отрицательному десятичному логарифму активной концентрации свободных ионов водорода в растворе
Гидроксильный показатель рОН	$pOH = -\lg[OH^-]$ $pOH + pH = 14$ (при $25^\circ C$)	Количественная характеристика щелочности среды, равная отрицательному десятичному логарифму концентрации свободных ионов OH^- в растворе
Активная кислотность	pH	Концентрация свободных ионов водорода, имеющих в растворе при данных условиях. Мерой активной кислотности является значение рН раствора
Активная кислотность в растворах сильной кислоты	$[H^+]_{акт} = \gamma(H^+) \cdot c(1/z_{сил. кис-ты})$, где $\gamma(H^+)$ – коэффициент активности катиона водорода	Зависит от концентрации кислоты и межйонного взаимодействия
Активная кислотность в растворах слабых кислот	$[H^+]_{акт} = \sqrt{K_a \cdot c(1/z_{слаб. к-ты})}$; $pH = 1/2 pK -$ $- 1/2 \lg c(1/z_{слаб. к-ты})$,	Слабые кислоты присутствуют в растворах в ионизированной и молекулярной формах. Активная кислотность зависит от природы и концентрации слабого электролита

Параметр	Обозначение, единицы измерения	Смысловое значение
Потенциальная (резервная) кислотность	$[\text{H}^+]_{\text{пот}} = \sum_{i=1}^n c_i (1/z_{\text{слаб.к-ты}})$	Равна суммарной молярной концентрации эквивалентов слабых кислот
Общая кислотность	$[\text{H}^+]_{\text{общ}} = [\text{H}^+]_{\text{акт}} + [\text{H}^+]_{\text{пот}}$	Равна сумме молярных концентраций эквивалентов сильных и слабых кислот, содержащихся в растворе. Это общая аналитическая концентрация кислоты, которая устанавливается титрованием
Константа гидролиза	Гидролиз по аниону: $K_{\Gamma} = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_w}{K_a}$ Гидролиз по катиону: $K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_b}$	Характеризует состояние равновесия при гидролизе солей
Степень гидролиза	$h = \frac{c[\text{OH}^-]}{c_{\text{соли}}}; h = \frac{c[\text{H}^+]}{c_{\text{соли}}}$ $h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{c_{\text{соли}}}}$	Отношение числа частиц, подвергшихся гидролизу, к их числу до начала гидролиза
рН раствора соли, гидролизующейся по катиону	$\text{pH} = 7 - 1/2\text{p}K_b - 1/2\lg c_{\text{соли}}$	При гидролизе по катиону в растворе возрастает концентрация ионов водорода и рН водного раствора таких солей всегда < 7
рН раствора соли, гидролизующейся по аниону	$\text{pH} = 7 + 1/2\text{p}K_a + 1/2\lg c_{\text{соли}}$	При гидролизе по аниону в растворе возрастает концентрация ионов OH^- и рН водного раствора таких солей всегда > 7
рН кислотной буферной системы	$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{\text{акцептор протона}}{\text{донор протона}}$ $= \text{p}K_a + \lg \frac{\text{соль}}{\text{кислота}}$	Кислотный буферный раствор содержит слабую кислоту (донор протона) и соль этой кислоты (акцептор протона)

Параметр	Обозначение, единицы измерения	Смысловое значение
рН основной буферной системы	$pH = 14 - pK_b - \lg \frac{\text{соль}}{\text{основание}}$	Основной буферный раствор содержит слабое основание (акцептор протона) и соль этого основания (донор протона)
Буферная емкость по кислоте	$B_a = \frac{c / z_{\text{к-ты}} \cdot V_{\text{к-ты}}}{ \Delta pH \cdot V_{\text{буф.р-ра}}}$	Число моль-эквивалентов сильной кислоты, которое нужно добавить к 1 литру буферного раствора, чтобы изменить величину рН на единицу
Буферная емкость по основанию	$B_a = \frac{c / z_{\text{щел}} \cdot V_{\text{щел.}}}{ \Delta pH \cdot V_{\text{буф.р-ра}}}$	Число моль-эквивалентов щелочи, которое нужно добавить к 1 литру буферного раствора, чтобы изменить величину рН на единицу
Константа растворимости	K_s <p>Для электролита $K_t n A_n m$</p> $K_s = [K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m$ $\Delta G = -RT \ln K_s$	Произведение концентраций ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе при данных условиях
Растворимость малорастворимого электролита	$s = \sqrt[n+m]{K_s \cdot K_t n A_n m / (n^n \cdot m^m)}$	Молярность насыщенного раствора малорастворимого электролита при данных условиях
Константа нестойкости	$K_n = \frac{[Me][L]}{[Me(L)_n]}$ <p>Где Me - комплексообразователь (атом, ион), L – лиганд</p>	Константа равновесия, описывающая диссоциацию комплексного иона, используется для количественной характеристики устойчивости внутренней сферы комплексного соединения
Координационное число	к.ч.	Число свободных атомных орбиталей, предоставляемых комплексообразователем, т.е. число связей комплексообразователя и лиганда
Дентатность лиганда	–	Число электронных пар, предоставляемых лигандом, для образования донорно-акцепторной связи с комплексообразователем

