

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего образования
«Сибирский государственный медицинский университет»
Министерства здравоохранения Российской Федерации

Л.А. Зейле, Н.И. Белоусова, Т.А. Шевцова

ХИМИЯ

КУРС ЛЕКЦИЙ

учебное пособие
для студентов 1-го курса медико-биологического факультета

Томск
Издательство СибГМУ
2022

УДК 54(075.8)

ББК 24.1я73

З 476

Зейле Л.А.

З 476

Химия. Курс лекций: учебное пособие / Л. А. Зейле, Н. И. Белоусова, Т. А. Шевцова. – Томск: Издательство СибГМУ, 2022. – 210 с.

Учебное пособие (курс лекций) разработано в соответствии с действующей рабочей программой по химии для медико-биологического факультета. В нём представлены лекции по разделам общей и неорганической химии, включающие: теоретические основы по разделам химии, необходимым для дальнейшего изучения курса биологической химии и других дисциплин; химию s-, p-, d-элементов с характеристикой их свойств и биологической роли. Все лекции сопровождаются вопросами для самоконтроля студентов по изучаемым темам. Также приведён список обязательной и дополнительной литературы для полного освоения курса.

Для студентов первого курса медико-биологического факультета медицинских вузов, обучающихся по направлениям подготовки: «медицинская биохимия», «медицинская биофизика», «медицинская кибернетика».

УДК 54(075.8)

ББК 24.1я73

Рецензент:

Л.А. Бобкова – канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии Томского государственного университета.

Утверждено и рекомендовано к печати Учебно-методической комиссией по направлениям подготовки «медицинская биохимия», «медицинская биофизика», «медицинская кибернетика» ФГБОУ ВО СибГМУ Минздрава России (протокол № 2 от 15 июня 2022 г.).

© Издательство СибГМУ, 2022

© Зейле Л.А., Белоусова Н.И., Шевцова Т.А., 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Лекция 1. Квантово-механическая модель атома. Периодическая система элементов	4
Лекция 2. Химическая связь. Метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО)	16
Лекция 3. Элементы химической термодинамики	43
Лекция 4. Элементы химической кинетики. Химическое равновесие	50
Лекция 5. Комплексные (координационные) соединения	61
Лекция 6. Растворы. Растворение веществ. Теории растворов	73
Лекция 7. Протолитические равновесия в растворах электролитов. Гетерогенные равновесия в системе раствор-осадок. Произведение растворимости. Гидролиз солей	86
Лекция 8. Буферные растворы	101
Лекция 9. Коллигативные свойства растворов	109
Лекция 10. Окислительно-восстановительные реакции. Окислительно-восстановительный потенциал	117
Лекция 11. Биогенные элементы. Химия <i>s</i> -элементов.....	124
Лекция 12. <i>p</i> -Элементы IV и V групп	144
Лекция 13. <i>p</i> -Элементы VI и VII групп	162
Лекция 14. <i>d</i> -Элементы побочных подгрупп I, II и VI групп	181
Лекция 15. <i>d</i> -Элементы побочных подгрупп VII и VIII групп	195
Список литературы	208

ЛЕКЦИЯ 1

ТЕМА: КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

ПЛАН:

1. Введение
2. Основные этапы развития представлений о строении атома
3. Квантовые числа электрона
4. Порядок заполнения электронами энергетических уровней и подуровней в атоме
5. Периодический закон Д.И. Менделеева в свете современных представлений о строении атома. Периодическая система элементов
6. Электронные конфигурации атомов и ионов
7. Энергетические характеристики атома

1. Введение

Окружающий нас мир материален и состоит из макромира и микромира. Микромир – мир элементарных частиц. Переводная константа из микромира в макромир – число Авогадро ($N = 6,02 \cdot 10^{23}$). Например, в микромире $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов меди (1 моль) будут иметь в макромире массу 64 г.

Все материальные объекты состоят из атомов и молекул – мельчайших частиц вещества. По современным представлениям, атом состоит из ядра, в которое входят нуклоны (протоны p и нейтроны n), и электронов (e), которые окружают ядро. Вся масса атома сосредоточена в ядре, так как массой всех электронов в атоме пренебрегают: $m(e) = 1/1836$ от $m(p)$ и $m(n)$. Ядро занимает точечный объём и его радиус приблизительно в 100000 раз меньше среднего радиуса атома.

В основе современного представления о строении атома лежит планетарная модель Резерфорда (1911 г.). Основные характеристики протона (p), нейтрона (n), электрона (e):

$$m(p) = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

$$m(p) = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

$$m(e) = 9,103 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$$

$$z(p) = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

$$z(n) = 0 \text{ Кл}$$

$$z(e) = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл},$$

где m – масса, z – заряд.

Заряды протона и электрона численно равны, а их знаки противоположны.

2. Основные этапы развития представлений о строении атома

Еще древние греки (2,5 тыс. лет до н.э.) Левкипп и Демокрит предложили термин «атом» («неделимый»), как кирпичик мироздания. До 19 века считалось, что атом неделим. Но открытие фотоэффекта, линейчатых спектров, радиоактивности указывало на сложное строение атома.

В 1903 г. **Дж. Томсон** предложил «пудинговую» модель: в положительно заряженном объёме атома находятся отрицательно заряженные «изюминки» – электроны. «Выковыривание» электронов приводит к химическим реакциям и образованию молекул.

В 1910 г. **М. Планк** создал квантовую теорию, согласно которой энергия (E) излучается не непрерывно, а порциями – квантами:

$$E = h \cdot \nu,$$

где h – постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·сек; ν – частота излучения.

Квант света с такой энергией ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·сек) называется *фотоном*.

Из уравнения Планка следует, что только частицы с большой частотой обладают высокой энергией.

На основе теории Планка **Эйнштейн** объяснил явление *фотоэффекта*, т.е. «вырывание» электронов с поверхности металла излучением с определённой частотой.

В 1911 г. **Резерфорд** предложил *планетарную модель атома*: электроны в атоме движутся вокруг положительно заряженного ядра по орбитам. Но тогда, теряя энергию, электрон должен будет в конце концов упасть на ядро, однако этого не происходит. Суть теории заключается в следующем:

1. Атом состоит из положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена практически вся масса атома, и вращающихся вокруг него отрицательно заряженных электронов. Диаметр ядра $\sim 10^{-13}$ см, а диаметр атома 10^{-8} см, т.е. радиус ядра \sim в 100000 раз (10^5) меньше среднего радиуса атома.

2. Атом электронейтрален, т.е. суммарный заряд электронов равен заряду ядра. Дальнейшие исследования показали, что число электронов и заряд ядра соответствуют порядковому номеру элемента.

3. Возникающая при вращении электронов центробежная сила компенсируется силой электростатического притяжения электронов к ядру.

В 1913 г. **Нильс Бор** предложил постулаты, которые объяснили модель Резерфорда и линейчатые спектры атома:

1) Электроны движутся по круговым, но только разрешенным орбитам, где выполняется соотношение:

$$m \cdot v \cdot r = n \cdot (h/2\pi),$$

где m – масса электрона,

v – скорость электрона,

r – радиус орбиты,

n – номер орбиты.

Целое число, кратное $h/2\pi$ – угловой момент движения электрона.

2) Излучение и поглощение энергии E происходит при переходе электрона из одного квантового состояния в другое:

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

Теория Бора хорошо объясняла линейчатые спектры атома водорода, но не объясняла сверхтонкую структуру линейчатых спектров и спектры более сложных атомов.

В 1924 г. **Луи де Бройль** – основатель волновой теории – высказал идею о том, что «все материальные объекты обладают

волновыми свойствами», и предложил уравнение для расчёта длины волны λ микрочастиц:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}, \text{ где}$$

h – постоянная Планка,

m – масса микрочастицы (в том числе электрона),

v – скорость микрочастицы.

Таким образом, электрон обладает двойственной природой, то есть, корпускулярно-волновыми свойствами (дуализм электрона). Движение электрона – колебание его волны. Волновые свойства электронов экспериментально подтверждались дифракцией на кристаллах и их интерференцией.

В 1927 г. **Гейзенберг** предложил *принцип неопределенности* – нельзя одновременно и точно определить координату и импульс электрона:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h$$

Произведение неопределенностей координаты (x) и импульса (p) электрона не меньше, чем h .

В 1926 г. **Э. Шрёдингер** предложил описывать движение микрочастиц волновым уравнением, в основе которого лежит уравнение колебания стоячей электромагнитной волны:

$$\Delta \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \Psi = 0, \text{ где}$$

E – полная энергия электрона,

U – потенциальная энергия,

Ψ (пси) – волновая функция электрона,

$\Delta \Psi$ – сумма вторых производных функции Ψ по трём координатам x , y , z .

Уравнение Шрёдингера математически связывает корпускулярные и волновые свойства электрона. При решении уравнения Шрёдингера получают соответствие энергии каждой из волновых функций электрона:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &\dots\dots\dots E_1, \\ \Psi_2 &\dots\dots\dots E_2, \\ \Psi_n &\dots\dots\dots E_n \end{aligned}$$

Ψ является решением уравнения Шрёдингера и очень важна для описания состояния электрона в атоме. Физический смысл имеет

квадрат волновой функции ψ^2 , который характеризует вероятность нахождения электрона в данной точке пространства вокруг ядра. Часть атомного пространства, в котором вероятность пребывания электрона более 90 %, называется *атомной орбиталью (АО)*.

Радиус АО – расстояние от ядра атома до максимальной электронной плотности.

Располагающиеся на разных расстояниях от ядра электроны образуют электронные слои – *энергетические уровни*.

3. Квантовые числа электрона

Состояние любого электрона в атоме можно описать с помощью набора четырёх квантовых чисел: **n, l, m, s**.

n – главное квантовое число. Характеризует удаленность электрона от ядра и общую энергию электрона данного энергетического уровня, соответствует номеру энергетического уровня и периода в периодической системе элементов (ПСЭ). Принимает положительные целочисленные значения от 1 до 7.

Энергетические уровни можно обозначать цифрами и буквами:

1	2	3	4	5	6	7
К	L	M	N	O	P	Q

Энергетический уровень состоит из подуровней.

1 уровень → 1 подуровень (s) – 1s

2 уровень → 2 подуровня (s, p) – 2s2p

3 уровень → 3 подуровня (s, p, d) – 3s3p3d

4 уровень → 4 подуровня (s, p, d, f) и т.д.

Номер энергетического уровня соответствует количеству подуровней на данном энергетическом уровне.

l – орбитальное (побочное) квантовое число, принимает значения от 0 до (n-1). Характеризует энергию электрона на энергетическом подуровне, тип подуровня и форму электронного облака. Значениям орбитального квантового числа $l = 0, 1, 2, 3$ соответствуют s-, p-, d-, f-подуровни.

$l = 0$ – подуровень s, форма орбитали сферическая, одна на каждом подуровне;

$l = 1$ – подуровень p, гантелеобразная (объёмная восьмёрка) форма орбитали, три на подуровне;

$\ell = 2$ – подуровень **d**, четырёхлепестковая («розетка») форма орбитали, пять на подуровне;

$\ell = 3$ – подуровень **f**, шестилепестковая («сложная розетка») форма орбитали, семь на подуровне.

Каждую орбиталь могут занимать 1 или 2 электрона.

m – магнитное квантовое число. Характеризует ориентацию электронного облака в трёхмерном пространстве координат друг относительно друга. Принимает значения: $-\ell, 0, +\ell$, всего $(2\ell + 1)$ значений. Например, для $\ell = 1$ магнитное квантовое число принимает значения: $-1, 0, +1$. **m** характеризует число орбиталей на подуровне, например: для $\ell = 2$ (d-подуровень) магнитное квантовое число имеет пять значений: $-2, -1, 0, +1, +2$, что соответствует пяти возможным ориентациям облака d-электрона в трёхмерном пространстве. В электронно-графической формуле 5 квантовых ячеек.



Форма и размер электронных орбиталей первых четырёх энергетических уровней представлены на рис. 1.

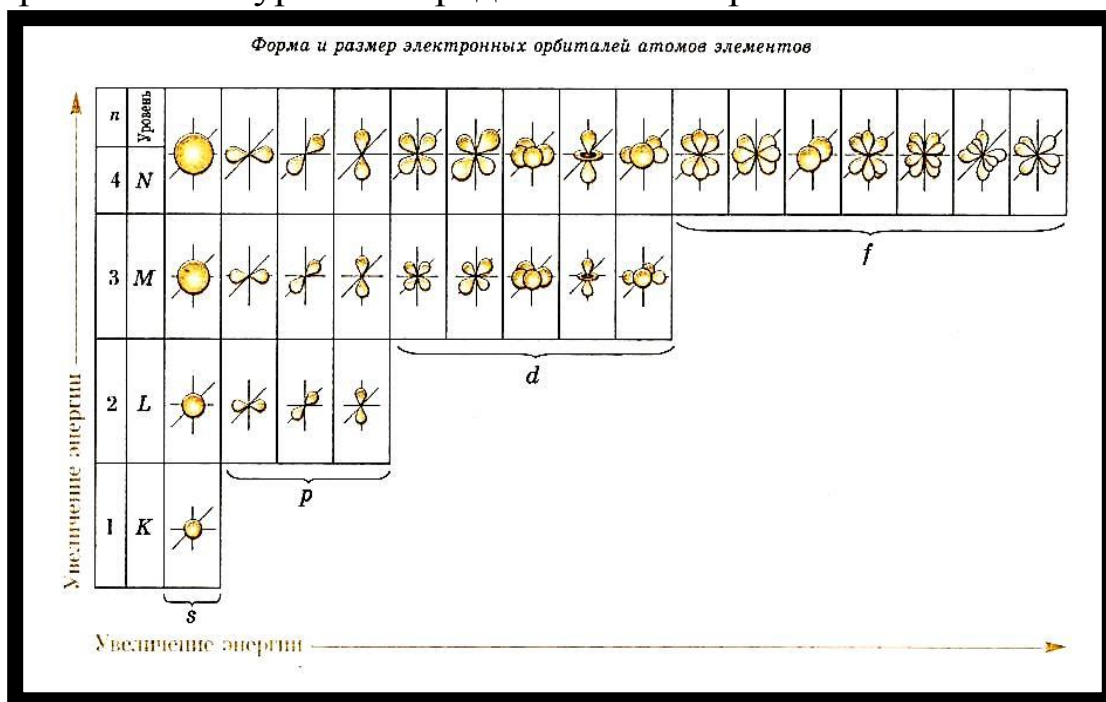


Рис. 1. Форма электронных орбиталей атомов элементов

s – спиновое квантовое число, принимает только два значения: $-1/2$ и $+1/2$. Характеризует собственный момент импульса (количества движения) электрона, т.е. вращение электрона вокруг

своей оси: по часовой стрелке при $s = +1/2$ и против часовой стрелки при $s = -1/2$.

Если на орбитали находится 1 электрон, то он является неспаренным; если 2 электрона, то они спарены и их спины антипараллельны.

4. Порядок заполнения электронами энергетических уровней и подуровней в атоме

Электроны заполняют уровни и подуровни в атоме в определённой последовательности в порядке возрастания их энергии в соответствии с принципом Паули и правилами Хунда и Клечковского.

Принцип Паули

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

Следствие: на одной орбитали может находиться не более двух электронов с антипараллельными спинами.

Например, два электрона 2-ого уровня на одной s -орбитали имеют следующие квантовые числа:

$$n=2, \ell=0, m=0, s = +1/2$$

$$n=2, \ell=0, m=0, s = -1/2$$

Правило Клечковского или принцип наименьшей энергии

Электроны в атоме заполняют уровни и подуровни в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n+\ell$), т.е. в порядке возрастания энергии. Если суммы для двух соседних подуровней равны, то вначале заполняется подуровень с меньшим значением главного квантового числа n .

Пример 1.

$$4s: \quad n = 4 \quad \ell = 0 \quad n + \ell = 4$$

$$3d: \quad n = 3 \quad \ell = 2 \quad n + \ell = 5$$

Сначала заполняется электронами 4s-, а затем 3d-подуровень в порядке возрастания $n+\ell$.

Пример 2.

$$4f: \quad n = 4 \quad \ell = 3 \quad n + \ell = 7$$

$$5d: \quad n = 5 \quad \ell = 2 \quad n + \ell = 7$$

Значения $n+l$ равны, поэтому вначале заполняется 4f-, а затем 5d-подуровень.

Правило Гунда

В пределах одного энергетического подуровня электроны заполняют орбитали так, чтобы абсолютное значение их суммарного спина было максимальным.

Пример. P: № = 15, число e^- = 15, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

На p-подуровне, имеющем 3 орбитали, абсолютное значение суммарного спина будет равно: $+1/2 \cdot 3 = 1\frac{1}{2}$



5. Периодический закон Д.И. Менделеева в свете современных представлений о строении атома. Периодическая система элементов

Периодический закон Д.И. Менделеева (1869 г.)

Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов.

Современная формулировка: *свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядер атомов элементов.*

Заряд ядра – главная атомная характеристика. Заряд ядра равен числу протонов в ядре и числу электронов в атоме.

В периодической системе элементов (ПСЭ) порядковый номер элемента соответствует заряду ядра и числу электронов в атоме. Номер периода равен числу энергетических уровней электронов в атоме и главному квантовому числу. Номер группы соответствует максимально возможному числу валентных электронов, т.е. электронов, которые участвуют в образовании химических связей.

Все элементы в ПСЭ подразделяют на 4 семейства: *s, p, d, f*, в зависимости от того, на какой подуровень попадает последний электрон при заполнении подуровней в атоме согласно правилу Клечковского.

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

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

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

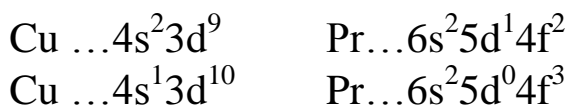
f-элементы: их валентные электроны находятся на *s-орбиталях внешнего уровня, d-орбиталях предвнешнего уровня и f-орбиталях третьего снаружи уровня* (лантаноиды и актиноиды).

6. Электронные конфигурации атомов и ионов

Заполнение электронами энергетических уровней и подуровней в атоме происходит в соответствии с правилом Клечковского.

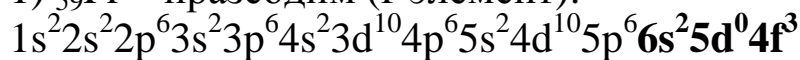
Заполнение электронами в атоме энергетических уровней и подуровней начинается с *s-подуровня* первого уровня. И далее – второй уровень (*s- и p-подуровни*), потом третий уровень (*s-, p-подуровни*), затем, с опережением, *s-подуровень* четвёртого уровня, далее *3d-подуровень*, затем *4p-подуровень*. С 5-го периода до лантана включительно этот порядок заполнения сохраняется. Далее – остановка, и происходит заполнение *4f-подуровня* у лантаноидов. Причём, у большинства лантаноидов происходит проскок электрона с *5d-подуровня* на *4f*. После заполнения *4f-подуровня* продолжается заполнение *5d-подуровня* с сохраняющимся вышеуказанным порядком заполнения, вплоть до актиния включительно. Затем – остановка, как и у лантана, а далее – заполнение *5f-подуровня* у актиноидов. Причём, в отличие от лантаноидов, проскок электрона с *6d-* на *5f-подуровень* происходит только у половины элементов-актиноидов, что объясняется гораздо большим атомным радиусом, чем у лантаноидов.

Для меди, например, действует *правило «проскока (провала) электрона»*: если до полного или половинного заполнения *d-* или *f-подуровня* не хватает одного электрона, то происходит *проскок электрона* с близлежащего верхнего подуровня (*s-* или *d-подуровня*):

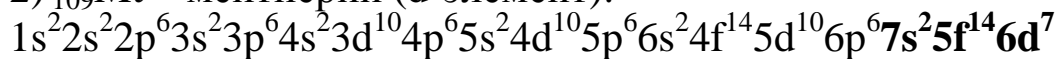


Примеры.

1) ${}_{59}\text{Pr}$ – празеодим (f-элемент):



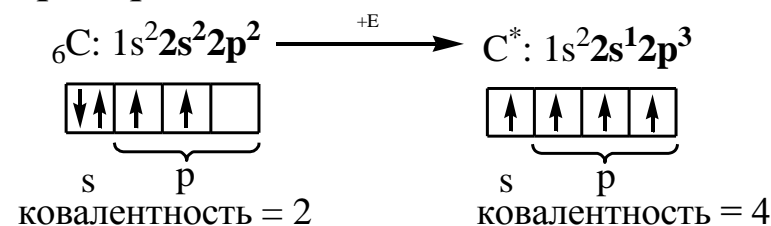
2) ${}_{109}\text{Mt}$ – мейтнерий (d-элемент):



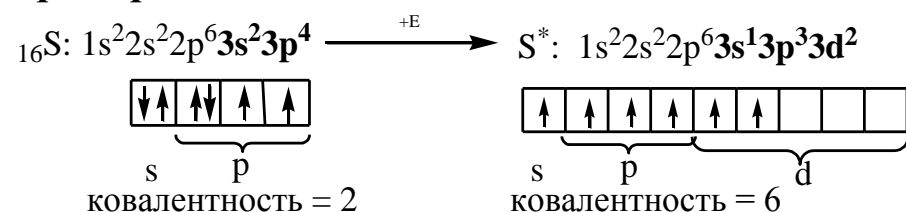
Атомы могут находиться в трёх состояниях: основном, возбуждённом и ионизированном.

Заполнение уровней электронами в атоме по принципу Паули, правилам Клечковского и Гунда называется *основным* (стационарным или невозбуждённым) состоянием атома. Если атом поглощает энергию, то происходит переход электронов с более низкого на более высокий энергетический уровень и атом переходит в *возбуждённое* состояние.

Пример 1.



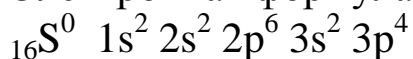
Пример 2.



Ионизированные атомы отличаются от нейтральных атомов строением валентных орбиталей.

Пример 3.

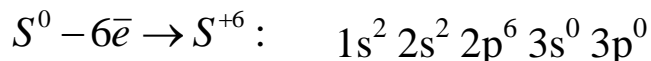
Электронная формула нейтрального атома серы:



Ионизированные состояния:



(min степень окисления; количество электронов максимально).



(max степень окисления; количество электронов минимально).

7. Энергетические характеристики атома

1. *Энергия ионизации* (потенциал ионизации) I (кДж/моль) – та энергия, которая необходима для отрыва электрона от атома. Чем она выше, тем меньше восстановительные и металлические свойства атома. По периоду слева направо I увеличивается, по группе сверху вниз – уменьшается.

2. *Энергия сродства к электрону* E (кДж/моль) – та энергия, которая выделяется в результате присоединения электрона к атому. Чем она выше, тем сильнее выражены окислительные и неметаллические свойства атома.