3. Основные величины, используемые в электрохимии

Параметр	Обозначение, единицы измерения	Смысловое значение
Электрическая подвижность иона	$u, \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ $u = \frac{v}{E}$	Средняя скорость направленного движения иона в растворе при напряженности электрического поля 1 В/м
Предельная подвижность иона	$u^\circ, \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	Средняя скорость направленного движения иона в бесконечно разбавленном растворе при напряженности электрического поля 1 В/м
Электрическая проводимость	$L, \text{ См}$ $L = 1/R$	Физическая величина, обратная электрическому сопротивлению проводника
Удельная электрическая проводимость	κ (каппа), См/м $\kappa = \frac{1}{\rho}$	Количество электричества, переносимое ионами, содержащимися в растворе, через поперечное сечение раствора площадью 1 м^2 , при напряженности однородного электрического поля 1 В/м за 1 секунду
Молярная электрическая проводимость	$\Lambda, \text{ См}\cdot\text{ м}^2/\text{моль}$ $\Lambda_c = \kappa/c,$ если c – моль/ м^3 $\Lambda_c = \frac{\kappa}{c \cdot 1000}$ если c – моль/л	Электрическая проводимость 1 моль электролита, находящегося в растворе между параллельными электродами с расстоянием между ними 1 м при напряженности электрического поля 1 В/м
Предельная молярная электрическая проводимость иона	$\lambda^\circ, \text{ См}\cdot\text{ м}^2/\text{моль}$ $\lambda^\circ = zFu^\circ$	Количество электричества, переносимое 1 моль ионов данного вида в бесконечно разбавленном растворе через поперечное сечение раствора площадью 1 м^2 при напряженности однородного электрического поля 1 В/м за 1 с
Предельная молярная электрическая проводимость	$\Lambda^\circ, \text{ См}\cdot\text{ м}^2/\text{моль}$ $\Lambda^\circ = \lambda^\circ_+ + \lambda^\circ_-$	Молярная электрическая проводимость бесконечно разбавленного раствора ($c \rightarrow 0$)
Двойной электрический слой	ДЭС	Упорядоченное распределение противоположно заряженных частиц на межфазной границе

Параметр	Обозначение, единицы измерения	Смысловое значение
Электрод (полуэлемент)	M/M^{z+}	Система, состоящая из двух контактирующих разнородных проводников – электронного (металл) и ионного (раствор электролита), на межфазной границе между которыми возникает ДЭС, характеризующийся определенным значением потенциала φ
Электродный потенциал	$\varphi, В$ $\varphi(M^{z+}/M) = \varphi^{\circ}(M^{z+}/M)$ $= + \frac{RT}{zF} \ln a(M^{z+})$ уравнение Нернста	Возникает на границе металл–раствор в результате протекания окислительно-восстановительных реакций на межфазной границе, сопровождаемых переходом катионов металла через нее. Равен ЭДС гальванической цепи, состоящей из стандартного водородного электрода и электрода, потенциал которого подлежит определению
Стандартный водородный потенциал	$\varphi^{\circ}(2H^{+}/H_2) = 0$	Потенциал стандартного водородного электрода, в котором давление газообразного водорода поддерживается 101,3 кПа (1 атм), активность ионов водорода в растворе равна 1 моль/л, $T = 298K$
Потенциалопределяющие ионы	Kat^{n+}, An^{n-}	Ионы, переход которых через межфазную границу приводит к возникновению на ней двойного электрического слоя
Стандартный электродный потенциал	$\varphi^{\circ}(M^{z+}/M), В$	Равен ЭДС гальванической цепи, состоящей из стандартного водородного электрода и электрода, потенциал которого подлежит определению, при активности потенциалопределяющих ионов в растворе 1 моль/л, давлении газов 1 атм и температуре 298 К.

Параметр	Обозначение, единицы измерения	Смысловое значение
Восстановительный (редокс) потенциал	$(\varphi_r) \varphi(\text{Ox/Red}), \text{В}$ $\varphi(\text{Ox/Red}) = \varphi^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{2,3RT}{nF} \cdot \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$ уравнение Нернста-Петерса	Возникает в системе, состоящей из инертного металла и раствора, содержащего сопряженную окислительно-восстановительную пару. Эта система называется окислительно-восстановительным электродом
Стандартный восстановительный (редокс) потенциал	$(\varphi_r^\circ) \varphi^\circ(\text{Ox/Red}), \text{В}$	Потенциал окислительно-восстановительного электрода, возникающий на платине при стандартных условиях: $T = 298 \text{ К}$, $p = 101325 \text{ Па}$, активностях окисленной и восстановленной форм в растворе, равных 1 моль/л
Нормальный (формальный) восстановительный (редокс) потенциал	$\varphi^{\circ'}$, В $\varphi^{\circ'} = \varphi^\circ - 0,059 \text{ рН}$	Применяется для характеристики окислительно-восстановительных свойств природных сопряженных ОВ-пар, измеряется при 1 М концентрации компонентов и при $\text{рН} = 7,0$, $T = 298 \text{ К}$
Диффузионный потенциал	$\varphi_d = \frac{u_+^0 - u_-^0}{u_+^0 + u_-^0} \cdot \frac{2,3RT}{nF} \cdot \lg \frac{a_1(\text{X})}{a_2(\text{X})}$	Возникает на границе раздела двух растворов, содержащих один и тот же электролит различной концентрации, или двух растворов разных электролитов вследствие различия в подвижности их катионов и анионов
Мембранный потенциал, частный случай – протонный потенциал	$\varphi_m = \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{a_{\text{нар}}(\text{H}^+)}{a_{\text{вн}}(\text{H}^+)} =$ $= 2 \cdot 10^{-4} T (\text{рН}_{\text{вн}} - \text{рН}_{\text{нар}})$	Возникает между сторонами избирательно проницаемой мембраны, разделяющей два раствора различного состава, в результате направленного перехода ионов через эту мембрану

Параметр	Обозначение, единицы измерения	Смысловое значение
Потенциал покоя	$\varphi_{\text{пок}}$ (от -70 до -90 мВ)	Мембранный потенциал, возникающий между внутренней и наружной сторонами клеточной мембраны, находящейся в невозбужденном состоянии
Потенциал действия	$\varphi_{\text{м}}$	Амплитуда колебания (деполяризация и реполяризация) мембранного потенциала, возникающая при возбуждении клетки
Потенциометрия	$\text{ЭДС} = f(a(X_i))$	Физико-химический метод анализа, позволяющий определять активности (концентрации) ионов на основании измерения ЭДС гальванической цепи, состоящей из электрода сравнения и электрода определения, опущенных в исследуемый раствор
Электрод определения (стеклянный электрод)	$E = \varphi_{\text{х/с}} - \varphi_{\text{стекл}} =$ $= \text{const} + 2 \cdot 10^{-4} T \text{ рН}$	Электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) анализируемых ионов и практически не зависит от содержания других ионов в растворе
Электрод сравнения (хлорсеребряный)	$\varphi_{\text{хс}} =$ $= \varphi_{\text{хс}}^{\circ} - 2 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot \lg a(\text{Cl}^-)$	Электрод, потенциал которого практически постоянен, легко воспроизводим и не зависит от протекания побочных реакций
Электродвижущая сила	$E^{\circ} = \varphi^{\circ}(\text{окис.}) - \varphi^{\circ}(\text{восст.})$ $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$	Реакция термодинамически возможна только при положительных значениях E° , т.к. в этом случае $\Delta G^{\circ} < 0$

4. Коэффициенты активности f ионов в водных растворах

Ионы	Ионная сила (μ) раствора									
	0,0005	0,001	0,01	0,02	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0	
H^+	0,98	0,97	0,91	0,90	0,87	0,81	0,80	0,79	0,85	
NH_4^+ , Ag^+ , K^+ , Li^+ , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^-	0,98	0,96	0,90	0,87	0,75	0,67	0,62	0,55	0,44	
OH^- , F^- , ClO_4^-	0,98	0,96	0,90	0,87	0,76	0,68	0,63	0,56	0,46	
Na^+ , H_2PO_4^-	0,98	0,96	0,90	0,87	0,77	0,73	0,70	0,67	0,63	