3. *Электроотрицательность* (Э.О. или X) – это способность атома притягивать электрон, рассчитывается как полусумма энергии ионизации и энергии сродства к электрону:

$$X = \frac{I + E}{2}$$

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Из чего состоит атом?
2. Дайте определение и приведите характеристики входящих в атом элементарных частиц.
3. Как развивались представления о строении атома?
4. В чём заключается дуализм свойств электрона?
5. Какие свойства электрона учитываются в уравнении де Бройля?
6. Приведите уравнение Шрёдингера.
7. Дайте понятие волновой функции электрона. Что означает её квадрат?
8. Перечислите и охарактеризуйте квантовые числа электрона.
9. Как можно рассчитать максимальное число электронов на энергетических уровне и подуровне, используя соответствующие квантовые числа?
10. Что показывает полный набор квантовых чисел?
11. Каков порядок заполнения электронами энергетических уровней и подуровней в атоме? Принцип наименьшей энергии (правило Клечковского), принцип Паули, правило Гунда.
12. Сформулируйте периодический закон Д.И. Менделеева.
13. Связь строения атома с ПСЭ:
 - а) что означает порядковый номер элемента?

- б) что показывает номер периода?
в) что означает номер группы?
14. Электронные конфигурации атомов элементов. *s*-, *p*-, *d*-, *f*-семейства элементов.
 15. Назовите и охарактеризуйте возможные состояния атома.
 16. Перечислите энергетические характеристики атома.

ЛЕКЦИЯ 2

ТЕМА: ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ (ВС) И МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (МО)

ПЛАН:

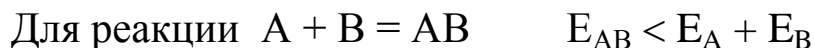
1. Введение
2. Характеристики химической связи
3. Виды химической связи
4. Ковалентная связь
 - 4.1. Метод валентных связей (ВС)
 - 4.2. Механизмы образования ковалентной связи
 - 4.3. Свойства ковалентной связи
 - 4.4. Гибридизация атомных орбиталей
 - 4.5. Метод молекулярных орбиталей (МО-ЛКАО)
5. Ионная связь
 - 5.1. Характеристики ионной связи
 - 5.2. Свойства ионной связи
6. Металлическая связь
7. Водородная связь
8. Межмолекулярные взаимодействия

1. Введение

Свойства химических соединений в значительной степени зависят от вида химической связи. В образовании химической связи принимают участие только внешние и предвнешние электроны, которые называются «валентными».

Химическая связь (ХС) – совокупность всех сил взаимодействия между атомами, в результате чего образуется ион, молекула или кристалл.

Основным условием образования ХС является понижение полной энергии многоатомной системы по сравнению с энергией изолированных атомов.



2. Характеристики химической связи

1. **Энергия связи ($E_{св.}$)** – это энергия, выделяющаяся при образовании связи или расходуемая на её разрыв. Измеряется в кДж/моль. Зависит от природы и количества атомов, участвующих в образовании ХС, а также от кратности (порядка) связи.

$$E(\text{H-H}) = 435 \text{ кДж/моль} \quad E(\text{N}\equiv\text{N}) = 940 \text{ кДж/моль}$$

2. **Длина связи ($l_{св.}$)** – расстояние между ядрами соседних атомов в молекуле. Измеряется в нм ($1\text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) или в Å ($1\text{ Å} = 10^{-8} \text{ см}$). Зависит от кратности связи (чем > кратность, тем < $l_{св.}$).

В одготипных соединениях (HF – HCl – HBr – HI) длина связи закономерно изменяется: длина связи возрастает, а её энергия уменьшается.

Взаимосвязь $E_{св.}$ и $l_{св.}$:

Молекула	HF	HCl	HBr	HI
$l_{св.}$, нм	0,092	0,128	0,142	0,162
$E_{св.}$, кДж/моль	566	432	366	298

3. **Угол связи (валентный угол)** образован воображаемыми линиями, соединяющими центры взаимодействующих атомов. Связан с геометрической структурой молекул. Например, молекула BeCl_2 – линейная (угол связи 180^0), а молекула воды – угловая (угол связи $104,5^0$).

4. **Дипольный момент (μ)** – количественная характеристика полярности связи, измеряется в дебаях. Дипольный момент – векторная величина, направленная от (+) к (-).

$$\vec{\mu} = \delta \cdot l_{\text{дип.}}$$

где: δ – заряд полюса [Кл] ; $l_{\text{дип.}}$ – длина диполя [м]

Дебай (Д): $1\text{ Д} = 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$

Если $\mu = 0$ Д – ХС неполярная;

$\mu = 1-2$ Д – ХС малополярная;

$\mu = 2-4$ Д – ХС средней полярности;

$\mu > 4$ Д – ХС сильнополярная.

Полярность связи и полярность молекулы не всегда совпадают. Это зависит от геометрической структуры молекулы. Различают дипольные моменты ХС и молекулы. Для многоатомных молекул дипольный момент равен векторной сумме дипольных моментов отдельных связей: $\mu_{\text{мол.}} = \sum \mu_{\text{св.}}$

Пример. В молекуле CO_2 связи $\text{C} = \text{O}$ полярны, а сама молекула – нет, т.к. она имеет линейную структуру, а векторы связей направлены в противоположные стороны:



3. Виды химической связи

Различают основные виды химической связи:

- ковалентная (полярная и неполярная);
- ионная;
- металлическая;
- водородная (межмолекулярная и внутримолекулярная).

4. Ковалентная связь

Это связь, образованная между атомами неметаллов.

Э. Франкленд в 1833 г. ввел понятие *валентности* как «соединительной силы». Это способность одного атома удерживать определенное число других атомов. В 1916 г. Дж. Льюис на основе модели атома Резерфорда предложил теорию ковалентной химической связи: ХС образуется в результате объединения двух неспаренных электронов (общая электронная пара), каждый из которых принадлежит отдельному атому неметалла. Однако Льюис не смог объяснить, почему два отрицательно заряженных электрона, которым полагалось отталкиваться, объединяются в общую электронную пару.

Научное объяснение этой гипотезе дали учёные В. Гайтлер и Ф. Лондон (1927 г.) путём приближенного решения уравнения Шрёдингера для молекулы водорода. С помощью квантово-механических расчётов учёные доказали, что при образовании молекулы происходит перекрывание электронных орбиталей 2-х атомов, имеющих неспаренные валентные электроны с антипараллельными спинами. Радиус каждого из двух атомов водорода $0,53\text{Å}$. Если бы перекрывания электронных орбиталей не было, то длина связи между атомами должна была бы составлять 2 радиуса, т.е. $1,06\text{Å}$, а по расчётам она оказалась равной $0,84\text{Å}$ и практически совпала с экспериментально определенной длиной связи $0,74\text{Å}$. Зависимость потенциальной энергии двух атомов водорода от межъядерного расстояния изображена на рис. 2.

Если сближаются 2 атома водорода, у которых валентные электроны имеют антипараллельные спины, то общая энергия уменьшается; на расстоянии $0,74\text{Å}$ – энергия минимальна. А при дальнейшем сближении атомов энергия растёт, т.к. возрастает сила отталкивания между положительно заряженными ядрами.

При сближении двух атомов, у которых электроны имеют параллельные спины, энергия увеличивается и образования связи не происходит.

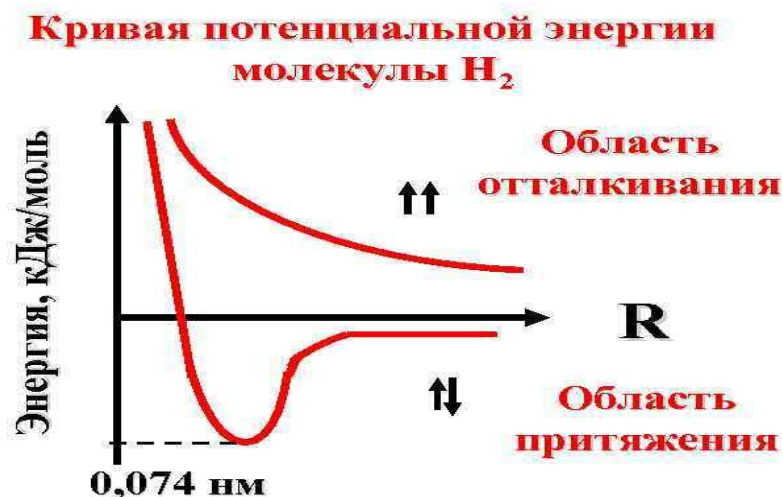


Рис. 2. Кривая потенциальной энергии молекулы водорода при сближении атомов с параллельными и антипараллельными спинами электронов

Образование связи – экзотермический процесс, то есть энергия выделяется ($E_{\text{св.}} = 100 \div 1000$ кДж/моль). Ковалентная связь, возникающая при образовании молекул H_2 и HCl , показана на рис. 3.

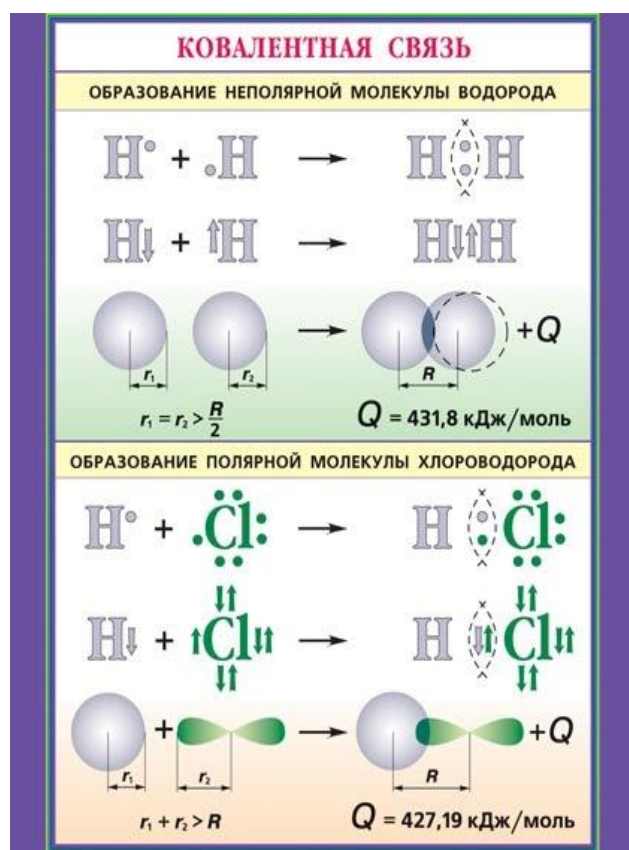


Рис. 3. Образование молекул с неполярной и полярной ковалентными связями

Неполярная ковалентная связь – это связь, образовавшаяся между атомами с одинаковой электроотрицательностью: $\text{H}-\text{H}$; $\text{Cl}-\text{Cl}$; $\text{N}\equiv\text{N}$.

Полярная ковалентная связь – это связь, образованная между атомами с разной электроотрицательностью: $\text{H}-\text{Cl}$; $\text{H}-\text{S}-\text{H}$.

В современной теории ХС для объяснения её образования между атомами используют два метода:

метод валентных связей (ВС) – метод локализованных электронных пар – теория Льюиса-Полинга;

метод молекулярных орбиталей (МО-ЛКАО) – метод линейной комбинации атомных орбиталей – теория Р. Малликена и Ф. Гунда.

4.1. Метод валентных связей (ВС)

Основные положения метода ВС

1. ХС между атомами образуется в результате обобществления валентных электронов двух связывающихся атомов, т.е. образования общих электронных пар.

2. Общие электронные пары образуют лишь неспаренные электроны с антипараллельными спинами.

3. При образовании ХС происходит частичное перекрывание атомных орбиталей, что приводит к увеличению электронной плотности в межъядерном пространстве.

4. ХС тем прочнее, чем в большей степени перекрываются соответствующие атомные орбитали.

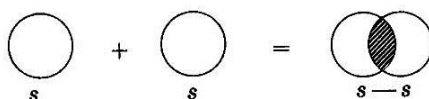
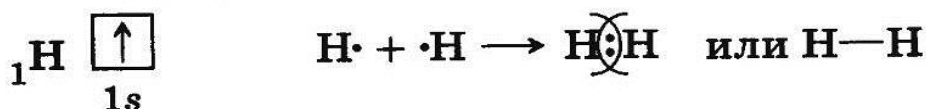
Условия устойчивого перекрывания:

- 1) одинаковый знак волновых функций;
- 2) близость энергий атомных орбиталей;
- 3) наличие элементов симметрии.

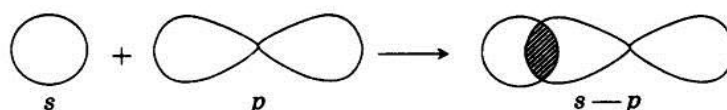
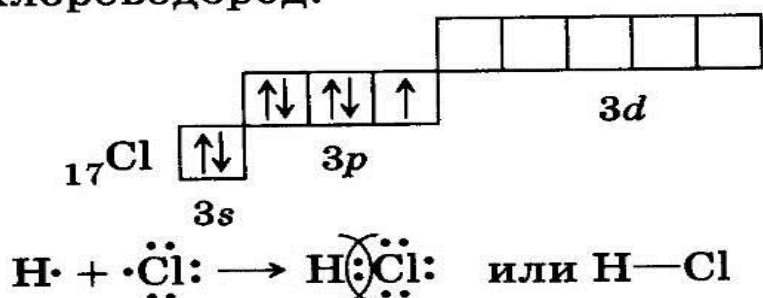
4.2. Механизмы образования ковалентной связи:

а) *ковалентный, или обменный, механизм.* Действует, когда атомы образуют общие электронные пары за счёт объединения неспаренных валентных электронов с антипараллельными спинами, принадлежащих разным атомам. Для молекул водорода и хлороводорода образование ковалентной связи по обменному механизму выглядит следующим образом:

H₂ — водород:



HCl — хлороводород:



Число неспаренных электронов у многих атомов увеличивается за счет распаривания спаренных электронов при получении ими дополнительной энергии, если на валентном уровне есть свободные

орбитали. Этот процесс является переходом атома в *возбужденное состояние*. Основное и возбужденное состояния атома углерода показаны на рис. 4.

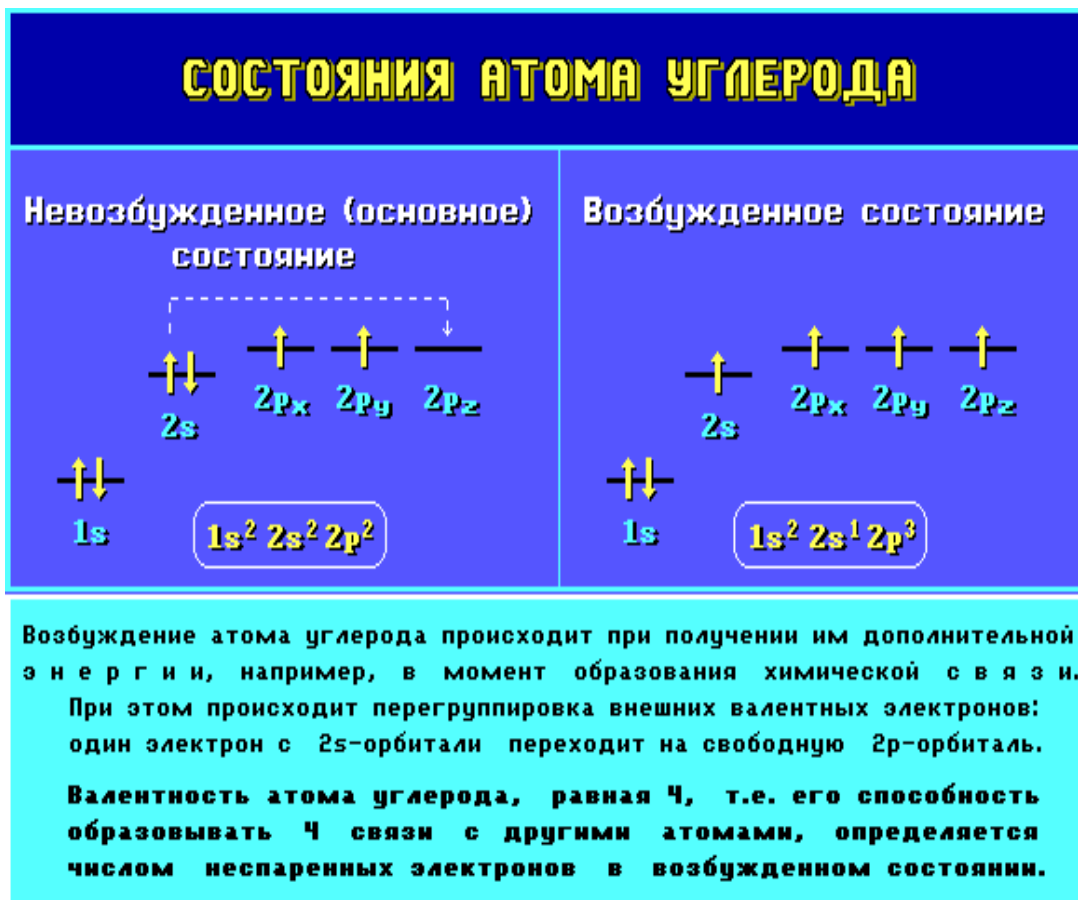


Рис. 4. Состояния атома углерода

б) донорно-акцепторный механизм. Общие электронные пары образуются объединением пары валентных электронов одного атома (донора) со свободной электронной орбиталью другого атома (акцептора). Ниже показано образование иона аммония.



Разные механизмы образования ковалентной связи показаны на рис. 5.

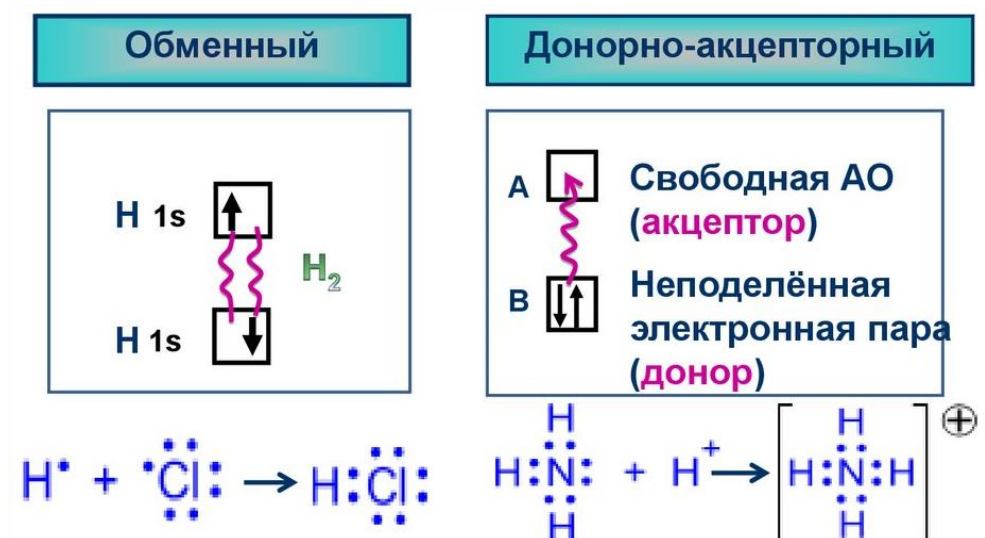


Рис. 5. Механизмы образования ковалентной связи

4.3. Свойства ковалентной связи

1. **Кратность** – число электронных пар между двумя атомами. Кратность обусловлена характером перекрывания атомных орбиталей.

Существуют связи:

одинарная « – » (простая), например, C-C (1,54Å);

двойная « = », например, C=C (1,34Å);

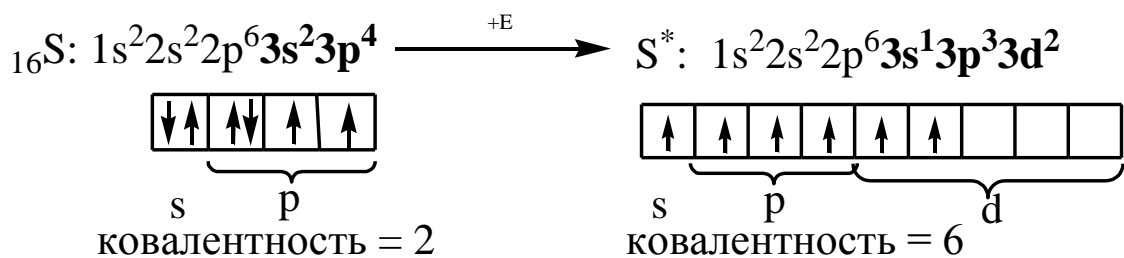
тройная « ≡ », например, C≡C (1,20Å).

Повышение кратности связи увеличивает прочность молекулы (энергию связи) и уменьшает длину связи.

Молекула	F ₂	O ₂	N ₂
Кратность связи	1	2	3
E _{св.} , кДж/моль	159	494	945

2. **Насыщаемость** – максимально возможное число связей, определяемое числом неспаренных электронов в атоме. Это число может увеличиваться при возбуждении.

Так, у атома S в основном состоянии электронная формула ...3s²3p⁴3d⁰, а в возбуждённом – S*: ...3s¹3p³3d². Число неспаренных электронов стало равным 6. Отсюда максимальная ковалентность равна 6, то есть атом S может образовывать с соседними атомами максимально 6 химических связей (высшая валентность соответствует номеру группы).



3. **Направленность** связи обусловлена перекрыванием электронных орбиталей и определяется их направленностью в пространстве. Так как электронные орбитали (кроме s) направлены в пространстве, то и химические связи пространственно направлены.

В зависимости от способа перекрывания различают σ -, π - и δ -связи. Направленность ковалентной связи определяется валентным углом между атомами в молекуле, который зависит от вида гибридизации атомных орбиталей и определяет геометрию молекул.

σ -связь – самая прочная, имеет одну область перекрывания, возникает при перекрывании орбиталей: $s - s$, $s - p$, $p - p$, $p - d$, $d - d$, направленных вдоль одной оси.

π -связь – менее прочная, имеет 2 области перекрывания, которые лежат над и под линией, соединяющей ядра атомов, по линии, перпендикулярной линии связи. Некоторые примеры σ - и π -связей приведены на рис. 6.

δ (дельта)-связь – непрочная, при которой перекрываются d -орбитали четырьмя лепестками (4 области перекрывания). Перекрывания орбиталей при образовании π - и δ -связей показаны на рис. 7.