Ионы	Ионная сила (μ) раствора								
	0,0005	0,001	0,01	0,02	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0
Pb^{2+} , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , HPO_4^{2-}	0,90	0,87	0,66	0,62	0,36	0,29	0,25	0,22	0,18
Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} , S^{2-}	0,90	0,87	0,67	0,63	0,38	0,30	0,26	0,24	0,20
Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}	0,90	0,87	0,68	0,64	0,41	0,33	0,28	0,25	0,21
Mg^{2+} , Be^{2+}	0,91	0,87	0,69	0,65	0,45	0,37	0,34	0,28	0,23
PO_4^{3-}	0,80	0,73	0,40		0,10				
Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}	0,80	0,74	0,45		0,18				

5. Средние значения водородного показателя (pH) биологических жидкостей

Объект	pH	Объект	pH
Дистиллированная вода в контакте с воздухом	5,6	Желчь в пузыре	5,4–6,9
Морская вода	8,0	Желудочное содержимое через 45 мин после пробного завтрака	1,5–2,0
Молоко	6,6–6,9	Кожа (внутриклеточная жидкость)	6,6–6,9
Сыворотка крови	7,35–7,45	Печень (внутриклеточная жидкость):	
Артериальная кровь	7,36–7,42	купфферовские клетки	6,4–6,5
Венозная кровь	7,26–7,36	клетки по периферии долек	7,1–7,4
Спинномозговая жидкость	7,35–7,45	клетки в центре долек	6,7–6,9
Водянистая влага глаза	7,4	Моча	4,8–7,5
Слезная жидкость	7,4	Содержимое тонкого кишечника	7,0–8,0
Слюна	6,35–6,85	Кал	7,0–7,5
Чистый желудочный сок	0,9		
Сок поджелудочной железы	7,5–8,0		
Желчь в протоках	7,4–8,5		

6. Ионное произведение воды при различных температурах

$t, ^\circ C$	$K_W \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ C$	$K_W \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ C$	$K_W \cdot 10^{14}$
0	0,11	30	1,48	60	9,55
5	0,17	35	2,09	70	15,8
10	0,30	37	2,4	80	25,8
15	0,46	40	2,95	90	38,8
20	0,69	50	5,50	100	55,0
25	1,0				

**7. pK_a и константы ионизации кислот по реакции
 $HV^x + H_2O = V^{x-1} + H_3O^+$**

Кислота	pK_a	K_a
$Ag^+ \cdot aq$	11,99	$1,02 \cdot 10^{-12}$
$Al^{3+} \cdot aq$	5,02	$9,55 \cdot 10^{-6}$
H_3BO_3	9,14	$7,24 \cdot 10^{-10}$
$Ba^{2+} \cdot aq$	13,36	$4,36 \cdot 10^{-14}$
HBr	-9	10^9
$CO_2 + H_2O$	6,37	$4,26 \cdot 10^{-7}$
HCO_3^-	10,33	$4,68 \cdot 10^{-11}$
HCOOH	3,75	$1,79 \cdot 10^{-4}$
CH_3COOH	4,76	$1,74 \cdot 10^{-5}$
$H_2C_2O_4$	1,19	$6,46 \cdot 10^{-2}$
$HC_2O_4^-$	4,21	$6,16 \cdot 10^{-5}$
C_2H_5COOH	4,87	$1,35 \cdot 10^{-5}$
C_2H_5OH	>15	$<10^{-15}$
$CH_2OHCH_2OHCOOH$ (глицериновая)	3,52	$3,0 \cdot 10^{-4}$
$CH_3CH_2OHCOOH$ (молочная)	3,83	$1,48 \cdot 10^{-4}$
$H_6C_4O_6$ (винная)	3,04	$9,12 \cdot 10^{-4}$
Аскорбиновая	4,04	$9,12 \cdot 10^{-5}$
Глюконовая	3,86	$1,38 \cdot 10^{-4}$
Бензойная	4,20	$6,31 \cdot 10^{-5}$
C_6H_5OH (фенол)	10,0	10^{-10}
Hb (гемоглобин)	8,20	$6,31 \cdot 10^{-9}$
Hb-O ₂ (оксигемоглобин)	6,95	$1,12 \cdot 10^{-7}$
$Ca^{2+} \cdot aq$	12,77	$1,70 \cdot 10^{-13}$
HCl	-7	10^7
HClO	7,55	$2,82 \cdot 10^{-8}$
HClO ₃	0	1
HClO ₄	-10	10^{10}
$Co^{2+} \cdot aq$	8,90	$1,26 \cdot 10^{-9}$
$Cr^{3+} \cdot aq$	3,95	$1,12 \cdot 10^{-4}$
$H_2Cr_2O_7$	1,64	$2,29 \cdot 10^{-2}$
$Cu^{2+} \cdot aq$	7,34	$4,57 \cdot 10^{-8}$
$Fe^{3+} \cdot aq$	2,17	$6,76 \cdot 10^{-3}$
$Fe^{2+} \cdot aq$	6,74	$1,82 \cdot 10^{-7}$
HF	3,18	$6,61 \cdot 10^{-4}$
HI	-10	10^{10}
$K^+ \cdot aq$	14,46	$3,47 \cdot 10^{-15}$
$Li^+ \cdot aq$	13,64	$2,29 \cdot 10^{-14}$
$Mg^{2+} \cdot aq$	11,42	$3,80 \cdot 10^{-12}$

Кислота	pKa	Ka
Mn ²⁺ ·aq	10,59	2,57·10 ⁻¹¹
HMnO ₄	-3	10 ³
NH ₄ ⁺	9,24	5,75·10 ⁻¹⁰
CH ₃ NH ₃ ⁺	10,66	2,19·10 ⁻¹¹
HCN	9,0	10 ⁻⁹
HNO ₂	3,29	5,13·10 ⁻⁴
HNO ₃	-1,32	21
H ₂ O	15,74	1,82·10 ⁻¹⁶
H ₃ O ⁺	-1,74	55
H ₂ O ₂	11,62	2,40·10 ⁻¹²
H ₃ PO ₄	2,14	7,24·10 ⁻³
H ₂ PO ₄ ⁻	7,21	6,16·10 ⁻⁸
HPO ₄ ²⁻	12,34	4,57·10 ⁻¹³
Pb ²⁺ ·aq	6,15	7,08·10 ⁻⁷
H ₂ S	6,98	1,05·10 ⁻⁷
HS ⁻	13	10 ⁻¹³
SO ₂ + H ₂ O	1,78	1,66·10 ⁻²
HSO ₃ ⁻	7,20	6,31·10 ⁻⁸
H ₂ SO ₄	-3	10 ³
HSO ₄ ⁻	1,95	1,12·10 ⁻²
Sr ²⁺ ·aq	13,17	6,76·10 ⁻¹⁴
Zn ²⁺ ·aq	7,69	2,04·10 ⁻⁸

8. Константы растворимости некоторых малорастворимых солей и гидроксидов (25°C)

Вещество	K _s	Вещество	K _s
AgBr	5,3·10 ⁻¹³	FeC ₂ O ₄	2,0·10 ⁻⁷
AgCl	1,78·10 ⁻¹⁰	Fe(OH) ₂	1,0·10 ⁻¹⁵
AgI	8,3·10 ⁻¹⁷	Fe(OH) ₃	3,2·10 ⁻³⁸
Ag ₂ CO ₃	1,2·10 ⁻¹²	FePO ₄	1,3·10 ⁻²²
Ag ₂ C ₂ O ₄	3,5·10 ⁻¹¹	FeS	5,0·10 ⁻¹⁸
Ag ₂ CrO ₄	1,1·10 ⁻¹²	Hg ₂ Cl ₂	1,3·10 ⁻¹⁸
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	1,0·10 ⁻¹⁰	HgS	4,0·10 ⁻⁵³
AgCN	1,4·10 ⁻¹⁶	Hg ₂ SO ₄	6,8·10 ⁻⁷
AgSCN	1,1·10 ⁻¹²	Li ₂ CO ₃	3,98·10 ⁻³
AgNO ₂	1,6·10 ⁻⁴	LiF	3,8·10 ⁻³
Ag ₃ PO ₄	1,3·10 ⁻²⁰	Li ₃ PO ₄	3,2·10 ⁻⁹
Ag ₂ S	6,3·10 ⁻⁵⁰	MgCO ₃	4,0·10 ⁻⁵
Ag ₂ SO ₃	1,5·10 ⁻¹⁴	MgC ₂ O ₄	8,6·10 ⁻⁵
Ag ₂ SO ₄	1,6·10 ⁻⁵	Mg(OH) ₂	6,0·10 ⁻¹⁰