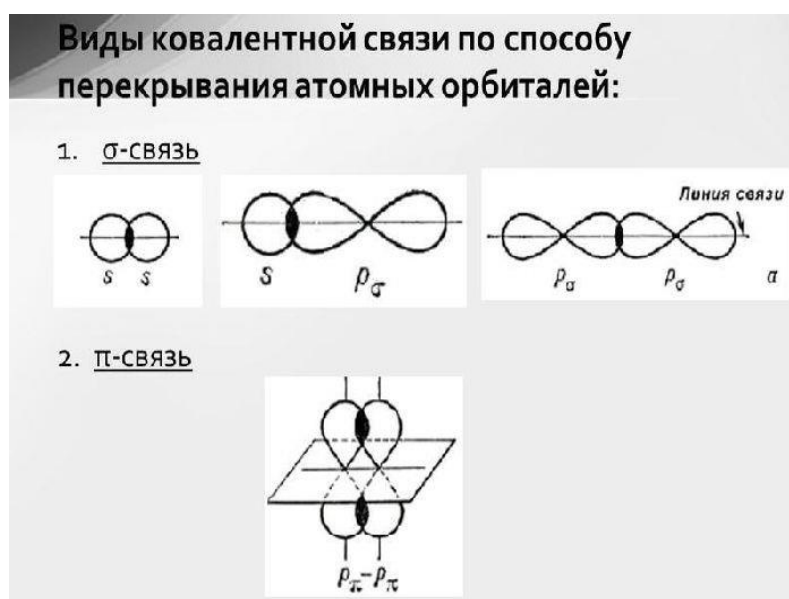
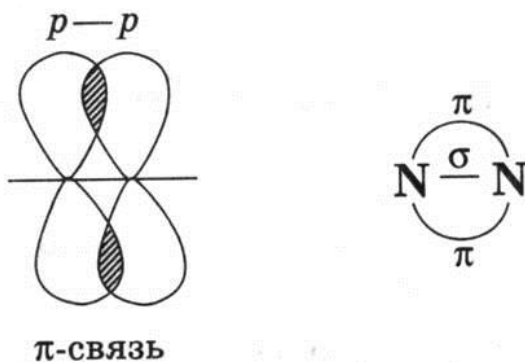


Рис. 6. Различные способы перекрывания атомных орбиталей

По прочности химического взаимодействия эти виды связей располагаются в следующей ряд: $\sigma > \pi > \delta$.

π - и δ -взаимодействия возникают как дополнительные к σ -взаимодействию.

Пример. В молекуле N_2 – тройная связь (1 σ - и 2 π -связи).



Перекрывание орбиталей при образовании π - и δ -связей

- ◆ В случае π -связи два максимума электронной плотности находятся по обе стороны от линии связи.
- ◆ В случае δ -связи в пространстве между атомами находятся четыре максимума электронной плотности (перекрывание четырех лепестков электронных облаков).

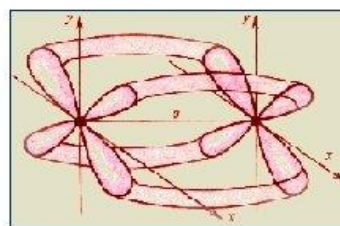
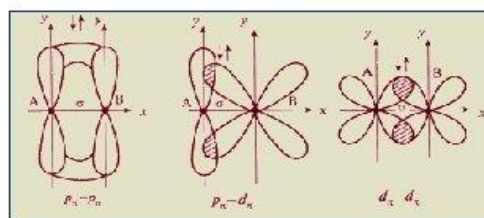


Рис. 7. Образование π - и δ -связей

Если электронные орбитали равномерно распределены по всей молекуле или иону, то такая связь называется делокализованной. Делокализация π -связей на примере молекулы бутадиена-1,3 показана на рис. 8.

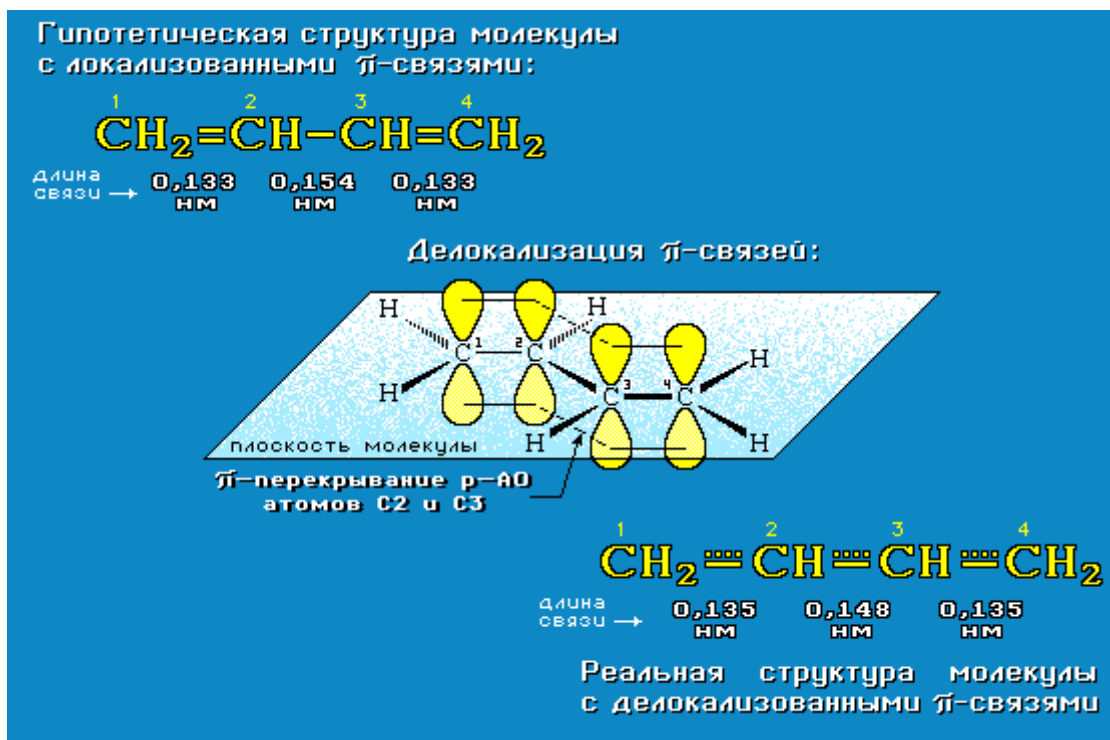


Рис. 8. Делокализованные π -связи в молекуле бутадиена-1,3

Направленность ковалентных связей определяет пространственную структуру (геометрию) молекул, состоящих из более чем двух атомов. Это объясняет предложенная Л. Полингом идея о гибридизации атомных орбиталей (см. п. 4.4).

4. **Полярность** – это смещение электронной плотности молекулярной или атомной орбитали к атому с большей электроотрицательностью. В молекулах с неполярной ковалентной связью электронная плотность молекулярной орбитали распределена абсолютно симметрично вокруг ядер соединяющихся атомов, а в полярных – смещена к более электроотрицательному элементу, что приводит к появлению на атоме этого элемента частично отрицательного заряда δ^- , а на другом атоме – частично положительного заряда δ^+ . Образуется диполь, мерой полярности которого служит дипольный момент μ , измеряемый в Дебаях (Д) или в кулонах, умноженных на метр:

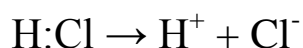
НСl $\mu = 1,05$ Д или $0,347 \cdot 10^{-29}$ Кл·м – более полярна

HI $\mu = 0,38$ Д или $0,127 \cdot 10^{-29}$ Кл·м – менее полярна

Значения дипольного момента как связи, так и молекулы являются важными характеристиками их реакционной способности. Обычно, чем больше их полярность, тем выше реакционная способность.

5. Поляризуемость – способность электронной плотности ковалентной связи смещаться под действием внешнего электрического поля или других воздействий, то есть это способность молекулы с неполярной или малополярной связью становиться полярной в окружении полярных молекул.

Так, молекула газообразного HCl под действием полярных молекул воды диссоциирует на ионы, так как ковалентная полярная связь становится ионной:



Поляризуемость количественно выражается в дебаях (Д). Под действием внешнего электрического поля происходит смещение электронной плотности молекулярной или атомной орбитали и возникает наведённый, или индуцированный, дипольный момент. Индуцированный диполь может вызвать резкое изменение реакционной способности отдельных связей и молекулы в целом.

Так, в молекуле HI поляризуемость связи (подвижность общей электронной пары) значительно больше, чем в молекуле HF, поэтому кислота HI относится к сильным, а кислота HF – к слабым кислотам, несмотря на то, что полярность связи в HF в несколько раз выше, чем в HI ($\mu_{\text{HF}} = 1,5\text{Д}$, а $\mu_{\text{HI}} = 0,4\text{Д}$).

4.4. Гибридизация атомных орбиталей

Химические свойства молекулы зависят также и от её геометрии. Л. Полинг (1931 г.) объяснил геометрию молекул, предложив понятие гибридизации атомных орбиталей. Его теория объясняла, почему центральный атом, имеющий электроны с разной энергией, образует равноценные по энергии связи с другими атомами.

Гибридизация – это смешивание атомных орбиталей валентных электронов атома перед образованием ХС, в результате чего происходит выравнивание их по энергии и по форме. Гибридизации подвергаются атомные орбитали с близкой энергией. Число гибридных орбиталей равно суммарному числу исходных орбиталей.

Гибридизация – процесс эндотермический, но затраты на неё полностью компенсируются энергией, которая выделяется при образовании ХС, поскольку образование ХС – процесс экзотермический.

Процесс гибридизации сопровождается изменением формы электронных орбиталей, поэтому ХС с участием гибридных орбиталей обладают большей прочностью, чем связи с «чистыми» орбиталями. Геометрическая форма молекулы определяется типом гибридизации атомных орбиталей.

Виды гибридизации

Существуют следующие основные виды гибридизации атомных орбиталей центрального атома: sp -, sp^2 -, sp^3 -, sp^3d^2 -, sp^3d -гибридизация и другие. Ниже приведены некоторые виды гибридизации для неорганических соединений элементов второго периода.

В молекуле $BeCl_2$ – sp -гибридизация. Атом Be перед гибридизацией переходит в возбужденное состояние: s - и p -электронные орбитали с неспаренными электронами подвергаются гибридизации, в результате чего образуются 2 гибридные орбитали, направленные из одного центра в противоположные стороны. Угол между гибридными орбиталями составляет 180° , геометрическая структура молекулы линейная.

У атома хлора имеется 1 неспаренный p -электрон ($Cl: \dots 2s^2 2p^5$), который участвует в образовании связи с атомом Be ; sp -гибридизация в молекуле $BeCl_2$ показана на рис. 9.

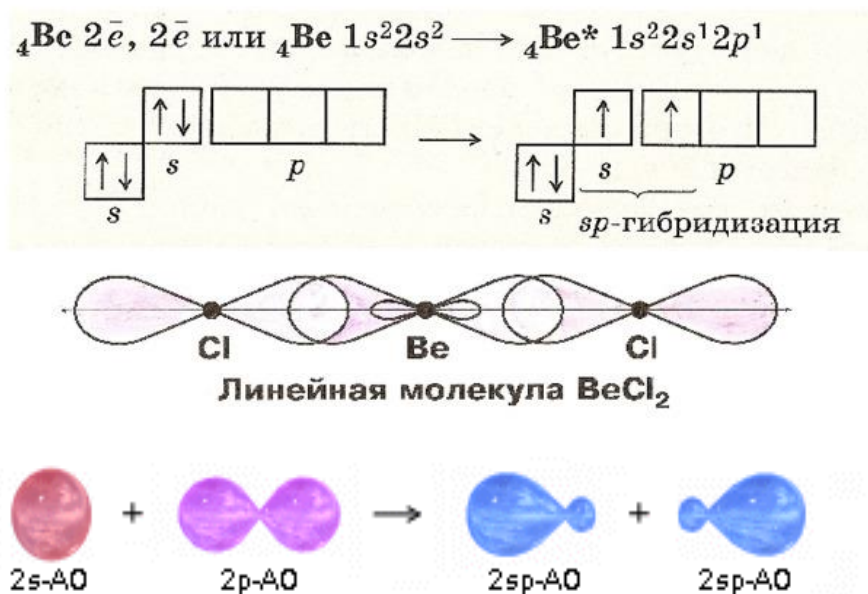
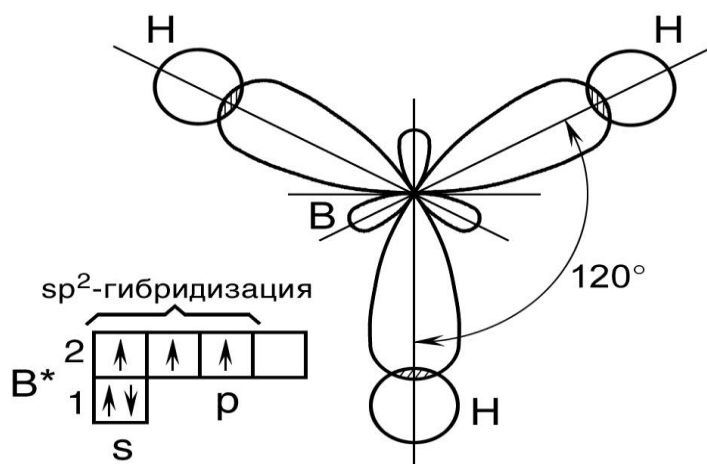


Рис. 9. sp -гибридизация связей в молекуле $BeCl_2$

В молекуле BH_3 – sp^2 -гибридизация, угол между гибридными орбиталями составляет 120° , геометрическая структура молекулы –

плоский треугольник. Гибридные орбитали бора перекрываются с s -электронными орбиталями трёх атомов водорода.



В молекуле CH_4 – sp^3 -гибридизация. Угол между четырьмя гибридными орбиталями ($\text{C}^* \dots 2s^1 2p^3$) составляет $109^\circ 28'$, геометрическая структура молекулы – тетраэдр. Расположение sp^3 -гибридных орбиталей в молекуле метана показано на рис. 10.

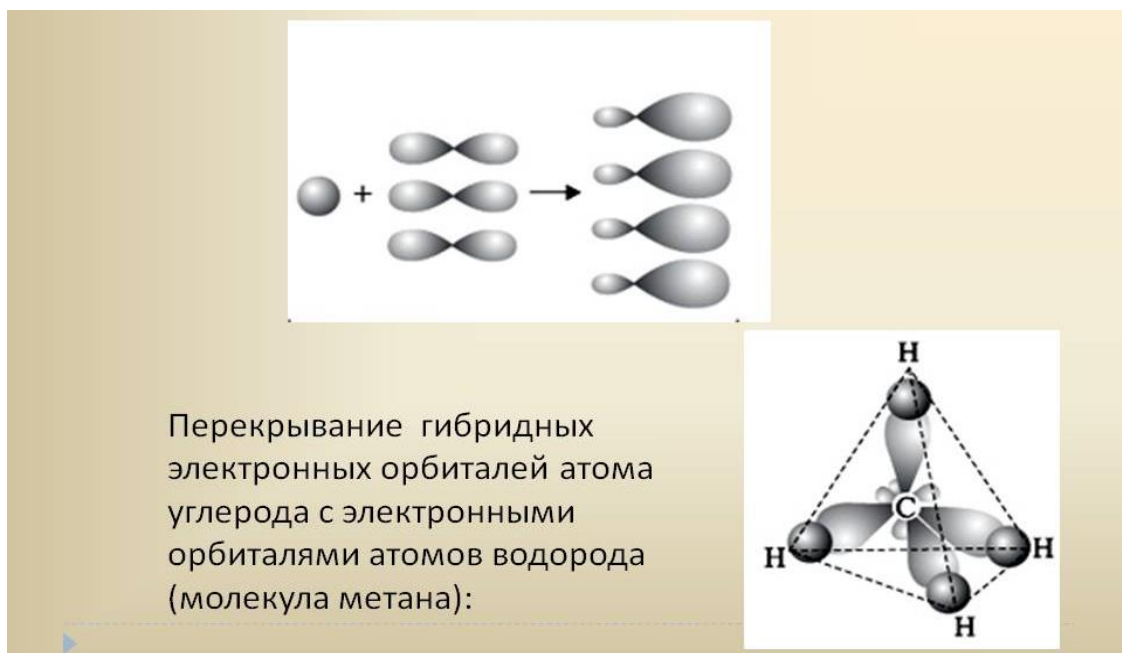


Рис. 10. sp^3 -гибридизация атомных орбиталей

В молекуле SF_6 – sp^3d^2 -гибридизация. $\text{S}^0 \dots 3s^2 3p^4$; $\text{S}^* \dots 3s^1 3p^3 3d^2$.

Угол между гибридными орбиталями составляет 90° , они направлены к вершинам октаэдра. Расположение гибридных орбиталей в молекуле SF_6 показано на рис. 11.

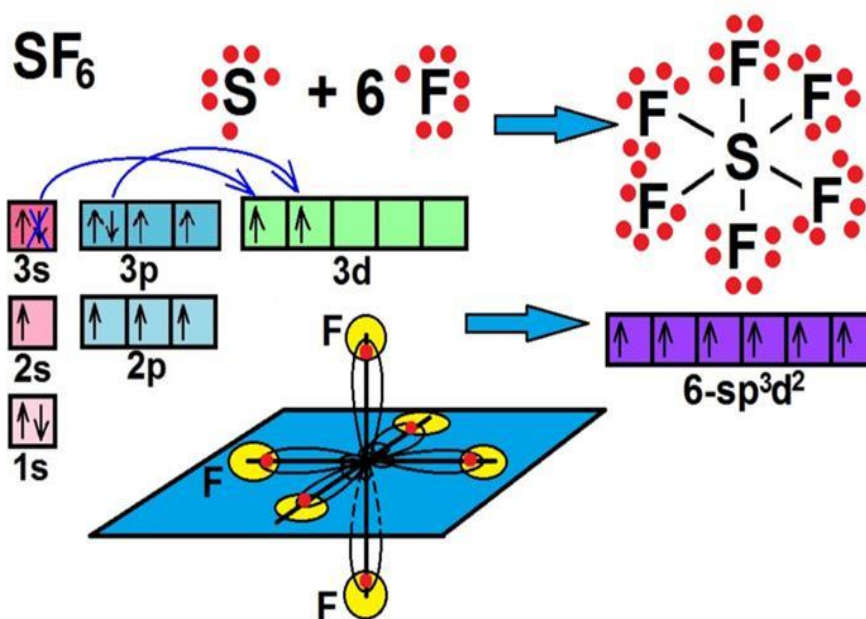


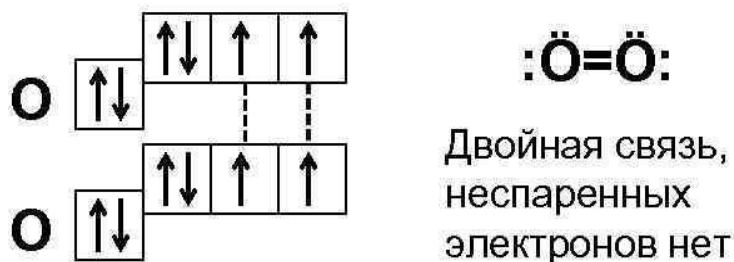
Рис. 11. sp^3d^2 -гибридизация атомных орбиталей

Метод ВС имеет слабые стороны. Он не объясняет:

- присутствия в молекулах неспаренных электронов и их роли в молекуле;
- существования некоторых частиц – молекулярных ионов, в которых ХС осуществляется не парой, а одним электроном (H_2^+ , He_2^+);
- ряд свойств комплексных соединений (их окраску и др.);
- магнитных свойств молекул и ионов, например, парамагнетизм молекулы кислорода, т.е. её взаимодействия с магнитным полем.

На рис. 12 показана проблема молекулы кислорода, если описывать её по методу ВС. Действительно, при двойной связи между атомами не должно быть неспаренных электронов и, таким образом, молекула O_2 должна быть диамагнетиком (молекула выталкивается из магнитного поля). А исследования показали, что она парамагнитна, поскольку втягивается в магнитное поле, то есть в ней есть неспаренные электроны, так как именно неспаренный электрон создает постоянный магнитный момент. Объяснение этого стало возможным лишь с помощью метода молекулярных орбиталей (МО).

Описание по методу ВС:



Экспериментальные данные:

$E_{\text{дисс}} = 498 \text{ кДж/моль} \Rightarrow$ двойная связь
Парамагнитна \Rightarrow есть неспаренные электроны

Рис. 12. Проблема молекулы кислорода с позиций метода ВС

4.5. Метод молекулярных орбиталей (МО-ЛКАО)

Более универсальным методом является *метод молекулярных орбиталей*, предложенный Р. Малликеном и Ф. Гундом.

Молекула рассматривается как единая система, состоящая из всех ядер и всех электронов, при этом образуются многоцентровые молекулярные орбитали, заполнение которых происходит по тем же правилам, что и для атомных орбиталей. Молекулярные орбитали гораздо сложнее атомных и обозначаются: σ -«сигма», π -«пи», δ -«дельта», ϕ -«фи».

Молекулярные орбитали образуются при сложении и вычитании атомных орбиталей (молекулярная орбиталь есть линейная комбинация атомных орбиталей МО-ЛКАО).

Сложение атомных орбиталей (волновых функций) двух электронов учитывает одновременное нахождение электронов между ядрами атомов и образование *связывающей* молекулярной орбитали, для которой характерно увеличение электронной плотности в межъядерном пространстве. Вычитание учитывает их одновременное нахождение за ядрами, образование *разрыхляющей* молекулярной орбитали, для которой характерно обращение электронной плотности в межъядерном пространстве в ноль. ХС возникает, если число электронов на связывающей орбитали больше, чем число электронов на разрыхляющей. Вычитание атомных орбиталей означает учет вероятности одновременного нахождения связывающих электронов за линией связи (за ядрами). Но если электронов больше, то они попадут на разрыхляющие орбитали.

Основные положения метода МО-ЛКАО

1. В результате линейной комбинации две атомные орбитали (АО) формируют две молекулярные орбитали (МО) – связывающую, энергия которой ниже, чем энергия АО, и разрыхляющую, энергия которой выше энергии АО.
2. Электроны в молекуле располагаются на молекулярных орбиталях в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда.
3. *Порядок (или кратность) связи* (П.С.) равен полусумме разности электронов на связывающих МО и на разрыхляющих МО:

$$\text{П. С.} = \frac{\sum \bar{e} \text{ связ.} - \sum \bar{e} \text{ разр.}}{2}$$

Если П.С. > 0, но < 1, то молекула или молекулярный ион существуют, но неустойчивы.

Если П.С. ≥ 1, молекула или ион существуют и устойчивы. Чем больше П.С., тем прочнее связь.

На рис. 13 показан порядок заполнения электронами молекулярных орбиталей молекулы Н₂ и молекулярного иона Н₂⁻. Электронная конфигурация молекулы Н₂: (σ^{связ.}1s)²(σ^{разр.}1s)⁰, П.С.=1, молекула устойчива, диамагнетик.

Для молекулярного иона Н₂⁻:

(σ^{связ.}1s)²(σ^{разр.}1s)¹, П.С.=0,5, ион неустойчив, парамагнетик.