Вещество	K_s	Вещество	K_s
Al(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-32}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-13}$
AlPO ₄	$5,7 \cdot 10^{-19}$	MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$
AuBr	$5,0 \cdot 10^{-17}$	Mn(OH) ₂	$4,5 \cdot 10^{-13}$
AuCl	$2,0 \cdot 10^{-13}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
AuI	$1,6 \cdot 10^{-23}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
BaF ₂	$1,1 \cdot 10^{-6}$	PbC ₂ O ₄	$4,8 \cdot 10^{-10}$
Ba(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-3}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	Pb(OH) ₂	$1,1 \cdot 10^{-20}$
BaSO ₃	$8,0 \cdot 10^{-7}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \cdot 10^{-43}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	Sr(OH) ₂	$3,2 \cdot 10^{-4}$
CaC ₄ H ₄ O ₆	$7,7 \cdot 10^{-7}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	SrC ₂ O ₄	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Ca(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-6}$	Sr ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-31}$
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-3}$	SrSO ₃	$4,0 \cdot 10^{-8}$
CaHPO ₄	$2,7 \cdot 10^{-7}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	TlBr	$3,9 \cdot 10^{-6}$
CaSO ₃	$3,2 \cdot 10^{-7}$	TlCl	$1,7 \cdot 10^{-4}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	TlI	$5,75 \cdot 10^{-8}$
CdCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-12}$	Tl ₂ CO ₃	$4,0 \cdot 10^{-3}$
CdC ₂ O ₄	$1,5 \cdot 10^{-8}$	Tl ₂ C ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-4}$
CdS	$1,0 \cdot 10^{-29}$	Tl ₃ PO ₄	$6,7 \cdot 10^{-8}$
Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$	Tl ₂ S	$5,0 \cdot 10^{-21}$
Cu(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-20}$	Tl ₂ SO ₃	$6,3 \cdot 10^{-4}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	Tl ₂ SO ₄	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	Zn(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-18}$
		ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

**9. Константы нестойкости комплексных ионов в водных растворах
(25°C)**

M^{n+}	Лиганд	Константа	M^{n+}	Лиганд	Константа
Al^{3+}	OH^-	$K_{1-4} = 1 \cdot 10^{-33}$	Cu^{2+}	Гистидин	$K_{1-2} = 4,68 \cdot 10^{-19}$
Zn^{2+}	OH^-	$K_{1-4} = 1,99 \cdot 10^{-18}$	Zn^{2+}	Гистидин	$K_{1-2} = 1,32 \cdot 10^{-13}$
Cu^{2+}	OH^-	$K_{1-4} = 2,75 \cdot 10^{-15}$	Al^{3+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 3,2 \cdot 10^{-17}$
Cr^{3+}	OH^-	$K_{1-4} = 1,26 \cdot 10^{-30}$	Ba^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-8}$
Cd^{2+}	OH^-	$K_{1-4} = 2 \cdot 10^{-9}$	Bi^{3+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 4,0 \cdot 10^{-28}$
Zn	(H_2O)	$K_{1-4} = 2,1 \cdot 10^{-10}$	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	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-15}$
Al^{3+}	F^-	$K_{1-6} = 2,1 \cdot 10^{-21}$	Pb^{2+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-19}$
Fe^{3+}	F^-	$K_{1-6} = 7,9 \cdot 10^{-17}$	Tl^+	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 2,9 \cdot 10^{-7}$
Bi^{3+}	Br^-	$K_{1-6} = 3,0 \cdot 10^{-10}$	Tl^{3+}	ЭДТА ⁴⁻ -ион	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-38}$
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	$K_{1-2} = 9,8 \cdot 10^{-10}$
Bi^{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	$K_1 = 2,1 \cdot 10^{-5}$
Bi^{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^-	$K_{1-4} = 1,48 \cdot 10^{-30}$	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	$K_{1-2} = 1,26 \cdot 10^{-17}$
Ag^+	SCN^-	$K_{1-2} = 5,9 \cdot 10^{-9}$	Ni^{2+}	Цистеинат-ион	$K_{1-2} = 5,01 \cdot 10^{-20}$