Для гомоядерных молекул элементов I и II периода П.С.Э до азота (N₂) включительно порядок заполнения молекулярных орбиталей следующий:

$$(\sigma^{\text{связ.}} 1s)(\sigma^{\text{разр.}} 1s)(\sigma^{\text{связ.}} 2s)(\sigma^{\text{разр.}} 2s)(\pi^{\text{связ.}} 2p_y) = (\pi^{\text{связ.}} 2p_z)(\sigma^{\text{связ.}} 2p_x)$$

$$(\pi^{\text{разр.}} 2p_y) = (\pi^{\text{разр.}} 2p_z)(\sigma^{\text{разр.}} 2p_x)$$

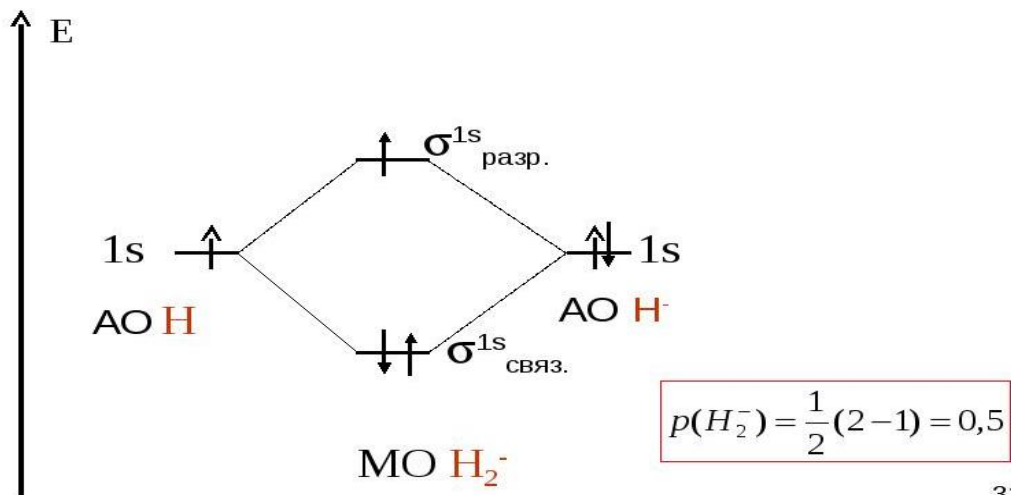
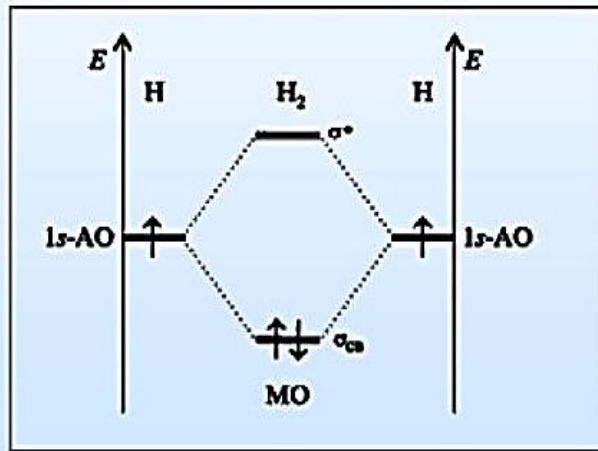
А после азота до конца II периода σ^{связ.}2p_x-орбиталь заполняется перед π-МО:

$$(\sigma^{\text{связ.}} 1s)(\sigma^{\text{разр.}} 1s)(\sigma^{\text{связ.}} 2s)(\sigma^{\text{разр.}} 2s)(\sigma^{\text{связ.}} 2p_x)(\pi^{\text{связ.}} 2p_y) = (\pi^{\text{связ.}} 2p_z)$$

$$(\pi^{\text{разр.}} 2p_y) = (\pi^{\text{разр.}} 2p_z)(\sigma^{\text{разр.}} 2p_x)$$

Это объясняется тем, что из-за энергетической близости σ2s- и σ2p_x-орбиталей они взаимно отталкиваются и становится энергетически более выгодным заполнение (π^{связ.}2p_y)=(π^{связ.}2p_z)-орбиталей, чем σ^{связ.}2p_x-орбиталь.

Образование молекулы H₂ по методу молекулярных орбиталей



31

Рис. 13. Образование молекулы водорода и молекулярного иона H₂⁻ по методу МО

Энергетическая диаграмма молекулы азота по методу МО показана на рис. 14.

Электронная конфигурация молекулы N₂ (14 e):

$(\sigma^{\text{связ.}} 1s)^2 (\sigma^{\text{разр.}} 1s)^2 (\sigma^{\text{связ.}} 2s)^2 (\sigma^{\text{разр.}} 2s)^2 (\pi^{\text{связ.}} 2p_y)^2 = (\pi^{\text{связ.}} 2p_z)^2 (\sigma^{\text{связ.}} 2p_x)^2$;
 ПС = 3; молекула существует, устойчива, очень прочная (тройная связь), диамагнетик.

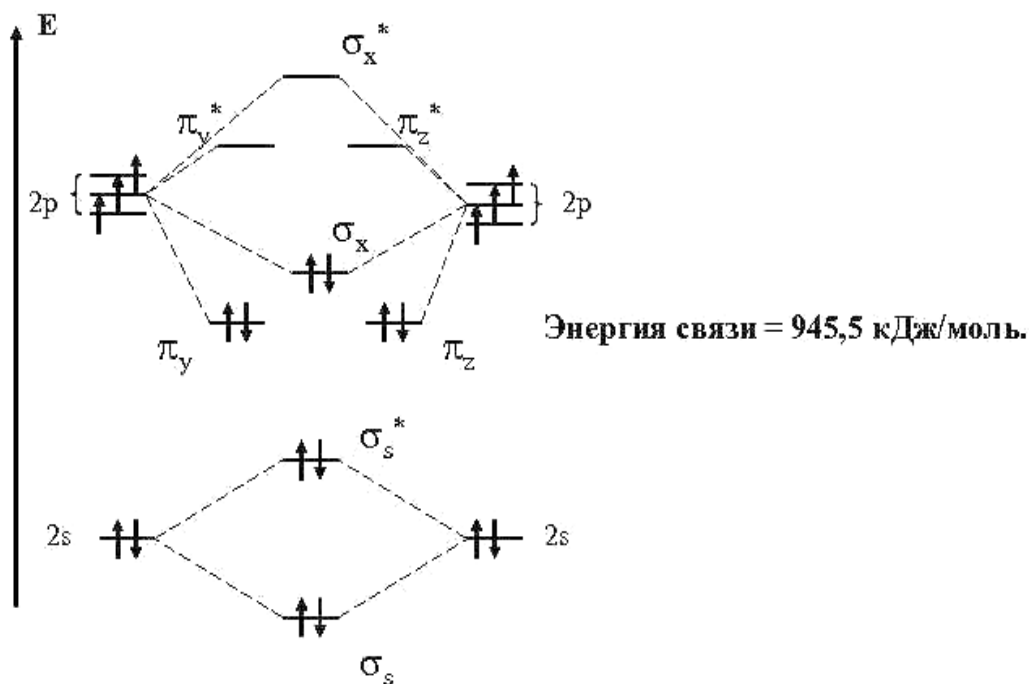


Рис. 14. Энергетическая диаграмма молекулы азота

Электронная конфигурация молекулы O_2^0 (16 e):

$$(\sigma^{\text{связ.}} 1s)^2 (\sigma^{\text{разр.}} 1s)^2 (\sigma^{\text{связ.}} 2s)^2 (\sigma^{\text{разр.}} 2s)^2 (\sigma^{\text{связ.}} 2p_x)^2 (\pi^{\text{связ.}} 2p_y)^2 = (\pi^{\text{связ.}} 2p_z)^2$$

$$(\pi^{\text{разр.}} 2p_y)^1 = (\pi^{\text{разр.}} 2p_z)^1$$

$$ПС = \frac{10 - 6}{2} = 2, \text{ парамагнетик (наличие неспаренных электронов).}$$

Электронная конфигурация молекулы F_2^0 (18 e):

$$(\sigma^{\text{связ.}} 1s)^2 (\sigma^{\text{разр.}} 1s)^2 (\sigma^{\text{связ.}} 2s)^2 (\sigma^{\text{разр.}} 2s)^2 (\sigma^{\text{связ.}} 2p_x)^2 (\pi^{\text{связ.}} 2p_y)^2 = (\pi^{\text{связ.}} 2p_z)^2$$

$$(\pi^{\text{разр.}} 2p_y)^2 = (\pi^{\text{разр.}} 2p_z)^2$$

$$ПС = 1, \text{ диамагнетик (все электроны спарены).}$$

Энергетические диаграммы молекул O_2 и F_2 приведены на рис. 15.

В отличие от метода ВС, метод МО отвечает на вопросы о существовании и устойчивости молекул или молекулярных ионов и о наличии их магнитных свойств.

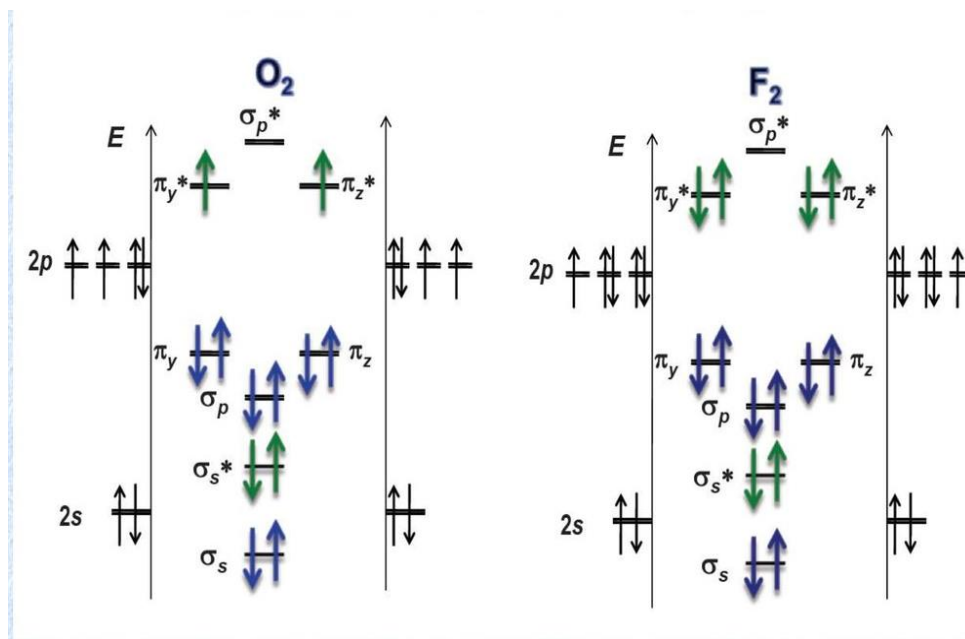


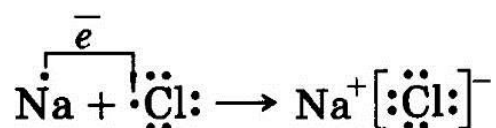
Рис. 15. Энергетические диаграммы молекул кислорода и фтора

5. Ионная связь

Это связь, образованная за счёт электростатического притяжения между ионами металлов и неметаллов (катионами и анионами). К образованию ионов приводит сильное взаимодействие общей электронной пары с ядром только одного из соединяемых атомов.

Впервые теорию ионной связи изложил в 1916 г. немецкий физик В. Коссель. Он считал, что образование связи между металлами и неметаллами возможно за счёт перехода электронов с внешнего электронного уровня атомов металлов на внешний электронный уровень атомов неметаллов и электростатического притяжения образующихся при этом ионов. Этими силами и определяется энергия связи.

На примере взаимодействия атомов натрия и хлора это выглядит следующим образом:



Ионные соединения состоят из огромного числа ионов, связанных в одно целое силами электростатического притяжения. При обычных условиях это твёрдые и прочные, но хрупкие вещества, имеющие в своей структуре кристаллическую решётку.

При плавлении и растворении в воде они распадаются на ионы (электролитическая диссоциация) и проводят электрический ток, то есть являются электролитами.

5.1. Характеристики ионной связи

1. *Энергия кристаллической решётки.* Возрастает с увеличением заряда ионов и уменьшением их радиусов. По величине она сравнима с энергией ковалентной связи. Это объясняет прочность многих ионных кристаллов, их высокие температуры плавления и кипения.
2. *Эффективный заряд иона* – это реальный заряд иона в кристаллической структуре.
3. *Эффективный радиус иона* – это радиус действия иона в кристалле.
4. *Координационное число* определяется структурой ионных кристаллов и зависит от относительных размеров ионов, оно равно числу ионов-соседей по кристаллической решётке.

5.2. Свойства ионной связи

1. *Ненаправленность.* В ионном соединении каждый ион создаёт вокруг себя равномерное электрическое поле и притягивает к себе независимо от направления различное число противоположно заряженных ионов. Это число определяется размерами взаимодействующих ионов. Силы электростатического притяжения разноименно заряженных ионов должны преобладать над силами отталкивания между ионами одного знака.
2. *Ненасыщаемость.* Взаимное отталкивание противоионов ограничивает их число в окружении каждого иона. Обычно число противоионов гораздо больше валентности. Это число определяется размерами ионов и типом кристаллической решётки (координационное число). На рис. 16 видно, что в кристалле NaCl у каждого иона 6 соседей.

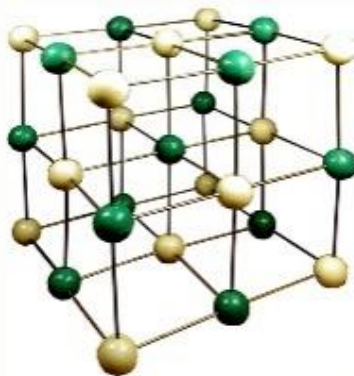
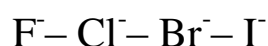


Рис. 16. Кубическая кристаллическая структура натрий хлорида

3. *Поляризация*. Это влияние ионов друг на друга, приводящее к деформации электронных оболочек. Причина – действие электрического поля, создаваемого соседними противоположно заряженными ионами. В результате электронная оболочка смещается в сторону соседнего иона и деформируется.

4. *Поляризуемость* – деформация электронного облака в электрическом поле

Поляризуемость иона возрастает с увеличением его размера:



В приведённых рядах радиус ионов увеличивается, а поляризуемость возрастает.

Так как $r_{\text{катиона}} < r_{\text{атома}} < r_{\text{аниона}}$, то поляризуемость анионов выше поляризуемости катионов.

5. *Поляризующая способность ионов* – это их деформирующее влияние на другие ионы. Поляризующая способность ионов зависит от заряда, размера и типа иона. *Чем больше заряд иона и чем меньше его размеры, тем больше его поляризующая способность*. Высоким поляризующим действием обладает ион водорода.

В ряду $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Rb}^+ - \text{Cs}^+$ поляризующая способность падает. Анионы в связи с большими размерами обладают меньшей поляризующей способностью.

Таким образом, для анионов более характерна поляризуемость, а для катионов – поляризующая способность.

Поляризация влияет на многие свойства соединений – на растворимость, термическую устойчивость, окраску.

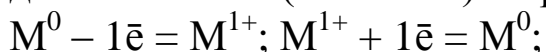
6. Металлическая связь

Это связь, которую осуществляют относительно свободные электроны между атомами или ионами металлов в металлической кристаллической решётке.

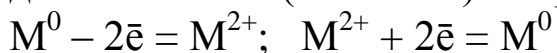
Механизм образования металлической связи: $\text{M}^0 - n\bar{e} = \text{M}^{n+}$,
 $\text{M}^{n+} + n\bar{e} = \text{M}^0$.

Пример.

для элементов (металлов) I группы главной подгруппы:

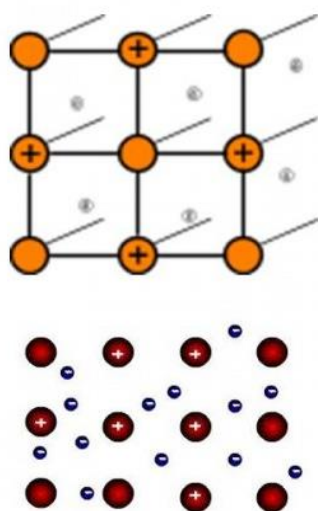


для элементов (металлов) II группы главной подгруппы:



Структура и свойства металлической кристаллической решётки показаны на рис. 17.

В узлах кристаллической решетки металлов находятся как атомы, так и ионы металла, а между ними свободно перемещаются обобществленные электроны («электронный газ»). Металлическая связь не направлена, так как общие электроны равномерно распределены по всему кристаллу. Эти особенности строения металлов определяют их специфические свойства.



В узлах решетки атом-ионы.

Химическая связь

металлическая.

Свойства веществ:

- 1) металлический блеск,
- 2) тепло- и электропроводность,
- 3) ковкость и пластичность,
- 4) непрозрачность.

Примеры: металлы

Рис. 17. Металлическая кристаллическая решетка

Металлическая связь характерна для металлов в твердом состоянии и расплаве. В газообразном состоянии атомы металлов в молекулах связаны между собой ковалентной связью.

7. Водородная связь

Эта связь может быть межмолекулярной и внутримолекулярной.

Межмолекулярная водородная связь – это связь между атомом водорода одной молекулы и атомом более электроотрицательного элемента (O, N, F) другой молекулы. Примеры водородной связи между молекулами HF и H₂O показаны на рис. 18.

В таких молекулах общая электронная пара смещена от H в сторону более электроотрицательного элемента и протон может взаимодействовать с неподелённой электронной парой другого

атома или иона. Водородные связи обусловлены силами Ван-дер-Ваальса – это слабое взаимодействие молекул в результате электростатического притяжения.

Энергия водородной связи – $10 \div 40$ кДж/моль. Она слабее ковалентной (примерно в $15 \div 20$ раз), ионной и металлической связей, но сильнее, чем энергия сил Ван-дер-Ваальса. Именно она отвечает за ассоциацию молекул (например, образование димеров H_2F_2). Молекулы воды имеют высокую температуру кипения именно за счёт образования ассоциатов. Свойства водородной связи: *направленность и насыщенность*.

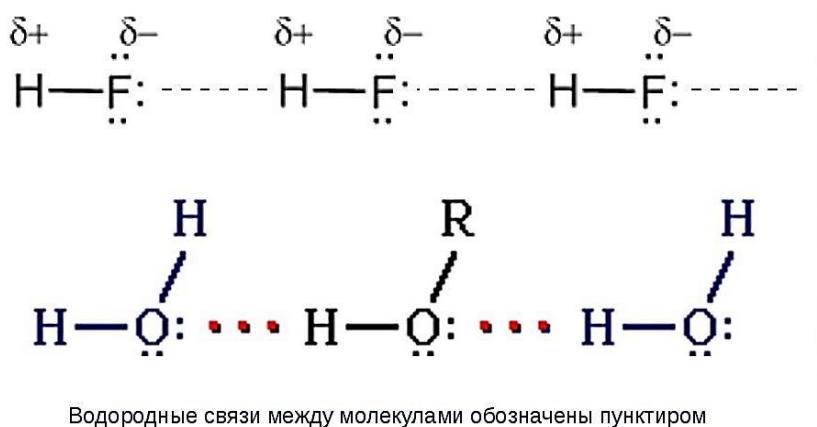


Рис. 18. Водородные связи

Установлено, что водородная связь сводится не только к электростатическому притяжению между протоном и другой полярной группой; в её образование вносит вклад и *донорно-акцепторное взаимодействие*.

Внутримолекулярная водородная связь. Эта связь возможна при наличии в одной молекуле и протонодонорных (НХ-) и протоноакцепторных (:Y) групп. Соединения с внутримолекулярной водородной связью, как правило, имеют пониженные температуры плавления и кипения, а также меньшую вязкость в жидком состоянии, так как их молекулы меньше ассоциированы с соседними молекулами.

Молекулы белков, нуклеиновых кислот и полисахаридов содержат много протонодонорных и протоноакцепторных групп, склонных к образованию множества водородных мостиков между отдельными частями одной молекулы и между разными молекулами. Например, вторичная структура белка возможна за счёт

образования водородных связей между атомами О (из СО) и Н (из NH) пептидных групп разных витков спирали (рис. 19).

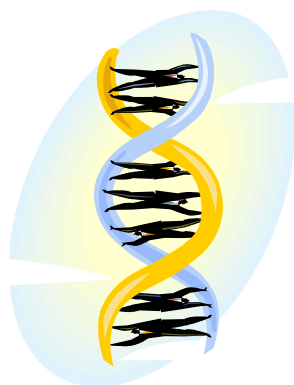


Рис. 19. Образование водородных связей во вторичной структуре белка

Благодаря водородным связям молекулы биополимеров приобретают определённую пространственную структуру, обеспечивающую их биологические функции. Почти все биохимические процессы сопровождаются образованием или разрушением водородных связей.

8. Межмолекулярные взаимодействия

Свойства веществ в значительной степени зависят не только от типа их связей, но и от вида межмолекулярного взаимодействия.

Все межмолекулярные взаимодействия имеют в основе электрическую природу (разноименные частицы притягиваются, а одноименные отталкиваются). В зависимости от природы взаимодействующих частиц различают следующие типы межмолекулярных взаимодействий: *ион-ионные, ион-дипольные, ориентационные (диполь-дипольные), индукционные (ион или диполь-индуцированный диполь), дисперсионные (мгновенный диполь-индуцированный мгновенный диполь), гидрофобные взаимодействия и водородные связи.*

Силы Ван-дер-Ваальса – это взаимодействия молекул между собой, не приводящие к разрыву или образованию новых химических связей. Эти силы действуют между всеми молекулами, находящимися на близком расстоянии. Энергия их невелика – от 40 до 100 кДж/моль. Этим объясняется то, что даже твёрдые вещества могут испаряться. Проявляются такие взаимодействия на расстоянии $4\div 6 \text{ \AA}$ и их энергия сильно уменьшается с увеличением этого расстояния. Силам Ван-дер-Ваальса не свойственна насыщаемость.

Основными типами межмолекулярного взаимодействия являются:

ориентационное – наблюдается между полярными молекулами, обладающими постоянным дипольным моментом – диполи ориентируются друг к другу противоположно заряженными концами молекул;

индукционное – наблюдается между неполярной молекулой и ионом или молекулой с постоянным диполем; полярная молекула наводит заряд на неполярную молекулу, которая становится тоже полярной и взаимодействует с первой;

дисперсионное – это взаимодействие «мгновенный диполь-индуцированный мгновенный диполь» между неполярными молекулами, в которых при их тепловом движении и столкновении может происходить перераспределение электронной плотности с образованием мгновенного диполя, поэтому возникает слабое дисперсионное взаимодействие между «+» и «-» заряженными мгновенными диполями.

Все межмолекулярные взаимодействия способствуют образованию различных видов ассоциатов, при этом изменяются их биологические и физиологические функции. Такие взаимодействия лежат в основе процессов сорбции и десорбции, образования и разрушения мицелл, формирования в водной среде определенной пространственной структуры белков, нуклеиновых кислот и полисахаридов, а также процессов, протекающих внутри межклеточных мембран. Межмолекулярные взаимодействия с энергией менее 20 кДж/моль ответственны за молекулярную гибкость и молекулярное узнавание, реализуемое в ферментативном катализе, а также в ряде биологических процессов, происходящих на молекулярном уровне. Такие взаимодействия отвечают и за агрегатное состояние веществ и за их превращения при изменении внешних условий.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Дайте определение понятию «химическая связь» с позиции квантово-механической модели атома.
2. Перечислите виды химической связи.
3. Какие характеристики имеет ХС? Укажите единицы их измерения.
4. В чём заключается суть ковалентной связи?

5. Каковы основные положения метода ВС?
6. Объясните обменный механизм образования ковалентной связи.
7. В чём отличие донорно-акцепторного механизма от обменного в рамках метода ВС?
8. Перечислите свойства ковалентной связи и дайте им характеристику.
9. Что такое гибридизация атомных орбиталей?
10. Охарактеризуйте различные виды гибридизации и приведите примеры.
11. В чём заключается суть метода молекулярных орбиталей? Сформулируйте основные положения МО-ЛКАО. В чём преимущество ММО перед МВС?
12. Дайте определение ионной связи, опишите её характеристики и свойства.
13. В чём суть металлической связи?
14. Охарактеризуйте водородную связь и её виды.
15. В чём заключаются межмолекулярные взаимодействия? Что такое силы Ван-дер-Ваальса?

ЛЕКЦИЯ 3

ТЕМА: ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

ПЛАН:

1. Значение термодинамики для биосистем
2. Исходные понятия термодинамики
3. Первый закон термодинамики
4. Закон Гесса (1840 г.)
5. Энтропия
6. Второй закон термодинамики. Энергия Гиббса
7. Обратимые и необратимые термодинамические процессы
8. Приложение законов термодинамики к биологическим системам

1. Значение термодинамики для биосистем

Все химические реакции сопровождаются изменением энергии в виде поглощения или выделения теплоты – тепловыми эффектами.

Термодинамика – наука, изучающая взаимные превращения одних видов энергии в другие. Обмен энергией происходит между организмом и окружающей средой, которая является для всего живого основным поставщиком питательных веществ: белков, жиров, углеводов.

Жизнь на Земле поддерживается энергией, которая выделяется на Солнце при термоядерном синтезе гелия из водорода.

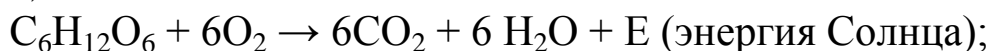
Все проявления жизни можно свести к двум интегральным уравнениям:

1) *фотосинтез*:



$$\Delta H = 1273 \text{ кДж}$$

2) *биологическое окисление*:



$$\Delta H = -1273 \text{ кДж}$$

Обе реакции отражают круговорот элементов в природе и подчиняются законам сохранения масс и энергии.

Энергия Солнца в организме накапливается в макроэргических связях АТФ и при гидролизе постепенно освобождается и расходуется на жизнедеятельность.

Накопление энергии в организме называется *анаболизмом* (ассимиляцией), расход энергии – *катаболизмом* (диссимиляцией), а оба процесса, идущие одновременно – *метаболизмом*.

В химии термодинамика отвечает на вопрос о возможности самопроизвольного протекания процесса в данных условиях.

2. Исходные понятия термодинамики

Система – тело или группа тел, отделенные от внешней среды реальной или воображаемой поверхностью раздела.

Виды систем:

- 1) *изолированная система*, в которой отсутствует обмен массой и энергией с окружающей средой (например, термос в течение определённого времени – в природе полностью изолированных систем нет);
- 2) *закрытая система*: осуществляется обмен с окружающей средой только энергией, но не массой (стакан с горячей водой, закрытый крышкой);
- 3) *открытая система*: осуществляется обмен с окружающей средой и веществом, и энергией (живой организм).

Состояние системы – совокупность физико-химических свойств, которыми обладает система.

Фаза – часть системы с одинаковыми физико-химическими свойствами, имеющая выраженную поверхность раздела.

В термодинамике существуют *три состояния системы*:

- 1) *равновесное* – устойчивое, характеризуется постоянством всех свойств системы (для живого организма это – смерть);
- 2) *стационарное* (система непрерывно взаимодействует с окружающей средой, но свойства системы остаются постоянными во времени (организм человека));
- 3) *переходное* – свойства системы изменяются во времени.

Состояние любой системы характеризуется:

1. *параметрами* (давление P , температура T , объём V , масса m), их можно измерить непосредственно;
2. *функциями состояния* (внутренняя энергия; энтальпия; энтропия; энергия Гиббса или энергия Гельмгольца). Они зависят от параметров состояния системы.

Любую систему можно охарактеризовать четырьмя термодинамическими функциями состояния:

- 1) U – внутренняя энергия,
- 2) H – энтальпия,
- 3) S – энтропия,
- 4) G – энергия Гиббса (при постоянном давлении) или F – энергия Гельмгольца (при постоянном объёме).

Энергия Гельмгольца рассматривается в курсе физической химии.

3. Первый закон термодинамики

В 1840 г. немецкий учёный, врач по образованию, Р. Майер заметил, что кровь у моряков, которые работают в тропиках, светлее, чем кровь у немцев в Германии. Он сделал вывод, что в тропиках связанного в крови кислорода расходуется меньше из-за высокой температуры окружающей среды и сформулировал **первый закон термодинамики**: *теплота, подведённая к закрытой системе, расходуется на изменение внутренней энергии и на работу против внешних сил.*

$$Q = \Delta U + p \cdot \Delta V,$$

где: Q – теплота; U – внутренняя энергия; p – давление; V – объём; $p \cdot \Delta V$ – работа против внешних сил.

$$\Delta U = U_2 - U_1; \quad \Delta V = V_2 - V_1$$

Внутренняя энергия (U) – это сумма всех видов энергий взаимодействия всех частиц внутри системы.

Процессы делятся на *изохорные* ($V = \text{const}$) и *изобарные* ($p = \text{const}$). В основном идут *изобарные процессы*, для которых

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p \cdot (V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + p \cdot V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$Q_p = \Delta H$$

Тепловой эффект реакции (Q_p) при изобарном процессе равен изменению энтальпии системы.

Энтальпия (H) — это запас теплоты в системе (её теплосодержание) или внутренняя энергия плюс работа против внешних сил (давления).

4. Закон Гесса (1840 г.)

Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути реакции (при $p = \text{const}$ или $V = \text{const}$).

Следствие из закона Гесса: тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий (теплот) образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий (теплот) образования исходных веществ, с учётом их количеств (стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции).

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum \Delta H_{\text{прод.}} - \sum \Delta H_{\text{исх.}}$$

Значения энтальпий (теплот) образования находятся в таблице термодинамических функций состояния, которые рассчитаны при стандартных условиях.

Стандартные условия:

давление	$p = 1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа} = 10^5 \text{ Па}$
температура	$t = 25 \text{ }^\circ\text{C}, T = 298 \text{ К}$
количество вещества	$n = 1 \text{ моль}$

Теплота образования – та энергия, которая поглощается или выделяется при образовании 1 моль вещества в его устойчивом состоянии из простых веществ.

Кроме теплоты образования есть *теплота сгорания* – теплота, которая выделяется при сгорании 1 моль вещества до конечных продуктов CO_2 и H_2O .

Правило знаков: *знаки теплового эффекта Q и изменения энтальпии ΔH противоположны, так как в термохимии тепловой эффект рассматривается относительно окружающей среды, а в термодинамике – относительно системы.*

Экзотермическая реакция – выделение теплоты, $Q > 0$, $\Delta H < 0$.

Эндотермическая реакция – поглощение теплоты, $Q < 0$, $\Delta H > 0$.

5. Энтропия

Учеными Бертелло и Томсоном было замечено, что самопроизвольно протекают процессы экзотермические – с выделением энергии в виде тепла, но оказалось, что есть процессы, которые идут самопроизвольно с поглощением тепла (растворение солей), то есть информации о теплоте недостаточно, чтобы определить возможность протекания процесса. Для этого необходимо было учитывать еще одну функцию состояния – *энтропию*.

Передача энергии всегда сопровождается изменением порядка расположения частиц относительно друг друга. Любая система самопроизвольно стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное.

Количественной мерой беспорядка в системе, мерой хаоса является энтропия S.

Если $\Delta S > 0$, то процесс идет самопроизвольно.

Для изолированной системы $\Delta S > 0$ – это необходимое и достаточное условие. Но для других систем этого не всегда бывает достаточно (например, конденсация воды, при которой $\Delta S < 0$, однако процесс идёт).

6. Второй закон термодинамики. Энергия Гиббса

Для ответа на вопрос о возможности протекания процесса функции энтропии недостаточно, поэтому вводится ещё одна функция состояния – *энергия Гиббса* (свободная энергия).

Все процессы в природе самопроизвольно идут в сторону уменьшения свободной энергии.

В химических реакциях частицы стремятся к уменьшению энергии и увеличению энтропии, которая связана с температурой. Стремление системы к уменьшению энергии и к увеличению энтропии описывается для изобарных процессов ($p = \text{const}$) *энергией Гиббса G* (изобарно-изотермический потенциал).

Математическое выражение второго закона термодинамики имеет вид:

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

Энергия Гиббса – сумма двух противоположно направленных энтальпийного (энергетического) и энтропийного факторов.

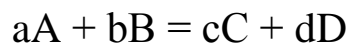
Единицы измерения величин: G и H – кДж/моль, S – Дж/моль·К

Энергия Гиббса отвечает на вопрос о возможности самопроизвольного протекания изобарного процесса в стандартных условиях.

Для любой химической реакции можно рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса ΔG^0 , используя справочные значения из таблиц термодинамических величин.

Для расчётов ΔG^0 химической реакции применяют следствие из закона Гесса.

Следствие из закона Гесса: *стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции равно сумме стандартных изменений энергии Гиббса продуктов реакции за вычетом суммы стандартных изменений энергии Гиббса исходных веществ, с учетом количеств всех веществ, то есть коэффициентов в уравнении реакции:*



$$\Delta G^0_{\text{хим.р-ции}} = (c \cdot \Delta G^0_C + d \cdot \Delta G^0_D) - (a \cdot \Delta G^0_A + b \cdot \Delta G^0_B)$$

$\Delta G^0 < 0$ – реакция идёт самопроизвольно в прямом направлении;

$\Delta G^0 > 0$ – реакция в прямом направлении не идёт, идёт в обратном;

$\Delta G^0 = 0$ – система находится в равновесии.

Чем больше по абсолютной величине изменение энергии Гиббса, тем глубже идёт процесс.

7. Обратимые и необратимые термодинамические процессы

Обратимые термодинамические процессы – такие, при которых возвращение в исходное состояние не требует дополнительных затрат энергии.

Необратимые термодинамические процессы – такие, для которых возвращение в исходное состояние требует дополнительных затрат энергии.

В реальной природе и жизнедеятельности организма практически не существует термодинамически обратимых процессов. Можно только приблизиться к условиям протекания обратимого процесса.

8. Приложение законов термодинамики к биологическим системам

Понятия классической термодинамики нужно с большой осторожностью применять к живым системам. В 1947 г.

бельгийский физико-химик И.Р. Пригожин предложил теорему: *в стационарной термодинамически открытой системе скорость производства энтропии, вследствие протекания в ней необратимых процессов, принимает минимальное для данных условий положительное значение.*

$$dS_i/dZ_i \geq 0,$$

где: dS_i – изменение энтропии, dZ_i – промежуток времени.

Значит, рассеивание энергии Гиббса открытой системой минимально, то есть живой организм в течение многих лет сохраняет свою работоспособность, так как энтропия и энергия Гиббса в нём примерно постоянны.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что такое стационарное и неравновесное состояния и для каких систем они характерны?
2. Какими основными термодинамическими функциями характеризуется состояние системы?
3. Каково математическое выражение первого закона термодинамики и в чём его смысл?
4. Что такое внутренняя энергия и как она связана с энтальпией?
5. Как соотносятся знаки теплового эффекта и энтальпии реакции в изобарном процессе?
6. Что характеризует энтропия системы?
7. Что характеризует величина энергии Гиббса химической реакции?
8. Каковы термодинамические условия (критерии) самопроизвольного протекания изобарного процесса?
9. Перечислите особенности химического равновесия для биологических систем. Какие параметры и термодинамические функции состояния биологической системы должны быть практически неизменными?
10. В чём смысл теоремы И.Р. Пригожина для неравновесных стационарных термодинамически открытых систем (применение термодинамики к живым системам)?

ЛЕКЦИЯ 4

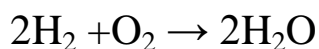
ТЕМА: ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

ПЛАН:

1. Введение
2. Основные понятия химической кинетики
3. Классификация химических реакций
4. Зависимость скорости реакции от концентрации
5. Зависимость скорости реакции от температуры
6. Энергия активации
7. Теория переходного состояния (Эйринг, Поляни)
8. Зависимость скорости реакции от катализатора
9. Состояние химического равновесия и условия его смещения

1. Введение

Термодинамика отвечает на вопрос *о возможности* протекания процесса в данных условиях, но не даёт ответа на вопрос *о времени* протекания процесса. Например, образование воды сопровождается большим выделением тепла, т.е. реакция идёт самопроизвольно в прямом направлении и глубоко.



$$\Delta G = - 248 \text{ кдж/моль}$$

$$\Delta H = - 287 \text{ кдж/моль}$$

Однако, при обычных условиях H_2 и O_2 (газы) могут храниться в смеси много лет, при 500° реакция идёт за 50 минут, при 700° – практически мгновенно, а в присутствии крупинок платины происходит взрыв.

На вопрос о времени протекания реакции, то есть о её скорости отвечает химическая кинетика.

Химическая кинетика – учение о скорости и механизме (пути) протекания химических реакций.

Скорость химической реакции зависит от следующих факторов: природы реагентов, их концентрации, температуры, давления (для реакций в газовой фазе), наличия катализаторов, площади поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций), перемешивания и других.

2. Основные понятия химической кинетики

Скорость химической реакции – это изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени в единице объёма для гомогенной системы или на единице площади поверхности раздела фаз для гетерогенной системы.

Средняя скорость – изменение концентрации реагирующих веществ за определённый отрезок времени.

$$V = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

$$\Delta C = C_2 - C_1, \Delta t = t_2 - t_1,$$

где: V – скорость реакции (моль/л·с); C – концентрация реагента (моль/л); t – время протекания реакции (с).

Истинная (мгновенная) скорость – изменение концентрации реагирующих веществ за бесконечно малый промежуток времени, т.е. первая производная концентрации от времени.

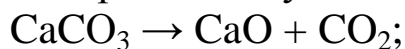
$$V = \pm \frac{dC}{dt}$$

Элементарный акт реакции – единичное взаимодействие молекул исходных веществ, приводящее к образованию новых молекул – продуктов реакции.

3. Классификация химических реакций

I. По молекулярности (молекулярность определяется числом частиц, участвующих в элементарном акте взаимодействия):

1) мономолекулярные – принимает участие 1 молекула (частица):



2) бимолекулярные – 2 частицы: $\text{I}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$;

3) тримолекулярные – 3 частицы: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

(тримолекулярные реакции почти не встречаются, так как вероятность одновременного столкновения 3-х и более частиц крайне мала).

II. По сложности:

- 1) простые – идут в одну стадию: $A \rightarrow B$
- 2) сложные – в несколько стадий: $A \rightarrow B \rightarrow C$

III. По однородности фаз:

- 1) гомогенные (реакции в одной фазе);
- 2) гетерогенные (идут на поверхности раздела фаз).

IV. По обратимости:

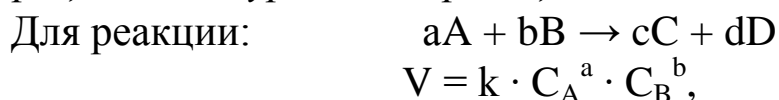
- 1) необратимые (идут только в прямом направлении);
- 2) обратимые (идут одновременно в двух противоположных направлениях).

4. Зависимость скорости реакции от концентрации

Зависимость скорости от концентрации выражает **закон действующих масс (ЗДМ)** – это основной закон химической кинетики.

В 1867 г. норвежские учёные Гульдберг и Вааге сформулировали ЗДМ для *прямоидущих (необратимых) реакций*:

скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях их коэффициентов в уравнении реакции.



где: C – молярная концентрация реагентов; V – скорость; k – константа скорости.

Физический смысл константы скорости k :

k – это скорость при единичных концентрациях реагирующих веществ, то есть: $V = k$, если $C_A^a = C_B^b = 1$ моль/л.

Концентрация реагирующих веществ учитывается только для жидкой и газовой фазы. Для твёрдых веществ скорость реакции зависит от площади поверхности твёрдой фазы, которая учтена в величине константы скорости k .

Константа скорости определяется экспериментально для каждой реакции.

Для обратимых по направлению химических реакций ЗДМ формулируется следующим образом: отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, взятых в степенях их коэффициентов в уравнении, есть величина постоянная для данной температуры. Она называется константой химического равновесия.

Химическое равновесие – такое состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакции равны.

$$\begin{aligned}
 V_{\text{пр.}} &= V_{\text{обр.}} \\
 aA + bB &\leftrightarrow cC + dD \\
 V_{\text{пр.}} &= k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b \\
 V_{\text{обр.}} &= k_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d \\
 k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b &= k_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d \\
 \frac{k_1}{k_2} &= \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_{\text{равн.}},
 \end{aligned}$$

где: [A], [B], [C], [D] – равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции.

Физический смысл $K_{\text{равн.}}$ – отношение констант скоростей прямой и обратной реакции.

Если $K > 1$, то в системе преобладает прямая реакция, если $K < 1$ – обратная реакция.

Если значение $K_{\text{равн.}}$ находится в пределах: $10^{-4} < K_{\text{равн.}} < 10^4$, то реакция обратима по направлению, если $K_{\text{равн.}} > 10^8$, то реакция практически необратима.

5. Зависимость скорости реакции от температуры

Зависимость скорости реакции от температуры для невысоких температур подчиняется **правилу Вант-Гоффа** (1884 г.): при увеличении температуры (T) на каждые 10 градусов скорость химической реакции возрастает в 2÷4 раза.

$$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где: V_{T_2} и V_{T_1} – скорости реакции при температурах T_2 и T_1 ;

γ – температурный коэффициент реакции, определяется экспериментально.

Правило Вант-Гоффа справедливо только для реакций при низких температурах (приблизительно до $100^0 \div 200^0$ С). При дальнейшем увеличении температуры экспериментально определяемая скорость оказывается гораздо ниже теоретической, рассчитанной по формуле Вант-Гоффа. Температурный коэффициент для биохимических реакций в организме может лежать в пределах $1 \div 7$, поскольку физиологические условия находятся в пределах $35 \div 42^0$ С, и повышение температура на 1 градус может увеличить скорость реакции в $3 \div 4$ раза.

Более точная зависимость скорости реакции от температуры описывается *уравнением Аррениуса* (в теории активных столкновений), по которой предполагалось, что реакция есть результат столкновения активных частиц.

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}, \text{ где}$$

k – константа скорости реакции;

E_a – энергия активации, кДж/моль;

T – абсолютная температура, К;

A – предэкспоненциальный множитель (предельное значение константы скорости, если считать, что $E_a = 0$);

$R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$ – универсальная газовая постоянная;

e – основание натурального логарифма ($e = 2,7$).

6. Энергия активации

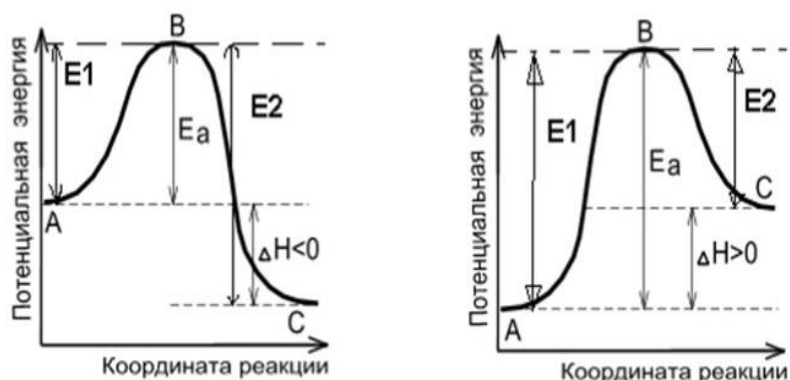
Энергия активации – та избыточная, по отношению к средней, энергия молекул, которая делает их активными.

Активная частица – та, которая при столкновении с другой такой же активной частицей, сразу дает продукт реакции.

Для каждой реакции существует своя величина энергия активации, которая называется *энергетическим барьером реакции*. Чем больше энергия активации, тем больше скорость зависит от температуры, чем меньше энергия активации – тем меньше эта зависимость. Энергия активации считается низкой, если она меньше $40 \div 50$ кДж/моль и высокой, если она больше $100 \div 120$ кДж/моль.

На рис. 20 показаны графики зависимости потенциальной энергии от пути реакции.

Связь энергии активации с тепловым эффектом реакции ΔH



Экзотермическая

Эндотермическая

E^*_1 – прямая реакция, E^*_2 – обратная реакция.

Энергия реакционной системы должна пройти через максимум - потенциальный (энергетический) барьер.

Величина барьера соответствует энергии активации.

$$\Delta H = E^*_1 - E^*_2.$$

Экзотермическая: $E^*_1 < E^*_2$ $\Delta H < 0$

Эндотермическая: $E^*_1 > E^*_2$ $\Delta H > 0$

Рис. 20. Энергетические профили для экзо- и эндотермической реакций

Теория Аррениуса основывалась на больших допущениях, поэтому не могла объяснить некоторые экспериментальные данные. В результате появилась новая теория переходного состояния, созданная Эйрингом и Поляни.

7. Теория переходного состояния (Эйринг и Поляни)

Эта теория рассматривала образование промежуточного продукта – активированного (активного) комплекса.

Активированный комплекс – промежуточное состояние с очень высокой энергией, в котором еще не полностью разрушились старые связи в исходных молекулах, но уже возникают новые. Энергия активации по этой теории – это энергия, необходимая для образования активированного комплекса. На рис. 21 показана зависимость энергии экзотермической реакции от пути протекания через образование активированного комплекса.