M^{n+}	Лиганд	Константа	M^{n+}	Лиганд	Константа
Bi^{3+}	SCN^-	$K_{1-6} = 5,9 \cdot 10^{-5}$	Zn^{2+}	Цистеинат-ион	$K_{1-2} = 2,0 \cdot 10^{-19}$
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^+	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-3} = 7,1 \cdot 10^{-15}$	Cu^{2+}	Аспаргиновая к-та	$K_{1-2} = 4,47 \cdot 10^{-16}$
Cd^{2+}	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-3} = 6,3 \cdot 10^{-9}$	Zn^{2+}	Аспаргиновая к-та	$K_{1-2} = 7,08 \cdot 10^{-11}$
Cu^+	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-3} = 1,9 \cdot 10^{-14}$	Mg^{2+}	Глутаминовая к-та	$K_1 = 1,26 \cdot 10^{-2}$
Pb^{2+}	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-4} = 6,3 \cdot 10^{-8}$	Ca^{2+}	Глутаминовая к-та	$K_1 = 8,91 \cdot 10^{-3}$
Hg^{2+}	$S_2O_3^{2-}$	$K_{1-4} = 2,4 \cdot 10^{-34}$	Mn^{2+}	Глутаминовая к-та	$K_1 = 5,01 \cdot 10^{-4}$
Ag^+	SO_3^{2-}	$K_{1-3} = 1 \cdot 10^{-9}$	Fe^{2+}	Глутаминовая к-та	$K_1 = 2,51 \cdot 10^{-5}$
Cu^+	SO_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+}	SO_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+}	$C_2O_4^{2-}$	$K_{1-3} = 5,0 \cdot 10^{-17}$	Ni^{2+}	Салицилат-ион	$K_{1-2} = 1,8 \cdot 10^{-12}$
Cr^{3+}	$C_2O_4^{2-}$	$K_{1-3} = 3,6 \cdot 10^{-16}$	Cu^{2+}	Салицилат-ион	$K_{1-2} = 2,0 \cdot 10^{-21}$
Fe^{3+}	$C_2O_4^{2-}$	$K_{1-3} = 6,3 \cdot 10^{-21}$	Co^{3+}	Салицилат-ион	$K_{1-2} = 3,8 \cdot 10^{-12}$
Mn^{3+}	$C_2O_4^{2-}$	$K_{1-3} = 3,8 \cdot 10^{-20}$	Fe^{3+}	Салицилат-ион	$K_{1-3} = 5,4 \cdot 10^{-37}$
Ca^{2+}	Серин	$K_1 \sim 0,32$	Mg^{2+}	Глицил-глицин	$K_1 = 8,7 \cdot 10^{-2}$
Fe^{2+}	Серин	$K_1 = 10^{-7}$	Ca^{2+}	Глицил-глицин	$K_1 = 5,75 \cdot 10^{-2}$
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	$K_{1-2} \sim 3,2 \cdot 10^{-5}$
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	$K_{1-2} = 1,26 \cdot 10^{-16}$			

10. Стандартные восстановительные (редокс) потенциалы (25°C)

Полуреакция	φ° , В	Полуреакция	φ° , В
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}\downarrow$	+0,80	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	-0,24
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}\downarrow + 2\text{NH}_3$	+0,373	$\text{MnO}_4^- + e \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag}\downarrow + \text{Cl}^-$	+0,283	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Au}^+ + e \rightleftharpoons \text{Au}\downarrow$	+1,68	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{Au}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Au}^+$	+1,41	$[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,73
$\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}\downarrow$	+1,50	$\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+$	+0,26
$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,09	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + e \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,34	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + e \rightleftharpoons \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,86
$\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,95	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}\downarrow$	-0,29	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14
$\text{Co}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Co}\downarrow$	+0,46	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + e \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	+0,1	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} (\text{pH}=7)$	+0,82
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0,40
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$	-1,28	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}\downarrow$	+0,53	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,08
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}\downarrow$	+0,35	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,16	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 3\text{OH}^-$	+0,88
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e \rightleftharpoons \text{CuI}$	+0,86	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,77	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1,24
$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	+0,17
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36	$\text{S} + 2e \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,48
$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17
$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{pH} = 7)$	-0,414	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$2\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,91	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}\downarrow$	+0,85	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}\downarrow$	-0,14
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,80	$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,54	$\text{Tl}^+ + e \rightleftharpoons \text{Tl}\downarrow$	-0,36
$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,14	$\text{Tl}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Tl}^+$	+1,25
$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,99	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}\downarrow$	-0,76
$\text{Mn}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	+1,51	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}\downarrow + 4\text{NH}_3$	-1,04
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}\downarrow$	-0,403		