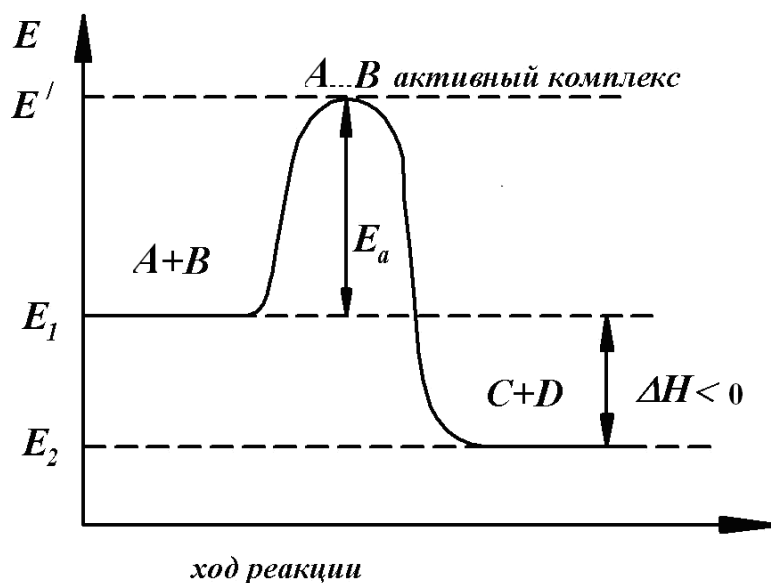


Рис.21. Энергетический профиль химической реакции

Существует активированный комплекс (A...B) бесконечно малый промежуток времени ($10^{-8} - 10^{-13}$ секунд), и путь реакции через A...B энергетически более выгоден.



$$\Delta H = E_a(\text{пр.}) - E_a(\text{обр.})$$

Здесь $\Delta H < 0$, то есть реакция экзотермическая.

8. Зависимость скорости реакции от катализатора

Катализатор – вещество, которое не расходуется в процессе реакции, но участвует в промежуточных стадиях, увеличивая скорость реакции.

Виды катализа:

- 1) *положительный*, при котором увеличивается скорость реакции);
- 2) *отрицательный* (ингибирование) – уменьшается скорость реакции;
- 3) *гетерогенный* (катализатор и реакционная среда находятся в разных фазах);
- 4) *гомогенный* (катализатор и реакционная среда находятся в одной фазе);
- 5) *ферментативный* (биологические катализаторы – ферменты)

В организме человека работают тысячи ферментов (*энзимов*), каждый из которых проводит только одну реакцию по схеме:



где: S – субстрат, E – энзим, P – продукт.

Фермент работает по типу «ключ к замку» или «рука к перчатке».

Зависимость энергии от пути протекания химической реакции в присутствии катализатора и без него показана на рис. 22.

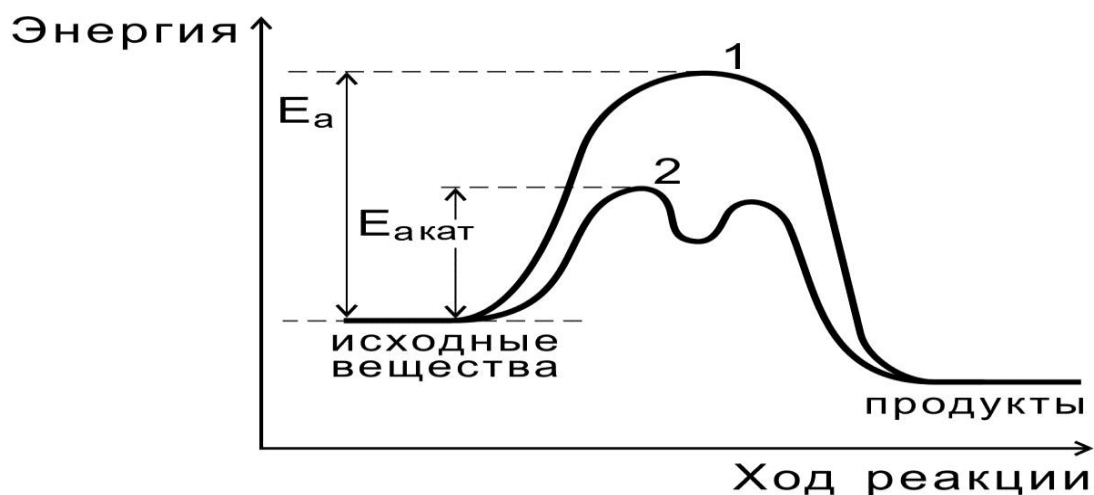


Рис. 22. Энергетический профиль некаталитической (1) и каталитической (2) реакции

Сущность действия катализатора состоит в том, что он *снижает* E_a реакции, проводя реакцию энергетически более выгодным путём. Для обратимых реакций катализатор снижает энергию активации прямой и обратной реакции, но он *не смещает равновесие* в какую-либо сторону, а только ускоряет его достижение.

Ингибитор, т.е. замедлитель реакции, *не повышает энергию активации*, а связывает промежуточные продукты, выводя их из сферы реакции.

9. Состояние химического равновесия и условия его смещения

Любая обратимая химическая реакция всегда приводит к наступлению химического равновесия ($\Delta G = 0$).

Следует различать *химическое* и *термодинамическое равновесие*. Химическое равновесие является динамическим, подвижным, а термодинамическое равновесие – более строгое понятие. В состоянии химического равновесия, меняя его условия,

можно смещать равновесие реакции влево или вправо, а в термодинамическом равновесии смещение равновесия реакции возможно только в пределах изменения энергии Гиббса $\Delta G \leq 10$ кДж/моль.

Обратимые в термодинамическом смысле реакции – это такие реакции, у которых $\Delta G \leq 10$ кДж/моль.

Принцип Ле Шателье – Брауна: *если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать внешнее воздействие (изменить концентрацию, давление или температуру), то равновесие сместится в сторону реакции, при которой это воздействие уменьшится.*

Пример смещения химического равновесия в зависимости от изменения концентрации, температуры и давления показан на рис. 23.

Если реакция экзотермическая и установлено равновесие, то при увеличении температуры в системе пойдёт эндотермическая реакция, а если реакция эндотермическая, то при уменьшении температуры пойдёт экзотермическая реакция.

Для систем, находящихся в газовой фазе, при увеличении давления равновесие сместится в сторону реакции с меньшим объёмом.

При повышении концентрации продуктов равновесие сместится в сторону исходных веществ, а при повышении концентрации исходных веществ – в сторону продуктов реакции.

В природе принцип Ле Шателье называется *принципом адаптивных перестроек*, который лежит в основе эволюции всего живого на Земле.



Рис. 23. Влияние различных факторов на обратимый процесс синтеза аммиака

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Как называется учение о скорости и механизме химических реакций?
2. Какие реакции называются обратимыми, а какие необратимыми?
3. Как влияют на скорость реакции концентрации реагирующих веществ в твёрдой, жидкой и газовой фазах?
4. Выразите ЗДМ для прямоидущих простых гомогенных реакций.
5. Какие реакции приводят к наступлению химического равновесия?

6. Сформулируйте принцип Ле Шателье.
7. Как математически выражается ЗДМ для обратимых химических реакций?
8. Сформулируйте правило Вант-Гоффа. Приведите его математическое выражение.
9. Какое уравнение более точно описывает зависимость скорости реакции от температуры?
10. Что такое энергия активации? От каких факторов она зависит?
11. Как влияет катализатор на скорость химической реакции? В чём заключается механизм его действия?
12. Влияет ли катализатор на смещение химического равновесия?

ЛЕКЦИЯ 5

ТЕМА: КОМПЛЕКСНЫЕ (КООРДИНАЦИОННЫЕ) СОЕДИНЕНИЯ

ПЛАН:

1. Введение
2. Основные положения теории Вернера в современном представлении
3. Классификация комплексных соединений
4. Номенклатура комплексных соединений
5. Получение комплексных соединений
6. Свойства комплексных соединений
7. Природа химической связи в комплексных соединениях
8. Медико-биологическое значение комплексных соединений

1. Введение

Комплексные (координационные) соединения (КС) – это обширный класс соединений высшего порядка, не подчиняющихся законам валентности, в которых есть хотя бы одна донорно-акцепторная связь.

Комплексные соединения представляют собой наиболее разнообразный класс химических соединений.

Комплексообразование осуществляется во многих биохимических процессах, например, перенос кислорода гемоглобином крови, содержащим железо (II), в дыхательном процессе.

Изучение комплексообразования позволяет решать важнейшие теоретические и прикладные вопросы химии и биохимии, связанные с процессами, протекающими в живом организме.

2. Основные положения теории Вернера в современном представлении

В 1893 г. А. Вернер предложил для описания строения комплексных соединений *координационную теорию*. Согласно этой теории *центральный атом* молекулы комплексного соединения кроме главных валентностей имеет *побочные валентности*, которые насыщаются присоединением лигандов.

В молекуле комплексного соединения один из атомов занимает центральное положение и называется *комплексообразователем* (*центральным атомом*).

Центральный атом координирует вокруг себя определенное число молекул или ионов, образуя *внутреннюю координационную сферу*. Заряд внутренней сферы равен сумме зарядов всех частиц, которые в нее входят.

Ионы, не вошедшие во внутреннюю сферу, образуют *внешнюю координационную сферу*.

Число частиц (*лигандов*) вокруг центрального атома определяется *координационным числом* (к.ч.), которое, как правило, в два раза больше, чем заряд центрального атома (степень окисления комплексообразователя).

Степень окисления комплексообразователя	+1	+2	+3	+4
Координационное число	2	4, 6	6, 4	6, 8
	<i>Выделены наиболее характерные значения</i>			

Величина к.ч. определяет конфигурацию комплексного иона и зависит от природы, размера и заряда центрального атома.

Для к.ч.= 2 характерна линейная структура комплексного иона, для к.ч.= 4 – плоский квадрат или тетраэдр, для к.ч.= 6 – октаэдр.

В качестве комплексообразователей могут выступать *d*-элементы (Fe, Co, Mn, Cr, Ni, Pt), реже *p*-элементы (Al, Sn, As), для *s*-элементов комплексообразование не характерно (известны аквакомплексы щелочных и щелочноземельных металлов).

Лиганды, т.е. молекулы или ионы, окружающие центральный атом, могут быть моно- или полидентатными в зависимости от числа связей, которые образует данный лиганд с центральным атомом:

монодентатные – NH_3 , CN^- , H_2O , NO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;

бидентатные – $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-} , CO_3^{2-} .

Также могут быть тетра-, пента-, гексадентатные лиганды, например, ЭДТА (этилендиаминтетраацетат, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты).

3. Классификация комплексных соединений

Существует несколько различных классификаций комплексных соединений:

1. По заряду комплексного иона: катионные – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, анионные – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, нейтральные – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$.

2. По аналогии с классами соединений: кислоты – $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, основания – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, соли – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

3. По природе лигандов: аквакомплексы – $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, аммиакаты – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, карбонилы – $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, гидроксокомплексы – $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, ацидокомплексы – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, смешанного типа – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$.

4. По составу вещества: неорганические – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, органические – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, смешанные – $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]\text{Cl}_3$.

4. Номенклатура комплексных соединений

При составлении названий КС следует применять следующие правила:

1) КС называют слева направо в именительном падеже;

2) катионы и нейтральные молекулы не имеют окончаний, анионы могут оканчиваться на -ид, -ит, -ат;

3) в названии комплексного иона вначале указывают лиганды, а затем комплексообразователь;

4) лиганды перечисляются в алфавитном порядке (если их несколько) с использованием приставок из соответствующих греческих числительных (ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта-, окта-, нона-, дека-, ундека-, додека-):

• если лиганд – нейтральная молекула, то в его названии нет окончания (NH_3 – аммин, H_2O – аква, CO – карбонил, NO – нитрозил);

• если лиганд – кислотный остаток, то в его названии присутствует окончание -о (Cl^- – хлоро-, CN^- – циано-, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – тиосульфато-, NO_2^- – нитрито-);

• количество всех лигандов должно соответствовать к.ч. комплексообразователя, если они нейтральные молекулы (H_2O , NH_3 , CO , NO) или моодентатные ионы (Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , OH^-); для бидентатных (и более) лигандов (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, ЭДТА) нужно учитывать число донорных центров этих ионов, так как они могут занимать два или более координационных мест у центрального атома;

5) если комплекс катионного или нейтрального типа, то комплексообразователь называют на русском языке в именительном падеже, если комплекс анионного типа – то на латинском (или греческом) с суффиксом -ат;

6) по системе Штока после названия комплексного иона в круглых скобках римской цифрой указывается валентность центрального атома, а по системе Эвенса-Бассета, соответственно, – заряд комплексного иона.

Примеры.

Катионные комплексы:

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ – тетрааквамедь (II) сульфат,
тетрааквамедь (2+) сульфат;
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ – диамминсеребро (I) гидроксид,
диамминсеребро (1+) гидроксид.

Анионные комплексы:

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – калий гексацианоферрат (III),
калий гексацианоферрат (3-);
 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ – водород гексахлороплатинат (IV),
водород гексахлороплатинат (2-).

Нейтральный комплекс:

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – пентакарбонилжелезо (0) (рис. 24)

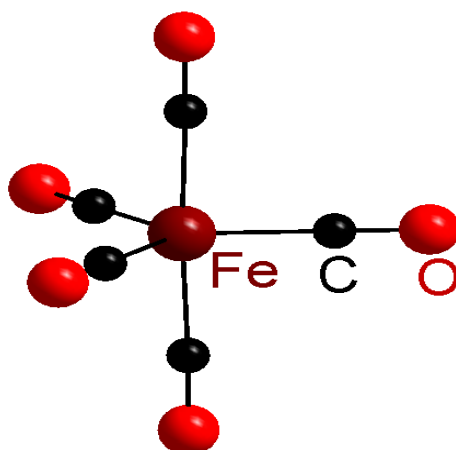


Рис. 24. Структура пентакарбонилжелеза $[Fe(CO)_5]$

Смешанный комплекс:

$[Cr(C_2H_5OH)_2(H_2O)_4]Cl_3$ – тетрааквадиэтанолхром (III) хлорид,
тетрааквадиэтанолхром (3+) хлорид.

5. Получение комплексных соединений

Комплексные соединения могут быть получены с помощью различных реакций:

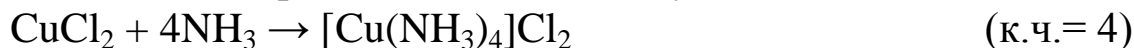
1) обмена между простой и комплексной солями:



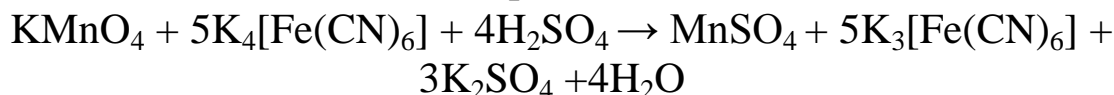
2) соединения двух простых солей (комплексообразователем будет выступать менее активный металл):



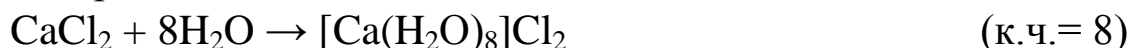
3) соединения простых солей с молекулами-лигандами:



4) ОВР, если компоненты КС проявляют ОВ-свойства:



5) гидратации:



6. Свойства комплексных соединений

1. Изомерия:

- структурная:

а) *ионизационная* (зависит от условий получения комплекса), например, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$

б) *гидратная* (молекулы воды в составе комплексного соединения могут быть в качестве лигандов, либо входить в состав внешней сферы), например, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

• *геометрическая* (пространственная):

а) *цис-изомеры*,

б) *транс-изомеры*.

Эта изомерия характерна для комплексных соединений, в которых у комплексообразователя к.ч. = 4, например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

• *координационная* (комплексообразователи в катионе и в анионе меняются местами), например, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{CNS})_4]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}(\text{CSN})_4]$.

2. Диссоциация:

• *первичная* (распад КС на ионы внешней и внутренней сферы, как правило, необратим);

• *вторичная* (диссоциация комплексного иона, обратимый процесс, происходит в очень незначительной степени). Вторичная диссоциация может идти с последовательным отщеплением лигандов.

Примеры.

1) диссоциация $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

первичная: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

вторичная: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3^0$

С точки зрения закона действующих масс (ЗДМ), можно выразить константу равновесия (K_p) диссоциации второй стадии, которая является термодинамической характеристикой устойчивости комплексного иона и называется *константой нестойкости* ($K_{\text{нест.}}$). Чем меньше $K_{\text{нест.}}$, тем устойчивее комплекс и его труднее разрушить. Константа нестойкости – справочная величина, зависящая от температуры и природы вещества.

Для данного примера $K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = 4,6 \cdot 10^{-14}$

2) диссоциация $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

первичная: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow 3\text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

вторичная: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$

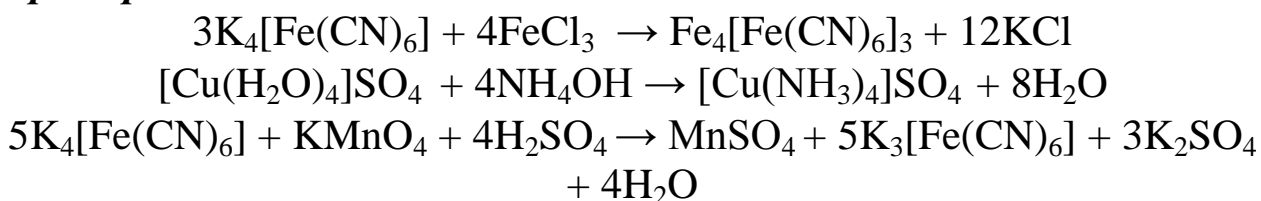
$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]} = 5,8 \cdot 10^{-4}$$

Наряду с константой нестойкости ($K_{\text{нест.}}$) применяют константу устойчивости ($K_{\text{уст.}}$), обратную величину: $K_{\text{уст.}} = 1/K_{\text{нест.}}$. Чем больше $K_{\text{уст.}}$, тем устойчивее комплексный ион.

3. Участие в химических реакциях.

КС, как все химические соединения, способны участвовать в различных химических реакциях: ионного обмена, замещения, окислительно-восстановительных и т.д.

Примеры.



7. Природа химической связи в комплексных соединениях

В основе образования комплексного соединения лежит донорно-акцепторное взаимодействие. Существует несколько теорий, объясняющих образование комплексных соединений:

1. Ионная (электростатическая) – центральный атом оказывает сильное поляризующее действие на лиганды, и за счёт электростатических сил взаимодействия лиганды окружают центральный атом или ион.

2. Метод валентных связей (метод ВС) – связь осуществляется за счёт электронной пары лиганда (донора) и свободной (вакантной) орбитали центрального атома (акцептора). При этом электронные пары лигандов смещаются к незаполненным, то есть свободным орбиталям акцептора, причём, с целью выравнивания по энергии происходит гибридизация атомных орбиталей центрального иона, что определяет геометрию молекулы – комплексного иона.

Основные положения метода валентных связей

1. В комплексе связь между комплексообразователем и лигандами координационная (ковалентная, донорно-акцепторная).

Ионы внешней и внутренней сферы связаны ионной связью.

Донор электронов – лиганд с неподелёнными электронными парами.

Акцептор электронов – комплексообразователь со свободными орбиталями.

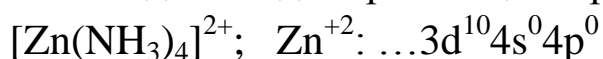
Степень перекрывания орбиталей – мера прочности связи.

2. В образовании связей участвуют гибридные орбитали комплексообразователя, что определяет геометрию комплекса.

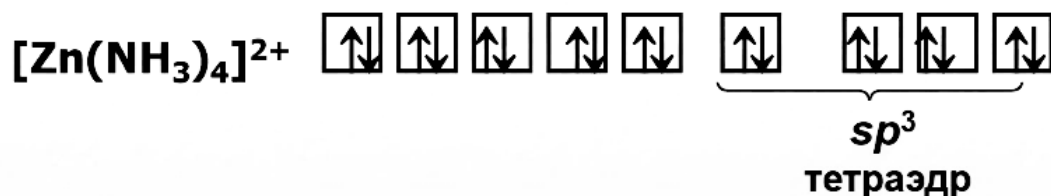
3. Магнитные свойства определяются наличием неспаренных электронов.

Пример. Образование химических связей на примере комплексного соединения $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$.

Между ионами внутренней и внешней сфер связь ионная, в молекулах аммиака – ковалентная, а между комплексообразователем и лигандами – донорно-акцепторная.



Неподелённые электронные пары атомов азота из четырёх молекул аммиака переходят на свободные 4s- и 4p-орбитали иона цинка:



При образовании координационной связи из-за близости энергии последних электронных подуровней атома комплексообразователя его атомные орбитали гибридизуются. Тип гибридизации определяется электронной структурой и числом лигандов (sp^3 , dsp^3 , d^2sp^3 и др.). Для данного примера реализуется sp^3 -гибридизация с геометрической структурой – тетраэдр.

На рис. 25 показано строение аммиачного и фторидного комплексов кобальта (III) с октаэдрической структурой.

Строение ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$ по методу ВС

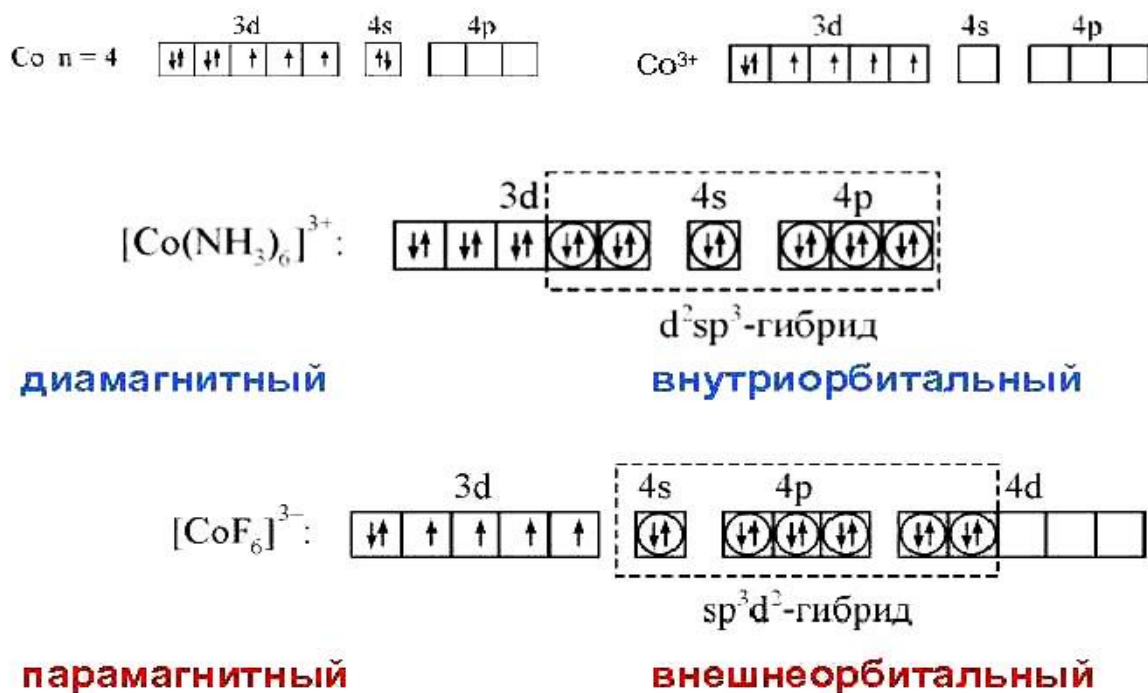


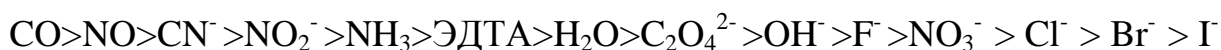
Рис. 25. Строение комплексных ионов кобальта

Метод валентных связей не объяснял магнитные свойства молекул и спектры поглощения, поскольку не учитывал воздействие лигандов на центральный атом.

3. Теория кристаллического поля (ТКП)

Теория кристаллического поля рассматривает воздействие лигандов на d-подуровень иона комплексообразователя, при этом происходит расщепление d-подуровня по энергии в зависимости от природы лигандов и от координационного числа.

По силе воздействия на d-орбитали центрального иона лиганды располагаются в спектрохимический ряд лигандов:



лиганды сильного поля / среднее поле / лиганды слабого поля

На рис. 26 показано расщепление вырожденного 3d-подуровня октаэдрических аква- и цианидного комплексов железа (III): $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Поскольку H_2O – лиганд слабого поля, то 5 орбиталей 3d-подуровня расщепляются на три (ниже по энергии) и две (выше по энергии) d-орбитали. Так как величина энергии расщепления Δ (дельта) мала, то электроны заполняют орбитали (сначала нижние, а затем верхние) в соответствии с правилом Гунда. При этом образуется высокоспиновый парамагнитный комплексный ион.

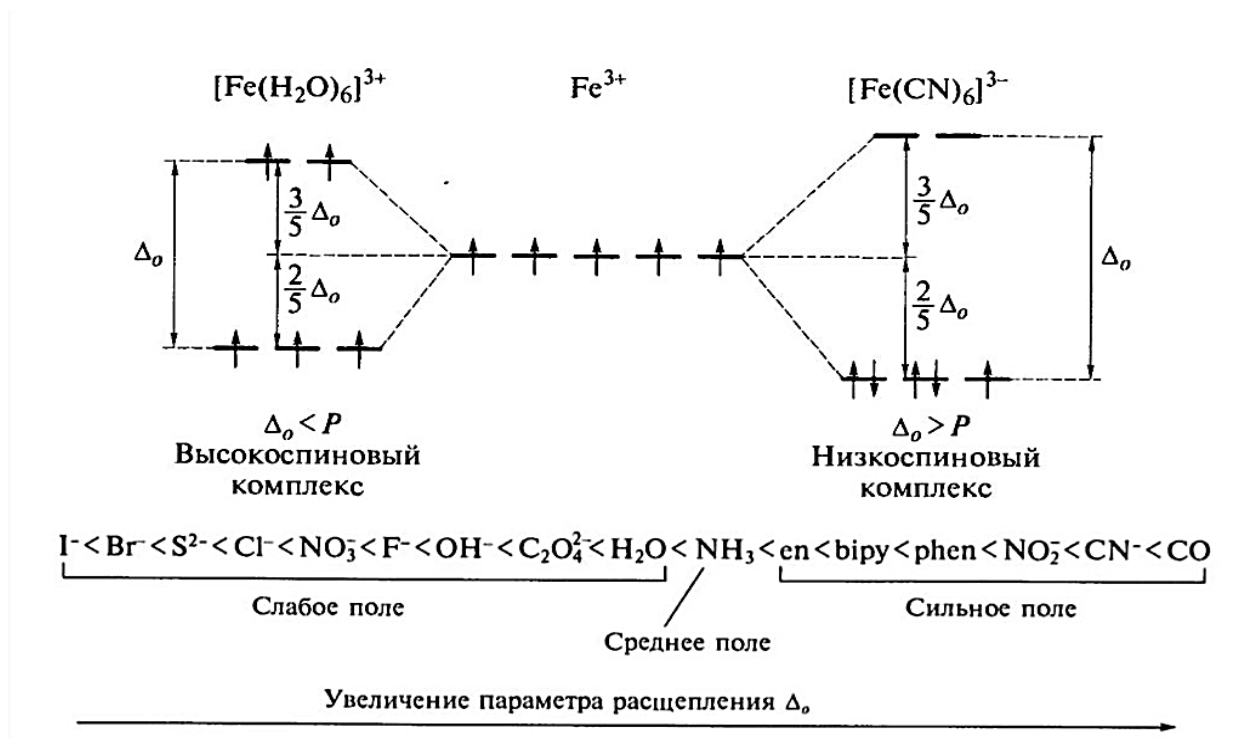


Рис. 26. Расщепление 3d-подуровня в октаэдрических комплексах железа по теории кристаллического поля

Цианид-ион является лигандом сильного поля, поэтому энергия расщепления значительна и электроны заполняют вначале три нижние орбитали по правилу Гунда, а затем две верхние (в данном примере они свободны). При этом образуется низкоспиновый парамагнитный комплексный ион.

На рис. 27 показано обратное расщепление d-подуровня в тетраэдрическом комплексе. Ниже по энергии располагаются две орбитали ($d x^2-y^2$ и $d z^2$), а выше – три орбитали ($d xy$, $d xz$ и $d yz$).

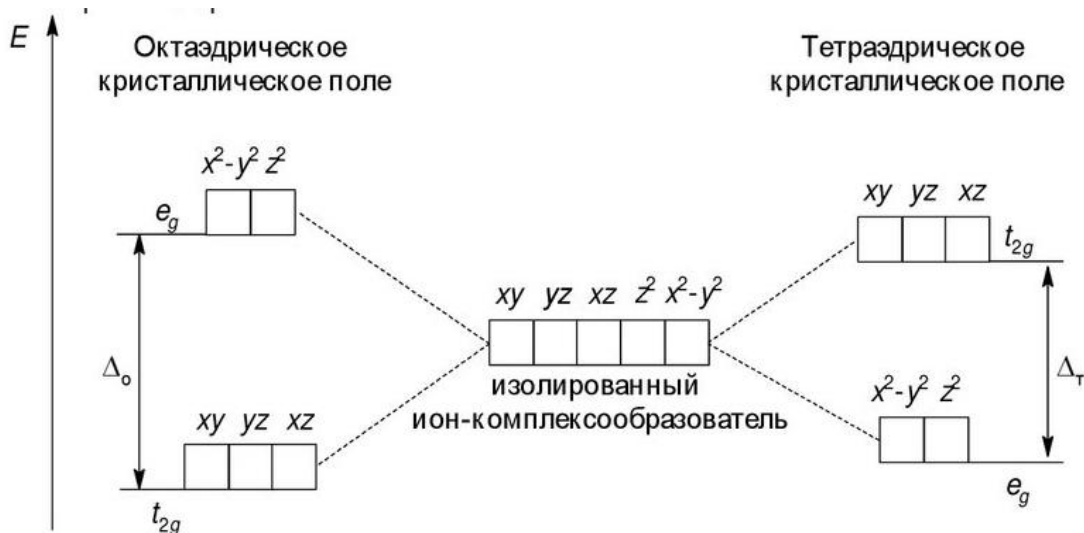


Рис. 27. Расщепление *d*-орбиталей комплексообразователя в электрическом поле лигандов в октаэдрических и тетраэдрических комплексах по теории кристаллического поля

Теория кристаллического поля объясняет окраску молекул комплексных соединений. Энергия расщепления *d*-подуровня соответствует определённой частоте электромагнитного светового колебания:

поглощенный свет

фиолетовый
синий
голубой
зеленый

дополнительный свет

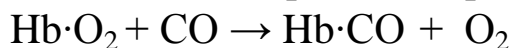
зелено-желтый
желтый
оранжевый
пурпурный

Например, если комплекс поглощает синий свет, то его окраска будет жёлтой, а если зелёный свет, то пурпурной.

8. Медико-биологическое значение комплексных соединений

Координационные соединения имеют исключительно большое значение. Почти все ферменты, многие гормоны, витамины (B_{12}), лекарства, биологически активные вещества представляют собой комплексные соединения. Например, гемоглобин крови, благодаря которому осуществляется перенос кислорода от лёгких к клеткам ткани, является комплексным соединением, содержащим железо, а хлорофилл, ответственный за фотосинтез в растениях, комплексным соединением магния.

В организме имеет место *металло-лигандный баланс*, как часть общего гомеостаза, нарушение которого приводит к ряду заболеваний. Такой токсикант, как угарный газ CO, химически связывается с оксигемоглобином в более чем 300 раз прочный комплекс – карбоксигемоглобин и гемоглобин перестаёт переносить O₂:



Ионы тяжёлых металлов (Pb²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, As³⁺ и др.) образуют циклические комплексные соединения с белками и нуклеиновыми кислотами, что нарушает их химические и биологические функции.

Антидотная (антитоксическая) терапия при токсикозах, вызванных отравлениями тяжёлыми металлами, основана на образовании ими прочных комплексов со специальными лигандами (хелатотерапия). Для удаления ионов тяжёлых металлов применяют антидоты (например, натрий тиосульфат, этилендиаминтетраацетат натрия – ЭДТА или трилон Б), которые образуют с токсичными элементами более прочные комплексы и выводят их из организма.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Дайте определение понятию «комплексные соединения».
2. Кем и когда предложена теория координационных соединений?
3. Перечислите основные положения этой теории.
4. Приведите примеры доноров и акцепторов в КС.
5. Характерна ли комплексообразующая способность для s-элементов?
6. Какие существуют классификации КС?
7. Каковы особенности номенклатурных правил для КС?
8. Перечислите основные свойства КС.
9. В чём заключается особенность диссоциации КС?
10. Что характеризует константа нестойкости комплексного иона?
11. В каких реакциях могут участвовать КС?
12. Какими способами можно получать КС?
13. Какова природа химических связей в КС?
14. Какое медико-биологическое значение имеют координационные соединения?

ЛЕКЦИЯ 6

ТЕМА: РАСТВОРЫ. РАСТВОРЕНИЕ ВЕЩЕСТВ. ТЕОРИИ РАСТВОРОВ

ПЛАН:

1. Введение
2. Основные понятия
3. Классификации растворов
4. Растворение твердых веществ. Термодинамика растворения
5. Растворение газообразных веществ. Законы Генри и Сеченова
6. Растворение жидких веществ
7. Физическая теория растворов
8. Химические теории растворов
 - 8.1. Гидратно-сольватная теория Менделеева–Каблукова–Кистяковского
 - 8.2. Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Закон разбавления Оствальда
 - 8.3. Теория сильных электролитов Дебая и Гюккеля. Роль электролитов в жизнедеятельности организмов

1. Введение

Растворы играют важную роль в жизнедеятельности растительных и животных организмов. Все биологические жидкости живых организмов (кровь, лимфа, моча, слёзы, пот, межклеточная жидкость и др.) являются водными растворами, а электролитный состав биосред организма человека соответствует среднему составу солей воды мирового океана. *Гомеостаз* организма (постоянство его параметров) поддерживается *нейрогуморальной регуляцией*, т.е. с помощью нервной системы и с помощью физиологических жидкостей организма, используя их состав и концентрацию.

2. Основные понятия

Раствор – гомогенная (однородная) система, состоящая из частиц растворенного вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия (1887 г., Д.И. Менделеев).

Растворитель – компонент раствора, агрегатное состояние которого не меняется при образовании раствора. Если агрегатные состояния компонентов одинаковы, то растворителем считают тот компонент, которого в растворе больше. Так, столовый уксус – это раствор уксусной кислоты в воде, а уксусная эссенция – это раствор воды в уксусной кислоте.

Растворимое вещество – вещество, которое меняет агрегатное состояние, равномерно распределяясь между частицами растворителя.

Растворимость – способность одного вещества переходить в раствор с данным растворителем при заданных условиях. **Растворимость (S)** – концентрация насыщенного раствора вещества при данной температуре. Количественно растворимость выражается в г/л, г/100 г растворителя, моль/л, моль/кг.

Растворимость зависит от:

- 1) природы вещества;
- 2) природы растворителя;
- 3) температуры;
- 4) концентрации.

Существует общий **принцип подобия**, который учитывают при приготовлении растворов: *подобное растворяется в подобном*, то есть вещества с ковалентной неполярной или малополярной связью хорошо растворяются в неполярных или малополярных растворителях, а вещества с ионной или ковалентной полярной связью хорошо растворяются в полярных растворителях. Например, неполярный йод в неполярном бензоле растворяется полностью, а в полярной воде практически не растворяется.

Растворители различаются по **полярности**, которая количественно определяется **дипольным моментом μ** , характеризующим смещение электронной плотности в дипольной молекуле или **диэлектрической проницаемостью ϵ** , которая показывает, во сколько раз силы взаимодействия между частицами в данном растворителе меньше, чем в вакууме.

Растворитель считается полярным, если $\epsilon > 30$. У полярного растворителя воды: $\epsilon = 78,5$; $\mu = 1,84$.

Растворитель малополярный, если ϵ от 10 до 30. У малополярного спирта: $\epsilon = 26,8$; $\mu = 1,62$.

Растворитель считается неполярным, если $\epsilon < 10$. У неполярного растворителя бензола: $\epsilon = 2,32$; $\mu = 0$.

3. Классификации растворов

I. По агрегатному состоянию:

- 1) твердые (порошки, сплавы);
- 2) жидкие (растворы кислот, оснований, солей и т.д.);
- 3) газообразные (воздух).

II. По концентрации:

- 1) разбавленные;
- 2) концентрированные (содержат более высокое содержание растворенного вещества в отличие от разбавленного);
- 3) ненасыщенные (не достигнут предел растворимости);
- 4) насыщенные (достигнут предел растворимости);
- 5) пересыщенные (раствор содержит избыток растворенного вещества по сравнению с насыщенным).

III. По размерам частиц и наличию поверхности раздела фаз:

- 1) истинные – гомогенные (прозрачные), термодинамически устойчивые, образуются самопроизвольно, структурная единица – атом, молекула, ион (размер частиц – 10^{-9} - 10^{-10} м и менее);
- 2) растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) – термодинамически устойчивые, истинные, структурная единица – макромолекула;
- 3) коллоидные – микро-, ультрамикроретерогенные, термодинамически неустойчивые (образуются несамопроизвольно, с затратой энергии), структурная единица – мицелла, существует поверхность раздела фаз (кровь, лимфа).

IV. По взаимодействию растворённых веществ и растворителя:

- 1) идеальные – отсутствует взаимодействие между частицами раствора и не изменяется тепловой эффект при образовании раствора;

2) неидеальные (реальные) – тепловой эффект изменяется, то есть существует взаимодействие между растворённым веществом и растворителем.

V. По типу растворителя:

- 1) водные: растворитель – вода;
- 2) неводные: растворитель – другое вещество (например, спирт).

VI. По типу растворенного вещества:

- 1) молекулярные (водные растворы неэлектролитов и органических веществ – спирта, глюкозы, сахарозы);
- 2) ионные (растворы сильных электролитов: щелочей, солей, кислот – NaOH, K₂SO₄, HNO₃, HClO₄);
- 3) молекулярно-ионные (растворы слабых электролитов – азотистой, сероводородной кислот и др.).

VII. По растворимости:

- 1) хорошо растворимые (более 1,0 г на 100 г воды): щелочи, многие соли, сахар, сильные кислоты, спирт в воде, ацетон, аммиак, галогеноводороды;
- 2) малорастворимые (0,1 г ÷ 1,0 г на 100 г воды): некоторые соли и гидроксиды, эфиры, кислород, азот в воде;
- 3) практически нерастворимые (менее 0,1 г на 100 г воды): сера, благородные металлы, некоторые соли, жиры, нефть и нефтепродукты, благородные газы, метан в воде.

В таблице растворимости указанные вещества обозначены буквами Р, МР и НР.

4. Растворение твердых веществ. Термодинамика растворения

Процесс растворения всегда идёт до установления состояния равновесия, при котором $\Delta G = 0$.

Растворение твёрдых веществ (NaCl, NH₄NO₃) чаще всего происходит с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$), т.е. данный процесс – эндотермический. Это объясняется затратами энергии на разрушение кристаллической решётки и на диффузию частиц растворенного вещества по всему объёму растворителя (за счёт энтропии). Но в процессе растворения происходит образование гидратов или сольватов (если растворитель – не вода), энергия выделяется – процесс экзотермический. Тепловой эффект

растворения ($\Delta H_{\text{интегр.}}$) складывается из двух видов энергии: ΔH кристаллической решетки и ΔH гидратации (сольватации):

$$\Delta H_{\text{интегр.}} = \Delta H_{\text{крист.реш.}} + \Delta H_{\text{гидрат. (сольв.)}}$$

Если вещество аморфное (например, КОН), то энергия потребуется только на диффузию частиц по объёму растворителя, при гидратации выделится большое количество энергии, и тогда процесс будет экзотермический ($\Delta H < 0$).

5. Растворимость газов в жидкостях. Законы Генри и Сеченова

На растворимость газов влияют несколько факторов: температура, давление, наличие в растворе других веществ, природа газа и растворителя (газы лучше растворимы в неполярных растворителях).

1. Температура

Так как растворение газа в жидкости – процесс экзотермический, то оно увеличивается с понижением температуры. При нагревании растворимость газов уменьшается, а кипячением можно полностью добиться освобождения раствора от газа.

В органических растворителях растворение газов часто идёт с поглощением теплоты, поэтому в них растворимость газов с повышением температуры возрастает.

2. Давление

Поскольку растворение газа в жидкости происходит с изменением объёма, то оно зависит от давления. Количественно эту зависимость выражает **закон Генри** (1802 г.): *масса газа, растворённого при данной температуре, прямо пропорциональна его парциальному давлению.*

$$m = k \cdot p,$$

где m – масса газа в растворе (иногда записывают молярную концентрацию C или молярную долю N);

p – парциальное давление газа (такое давление, которое производил бы газ, если бы он один занимал объём газовой смеси);

k – константа Генри (зависит от температуры, природы растворителя и растворённого вещества). Физический смысл k – это масса растворённого газа при давлении, равном 1 атм.

Закон Генри справедлив только для не очень высоких давлений, для предельно разбавленных растворов неэлектролитов и при отсутствии взаимодействия молекул вещества с молекулами растворителя («идеальный раствор»).

Примеры:

- 1) высокая растворимость CO_2 в воде (около 878 мл в 1 л при 20°C и давлении 1 атм) объясняется химической реакцией между веществом и водой:



- 2) O_2 мало растворим в воде (31 мл в 1 литре), но растворим в крови, т.к. химически связан с гемоглобином.

Закон Генри важен для объяснения физиологических процессов в живых организмах, физиологии дыхания и газообмена.

Примеры действия закона Генри:

1. На глубине 40 м, когда парциальное давление кислорода достигает 6 атм (в норме 1 атм), растворимость O_2 возрастает в 27 раз. Поэтому для дыхания на глубине 40 м следует использовать газовые смеси, содержащие в 27 раз меньше O_2 , чем в воздухе.

2. Причина «*кессонной болезни*» водолазов – мгновенное выделение воздуха из плазмы крови («вскипание крови») при быстром подъёме с больших глубин за счёт резкого уменьшения растворимости газов из-за падения давления. Пузырьки газа в крови могут вызвать газовую эмболию и привести к гибели из-за закупорки кровеносных сосудов.

3. Разрежённая атмосфера и связанное с этим пониженное содержание O_2 в крови вызывает «*горную болезнь*».

4. Парциальное давление O_2 в альвеолах лёгких значительно выше, чем в венозной крови, а для CO_2 – наоборот. Этим объясняется поступление O_2 через стенки клеток лёгких в кровь и обратное поступление CO_2 .

3. Присутствие в растворе других веществ (электролитов)

Изучая растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов и кислородную ёмкость крови, русский врач-физиолог И.М. Сеченов (1829 – 1905) установил следующую закономерность: растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов понижается.

Закон Сеченова: чем больше концентрация солей в водных растворах электролитов, тем меньше растворимость в них газов по сравнению с растворимостью в чистой воде.

Растворимость газа в чистом растворителе выше, чем в растворе электролита.

$$S = S_0 \cdot e^{-k \cdot C},$$

где S_0 – растворимость газа в чистом растворителе;

S – растворимость газа в растворе электролита;

$e = 2,7$ (основание натурального логарифма);

k – константа Сеченова (зависит от природы газа, растворителя, температуры и определяется экспериментально);

C – молярная концентрация электролита в растворе (моль/л).

Законы Генри и Сеченова лежат в основе газообмена между окружающей средой и живым организмом.

6. Растворение жидких веществ

В зависимости от природы растворённого вещества и растворителя возможны:

- 1) неограниченная растворимость (вода и спирт);
- 2) ограниченная растворимость (вода и фенол);
- 3) отсутствие растворимости (вода и бензин).

Растворимость жидкости в жидкости увеличивается с повышением температуры и практически не зависит от давления, так как суммарного изменения объёма обычно не происходит.

В системах жидкость-жидкость, когда имеет место ограниченная растворимость первой жидкости во второй и второй в первой, наблюдается расслаивание.

При повышении температуры растворимость ограниченно растворимых жидкостей возрастает и при некоторых температурах происходит полное взаимное растворение этих жидкостей. Эта температура называется критической температурой растворения и выше неё расслаивание не наблюдается.

7. Физическая теория растворов

В процессе растворения различных веществ происходят физические явления:

- 1) изменение окраски (безводный сульфат меди CuSO_4 белого цвета при соприкосновении с водой превращается в медный купорос голубого цвета $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$);
- 2) поглощение и выделение энергии (при растворении нитрата аммония стаканчик примерзает к деревянной поверхности; при растворении концентрированная серная кислота экзотермически взаимодействует с водой, образуя гидраты; при растворении гидроксида натрия выделяется тепло);
- 3) изменение агрегатного состояния вещества (растворение твёрдого NaCl в воде);
- 4) возможное изменение объёма раствора по сравнению с суммой объёмов исходных веществ (при растворении спирта в воде между ними возникают водородные связи, приводящие к уменьшению объёма: $1\text{ л } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 1\text{ л } \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1,93\text{ л смеси}$).

Ученые Вант-Гофф и Оствальд предложили физическую теорию растворов, которая рассматривала процесс растворения, как результат разрушения кристаллической решетки вещества и распределения частиц растворенного вещества (диффузии) между молекулами растворителя. Данный процесс сопровождается поглощением энергии.

8. Химические теории растворов

8.1. Гидратно-сольватная теория Менделеева–Каблукова–Кистяковского

Д.И. Менделеев в 1887 г. предложил *гидратную теорию растворов*, доказав, что растворение является результатом химического взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами воды. При этом образуются гидраты данного вещества.

В 1906 г. он предсказал, что физическая и химическая теории приведут к общей теории растворов, то есть растворение – это физико-химический процесс.

В конце 19 века химическую теорию Менделеева развили учёные И.А. Каблуков и В.А. Кистяковский. Они изучали неводные растворы и утверждали, что молекулы жидкого растворителя вступают в сольватацию, т.е. взаимодействие с молекулами растворенного вещества, имеющего кристаллическую решетку.