Стандартные электродные потенциалы металлов в водных растворах при 298 К
(ряд напряжений металлов)

↑
Возрастает восстановительная способность атомов металлов

M^{2+}	Li^+	K^+	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	$\frac{1}{2}H_2$	Cu^{2+}	Ag^+	Hg^{2+}	Pt^{2+}	Au^+	M
0	-3,05	-2,92	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-1,18	-0,76	-0,71	-0,44	-0,40	-0,25	-0,14	-0,13	0,00	0,34	0,80	0,85	1,20	1,75	0
M^{2+}	Li^+	K^+	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	H^+	Cu^{2+}	Ag^+	Hg^{2+}	Pt^{2+}	Au^+	M^{2+}
-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0

↑
Возрастает окислительная способность катионов металлов

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Учеб. для вузов/ Ершов Ю.А., Попков В.А, Берлянд А.С. и др. Под ред. Ершова Ю.А. –М.: «Высш. шк.», 2005. – 560с.
2. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. пособие для вузов / под ред. Попкова В.А., Бабкова А.В. –М.: «Высшая школа», 2006. –239 с.
3. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого: Учеб. для вузов. –СПб: Химиздат, 2005. –784с.
4. Угай Я.А. Неорганическая химия: Учеб. для студентов высших учебных заведений, обучающихся по курсу «Химия». –М.: «Высшая школа», 1989. – 462 с.
5. Угай Я.А. Общая химия: Учеб. для студентов высших учебных заведений, обучающихся по курсу «Химия». –М.: «Высшая школа», 1984. –430 с.

Дополнительная

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: Учеб. для вузов. –М.: «Высшая школа», 1981. – 680 с.
2. Исидоров В.А. Экологическая химия: Учеб. пособие для вузов. –СПб: «Химиздат», 2001. – 304 с.
3. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия Учеб. для студентов химико-технологических вузов. –М.: «Химия», 1981. –631с.
4. Кудрин А.В., Громова О.О. Микроэлементы в неврологии / А.В. Кудрин, О.А. Громова. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2006. – 304 с.
5. Практикум по неорганической химии: Учеб. для студентов химико-технологических вузов / под ред. Воробьева А.Ф., Дракина С.И. –М.: «Химия», 1984. – 246 с.
6. Практикум по общей и неорганической химии: Пособие для студентов вузов / В.И. Фролов, Т.М. Курохтина, З.Н. Дымова и др.; Под ред. Н.Н. Павлова, В.И. Фролов. –2-е изд., перераб. и доп. –М.: Дрофа, 2002. – 304 с.
7. Практикум по общей химии: Учеб. пособие / Под ред. С.Ф. Дунаева. – 4-е изд., перераб. и доп. –М.: Изд-во МГУ, 2005. – 336 с.
8. Реми Г. Курс неорганической химии. –М.: «Мир», т.1, 1963. –920 с.
9. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. – М.: Издательский дом «ОНИКС 21 век»: Мир, 2004. – 216 с.
10. Токсикологическая химия: учебник вузов / под ред. Т.В. Плетневой. – 2-е изд. Испр. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2006. – 512 с.
11. <http://www.webelements.narod.ru> – онлайн-справочник химических элементов периодической системы Д.И. Менделеева.

Содержание

Предисловие	5
Общая характеристика <i>s</i> -элементов	6
Элементы IA-группы	17
Элементы IIA-группы	23
УИЛР Тема: <i>s</i> -элементы IA–IIA-групп	33
Общая характеристика <i>p</i> -элементов	36
Элементы IIIA- группы	40
УИЛР Тема: Элементы IIIA-группы	46
Элементы IV-A группы	49
УИЛР Тема: Элементы IV-A группы	65
Элементы VA-группы	69
УИЛР Тема: Элементы VA-группы	101
Элементы VIA-группы	104
УИЛР Тема: Элементы VIA-группы	130
Элементы VIIA-группы	134
УИЛР Тема: Элементы VIIA-группы	150
Приложение	153
Литература	172