Сольватация – процесс взаимодействия молекул растворителя и растворяемого вещества. Сольватация в водных растворах называется *гидратацией*.

Образующиеся в результате сольватации молекулярные агрегаты называются *сольватами* (в случае воды – *гидратами*). В полярном растворителе – воде – лучше растворяются вещества с ионной и полярной ковалентной связями.

8.2. Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Закон разбавления Оствальда

В 1887 г. шведский учёный С. Аррениус предложил *теорию электролитической диссоциации (теория Аррениуса)*. Согласно этой теории все вещества подразделяют на электролиты и неэлектролиты.

Неэлектролиты – вещества, расплавы и растворы которых *не проводят* электрический ток.

Электролиты – вещества, расплавы и растворы которых *проводят* электрический ток. Такое свойство проводить ток объясняется самопроизвольным распадом молекул электролитов на ионы в водном растворе или под действием температуры в расплавах.

Основные положения теории электролитической диссоциации:

1. При растворении в воде электролиты диссоциируют (распадаются) на положительно и отрицательно заряженные ионы.
2. Причиной диссоциации электролита в водном растворе является его гидратация, то есть взаимодействие электролита с молекулами воды и разрыв в его молекуле химической связи.
3. Диссоциация – процесс обратимый.
4. Под действием электрического тока положительно заряженные ионы (катионы) движутся к катоду, а отрицательно заряженные ионы (анионы) – к аноду.

Количественными характеристиками электролитической диссоциации являются:

- 1) *степень диссоциации α* , зависящая от природы электролита, температуры, концентрации;
- 2) *константа диссоциации K_D* или *константа ионизации (K_H)*.

Степень диссоциации α (альфа) показывает отношение числа молекул электролита, распавшихся на ионы (n), к общему числу молекул в растворе (N):

$$\alpha = \frac{n_{\text{продисс.}}}{N_{\text{общ.}}}$$

α зависит от:

- природы растворителя (чем полярнее растворитель, тем больше α);
- температуры (чем выше температура, тем больше α);
- концентрации (чем разбавленнее раствор, тем больше α);
- природы растворяемых веществ.

По величине α электролиты условно делятся на 3 группы: сильные ($\alpha \geq 30\%$), средней силы ($3\% \leq \alpha < 30\%$), слабые ($\alpha < 3\%$).

Примеры.

1. Сильные электролиты:

а) все растворимые в воде соли;

б) кислоты: HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₃, HClO₄, HSCN, H₂SeO₄, HMnO₄;

в) щёлочи: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, Sr(OH)₂.

2. Электролиты средней силы: HNO₂, H₂SO₃, H₃PO₄, H₃AsO₃, H₃AsO₄, Mg(OH)₂.

3. Слабые электролиты (все остальные электролиты, в том числе, осадки солей и гидроксидов).

Другой количественной характеристикой электролитической диссоциации является *константа диссоциации* (K_d) или *константа ионизации* (K_i) – константа равновесия процесса диссоциации. Это справочная величина, которая рассчитана для средних и слабых электролитов и зависит от природы электролита и температуры, но не зависит от концентрации.

Для многоосновных кислот и многокислотных оснований рассчитаны K_d каждой ступени диссоциации. Для удобства при сравнении силы электролита используют не саму константу, а её показатель pK , то есть отрицательный десятичный логарифм от константы $pK = -\lg K_i$.

Чем меньше константа ионизации, тем более слабым является электролит, и наоборот, чем больше pK , тем слабее электролит.

Если $K = 1 \div 0,1$, то это сильный электролит,

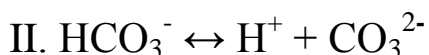
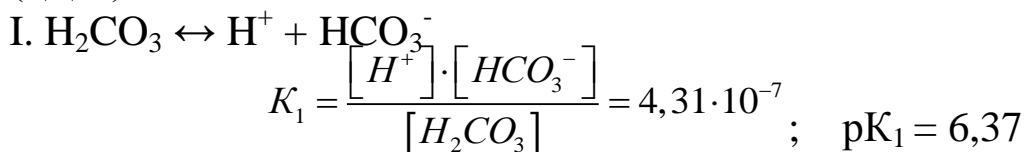
если K от 10^{-2} до 10^{-4} , то это электролит средней силы,

если $K = 10^{-5}$ и меньше, то это слабый электролит.

K_d по первой ступени всегда больше, чем по второй и т.д. ($K_1 > K_2$).

Примеры.

1). Диссоциация угольной кислоты. По закону действующих масс (ЗДМ):



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5,61 \cdot 10^{-11}; \quad \text{p}K_2 = 10,25$$

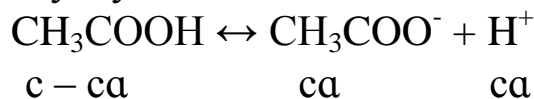
2). Диссоциация фосфорной кислоты.



Аррениус считал, что сильные электролиты диссоциируют полностью и обратимо. Этим объяснялось то, что экспериментальные значения α меньше 100%, то есть по Аррениусу в растворе должны быть и молекулы и ионы. Однако, дальнейшие эксперименты показали отсутствие молекул в растворах сильных электролитов, в чём заключался недостаток теории Аррениуса.

Теорию Аррениуса экспериментально подтвердил **Оствальд**, исследуя диссоциацию разбавленных растворов слабых электролитов. Он сформулировал **закон разбавления**: при уменьшении концентрации слабого электролита степень диссоциации α возрастает.

Вывод формулы для закона разбавления Оствальда приведён на примере диссоциации уксусной кислоты:



По ЗДМ константа равновесия (диссоциации) для обратимой реакции (K_d) имеет вид:

$$K_d = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c^2 \cdot \alpha^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1-\alpha}$$

Если пренебречь малым значением a по отношению к единице в знаменателе, то закон Оствальда можно выразить следующим образом:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}, \text{ где}$$

K – константа диссоциации слабого электролита,
 C – его молярная концентрация (моль/л).

8.3. Теория сильных электролитов Дебая и Гюккеля (1924 г.). Роль электролитов в жизнедеятельности организмов

В растворах сильных электролитов существует сильное межйонное взаимодействие, которое приводит к образованию вокруг каждого из ионов электролитов *ионной атмосферы* из противоположно заряженных ионов.

Эта ионная атмосфера понижает активность центрального иона, его подвижность снижается, и при определении *степени диссоциации a* опытным путем (по электропроводности) получают *кажущуюся степень диссоциации* данного электролита.

Такая реальная, эффективная концентрация данного иона называется **активностью** (a):

$$a = f \cdot c,$$

где a – активность иона, c – истинная концентрация иона, f – коэффициент активности этого иона (находится по таблице с учетом ионной силы раствора).

Ионную силу раствора (I) рассчитывают как полусумму произведений концентрации каждого из ионов (C_i) на квадрат его заряда (Z_i):

$$I = \frac{1}{2} \cdot (C_1 \cdot Z_1^2 + C_2 \cdot Z_2^2 + \dots \cdot C_i \cdot Z_i^2)$$
$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum C_i \cdot Z_i^2$$

Зная I , можно для любого иона с определённым зарядом найти коэффициент активности f по таблице и рассчитать реальную концентрацию, т.е. активность этого иона в растворе.

Таким образом, активность иона количественно характеризует электростатическое взаимодействие между ионами в растворе и позволяет более точно рассчитывать его рН.

Если $f \rightarrow 1$, то $a \rightarrow c$. Такое слабое межмолекулярное взаимодействие имеет место в очень разбавленных растворах сильных электролитов.

Электролиты играют большую роль в жизнедеятельности организмов. Ионная сила плазмы крови человека – 0,15 моль/л. Наличие и содержание электролитов в биологических жидкостях влияет на растворимость белков, аминокислот, углеводов. При величине $I = 1 \div 2$ моль/л повышение концентрации электролита приводит к увеличению растворимости гемоглобина, а при $I > 2$ моль/л растворимость понижается.

Способность сильных электролитов (солей натрия, калия, кальция, магния) удерживать воду в виде гидратов препятствует обезвоживанию организма, недостаток электролитов ведёт к сгущению крови.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какова роль растворов в жизнедеятельности различных организмов?
2. Дайте определения следующим понятиям: раствор, растворитель, растворённое вещество, растворимость.
3. От каких факторов зависит растворимость веществ?
4. Как различить растворители по их полярности?
5. Как можно классифицировать растворы по различным признакам?
6. В чём заключается термодинамика растворения твёрдых веществ?
7. От каких факторов зависит растворимость газов в жидкостях? Сформулируйте законы Генри и Сеченова.
8. От чего зависит растворение жидких веществ?
9. Какие физические явления происходят при растворении веществ?
10. Перечислите химические теории растворов.
11. В чём суть гидратно-сольватной теории растворов?
12. Приведите основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса.
13. Какими количественными характеристиками можно описать процесс электролитической диссоциации?
14. Сформулируйте закон разбавления Оствальда.
15. В чём суть теории сильных электролитов Дебая и Гюккеля?
16. Какова роль электролитов в жизнедеятельности организмов?

ЛЕКЦИЯ 7

ТЕМА: ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ РАСТВОР-ОСАДОК. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

ПЛАН:

1. Теории кислотно-основных взаимодействий
 - 1.1. Протолитическая теория Бренстеда–Лоури
 - 1.2. Электронная теория Льюиса
 - 1.3. Теория Пирсона
2. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксидный показатели рН и рОН
 - 2.1. Расчет рН растворов сильных кислот и оснований
 - 2.2. Расчет рН растворов слабых кислот и оснований
3. Гетерогенные равновесия в системе «раствор – осадок». Произведение растворимости
 - 3.1. Условия выпадения осадка
 - 3.2. Условия растворения осадка
4. Гидролиз солей
 - 4.1. Количественные характеристики гидролиза
 - 4.2. Виды гидролиза
 - 4.3. Расчет рН гидролизующихся солей

1. Теории кислотно-основных взаимодействий

По Аррениусу *кислоты* – это электролиты, которые при диссоциации в качестве катионов образуют ионы H^+ (протоны), а в качестве анионов – ионы кислотных остатков.

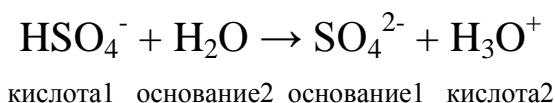
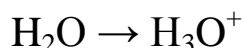
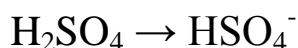
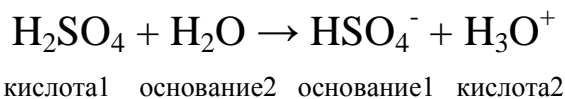
Основания – электролиты, которые при диссоциации в качестве анионов дают только гидроксогруппы OH^- .

Амфолиты – электролиты, которые при диссоциации дают одновременно протоны и OH^- -группы, и, в зависимости от партнера по реакции, происходит разрыв связи $\text{ЭО} - \text{H}$ или $\text{Э} - \text{ОН}$. Такая диссоциация возможна из-за близости энергии этих связей.

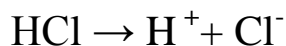
Теория Аррениуса хорошо объясняла кислотно-основное взаимодействие между ионами: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, но она не могла объяснить, почему раствор NH_3 проявляет основные свойства, но не содержит группы OH^- , а раствор CO_2 – кислотные свойства, но не содержит H^+ . Также эта теория не могла объяснить некоторых видов взаимодействий, амфотерности соединений и пр. Поэтому в 1923 г. возникла протолитическая (протонная) теория кислот и оснований И. Бренстеда и Т. Лоури.

1.1. Протолитическая теория Бренстеда-Лоури

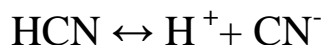
Согласно этой теории *кислота* – любая частица, которая генерирует ион H^+ – протон, а *основание* – любая частица, которая принимает этот протон. Кислота – *донор протонов*, а основание – *акцептор протонов*. В растворе всегда происходит конкуренция за протон, причём, более сильная кислота взаимодействует с более сильным основанием и образуются более слабые, *сопряжённые* им, кислота и основание.



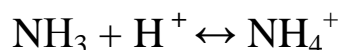
Сильные кислоты, легко отдавая протон, превращаются в сопряженные основания, которые плохо присоединяют протон, поэтому сильные кислоты диссоциируют практически необратимо:



Слабые кислоты, трудно отдавая протон, превращаются в сопряженные основания, которые активно принимают протон, поэтому диссоциация слабых кислот – процесс обратимый, причем равновесие смещено в сторону недиссоциированной формы:



Аналогичным образом ведут себя сильные и слабые основания, т.е. и в этих случаях также имеются сопряженные кислотно-основные пары:



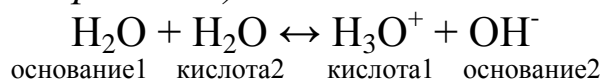
Растворители типа воды, жидкого аммиака, а также анионы многоосновных кислот, которые могут быть и донорами и акцепторами протонов, являются амфолитами.

Амфолиты – молекулы или ионы, способные как отдавать, так и присоединять протон, т.е. проявлять свойства как кислот, так и оснований.

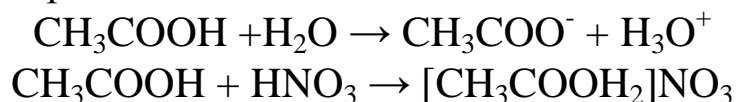
Например, в реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$ молекула воды отдает протон и является кислотой.

В реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ молекула воды присоединяет протон и является основанием.

Таким образом, вода – *типичный амфолит*. В воде происходит *аутопротолиз (автопротолиз)*:



Эта теория хорошо объясняет процессы как в водных, так и в неводных растворах:



Теория Бренстеда-Лоури, как и теория Аррениуса, не применима к веществам, проявляющим функцию кислоты, но не содержащим водорода, например, галогенидам бора, алюминия, кремния, олова.

1.2. Электронная теория Льюиса

Электронная теория Льюиса (1926 г.) является наиболее общей теорией кислот и оснований.

По этой теории *кислоты* – вещества, способные принимать электронную пару (акцепторы электронной пары), а *основания* – вещества, способные отдавать электронную пару (доноры электронной пары).

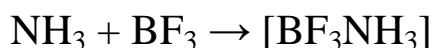
К кислотам Льюиса относятся не только протон H^+ , но и все катионы, а также галогениды металлов, в основном, II и III групп

таблицы Менделеева: AlX_3 , FeX_3 , BX_3 , SbX_5 , SnX_4 , ZnX_2 ($X = F, Cl, Br, I$).

К основаниям Льюиса относятся анионы: OH^- , OR^- , CH_3COO^- , NH_2^- и др., а также нейтральные соединения, имеющие неподелённые электронные пары или π -связи: H_2O , ROH , ROR , $RCH=O$, RSH , NH_3 , R_3N , $RCH=CH_2$, $R-C_6H_5$ и др.

Кислотно-основное взаимодействие по Льюису обусловлено образованием донорно-акцепторной связи.

Теория Льюиса объяснила взаимодействие NH_3 и BF_3 с образованием трифтороаммин бора (III) (апротонное взаимодействие):



Электронная формула бора: $B \dots 2s^2 2p^1$; в возбуждённом состоянии $B^* \dots 2s^1 2p^2$.

В возбуждённом атоме бора три неспаренных электрона образуют с каждым из неспаренных электронов трёх атомов фтора ковалентные полярные связи, а свободная p -орбиталь атома бора принимает неподелённую электронную пару атома азота молекулы аммиака. Молекула аммиака – донор электронов – основание, а молекула фторида бора – акцептор электронов – кислота.

1.3. Теория Пирсона

В 1963 г. Пирсон предложил более общую теорию *жёстких и мягких кислот и оснований (ЖМКО)*.

По Пирсону, *жёсткие основания* – донорные частицы с большой электроотрицательностью, низкой поляризуемостью и трудно окисляющиеся: OH^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- .

Мягкие основания – донорные частицы с низкой электроотрицательностью, легко поляризующиеся и легко окисляющиеся: I^- , S^{2-} , CNS^- , Zn^0 .

Жёсткие кислоты – акцепторные частицы с низкой поляризуемостью и слабые окислители: H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , BF_3 .

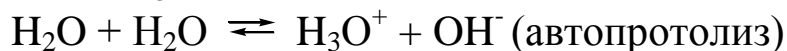
Мягкие кислоты – акцепторные частицы с большой поляризуемостью, более сильные окислители: Ag^+ , Hg^{2+} , Zn^{2+} , $GaCl_3$, BH_3 .

Суть теории заключается в том, что *жёсткие кислоты реагируют с жёсткими основаниями, а мягкие кислоты с мягкими основаниями*.

2. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксидный показатели рН и рОН

Вода – очень слабый электролит.

По теории Бренстеда-Лоури ионы H^+ находятся в виде оксоний (гидроксоний)-ионов H_3O^+ .



По теории Аррениуса вода обратимо диссоциирует:



Константа равновесия K_p по закону действующих масс (ЗДМ) для слабого электролита воды при $22^\circ C$ равна:

$$K_p = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,82 \cdot 10^{-16}$$

Поскольку молярная концентрация воды $[H_2O]$ равна 55,56 моль/л (является константой), то при данной температуре можно выразить константу воды (K_{H_2O} или K_w):

$$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

Это выражение называется **ионным произведением воды** (зависит только от температуры). Используя его, можно рассчитать концентрации $[H^+]$ и $[OH^-]$ в водных растворах.

Для удобства количественной оценки реакции среды раствора вводят понятие водородного и гидроксидного показателей (предложил Сёренсен в 1909 г.).

Водородный показатель (рН) – это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов H^+ в растворе:

$$pH = -\lg[H^+] \text{ или } pH = -\lg C_{H^+}$$

Гидроксидный (гидроксильный) показатель (рОН) – отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов OH^- в растворе:

$$pOH = -\lg[OH^-] \text{ или } pOH = -\lg C_{OH^-}$$

При логарифмировании выражения ионного произведения воды и после смены знаков на противоположные получают:

$$(-\lg [H^+]) + (-\lg [OH^-]) = -\lg 10^{-14}$$

Учитывая, что:

$$pH = -\lg[H^+] \text{ и } pOH = -\lg[OH^-],$$

получают математическую связь между рН и рОН:

$$pH + pOH = 14$$

Зная концентрацию H^+ - или OH^- -ионов для H_2O и любого водного раствора, можно вычислить рН или рОН.

Для воды и нейтральных растворов концентрация $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л, для кислой среды $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, для щелочной среды $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л.

И, соответственно, значения рН, которые могут быть от 0 до 14:

для кислой среды $pH < 7$

для щелочной среды $pH > 7$

для нейтральной среды $pH = 7$

Но в организме человека при физиологической температуре $37^{\circ}C$ ионное произведение воды имеет другое значение: $K_{H_2O} = 2,32 \cdot 10^{-14}$.

При логарифмировании этой величины и смене знака на противоположный получают: $pH + pOH = 13,6$ (для $37^{\circ}C$).

То есть физиологическая точка нейтральности $pH = pOH = 6,8$. Это следует учитывать при определении рН крови человека, чтобы не сделать ошибочный вывод об *ацидозе* или *алкалозе*.

Значения водородного показателя рН широко применяются в биохимических исследованиях для характеристики кислотно-основных свойств различных биосред и лекарственных препаратов. Показания рН некоторых биологических жидкостей приведены на рис. 28.

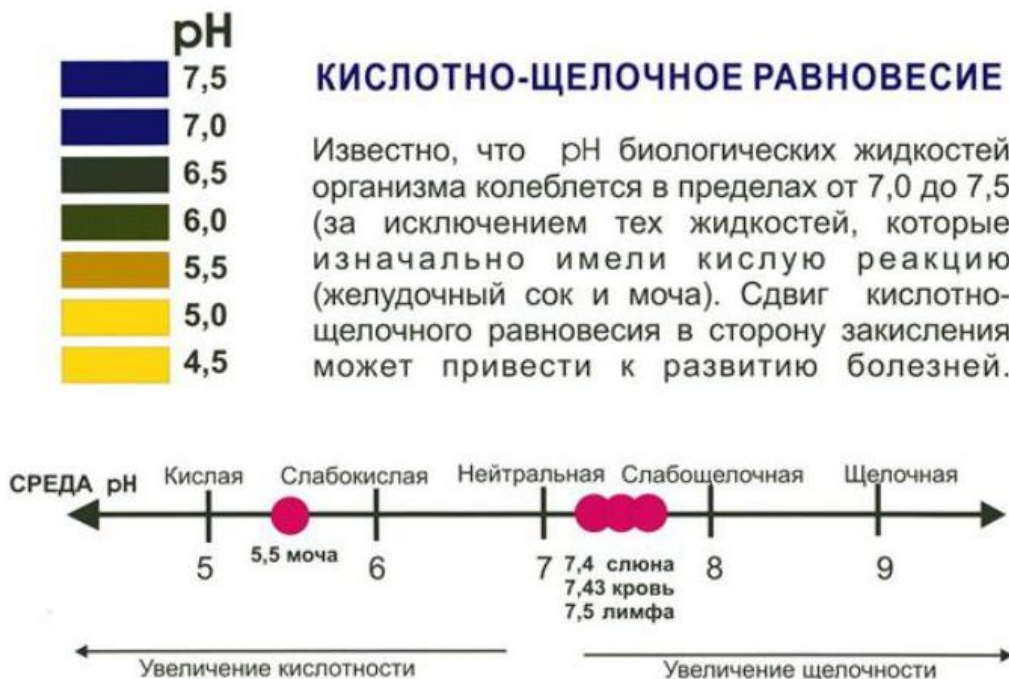


Рис. 28. Фрагмент шкалы рН

2.1. Расчёт рН растворов сильных кислот и оснований

Для сильных кислот и щелочей, считая их диссоциацию полной, рН и рОН рассчитывают по формулам:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \text{ и } \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (\text{для } 22^\circ\text{C})$$

Расчёт проводится либо без учёта ионной силы раствора с позиций теории Аррениуса, либо, более точно, с учётом ионной силы раствора с позиций теории Дебая-Гюккеля.

Для биожидкостей обязательно следует учитывать ионную силу раствора и рН=6,8 в нейтральной среде.

Примеры.

1. Вычислить рН раствора соляной кислоты, если $C(\text{HCl}) = 0,01$ моль/л.

Решение: а) без учёта ионной силы раствора:



$$C(\text{HCl}) = C(\text{H}^+) = 0,01 = 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 10^{-2} = 2$$

б) с учётом ионной силы (I) раствора:

$$I = \frac{1}{2} \cdot [0,01 \cdot (+1)^2 + 0,01 \cdot (-1)^2] = 0,01$$

В справочной таблице находят значение коэффициента активности f для однозарядных ионов (H^+): $f = 0,9$, затем рассчитывают активность ионов H^+ :

$$a = f \cdot c = 0,9 \cdot 0,01 = 0,009 \text{ моль/л.}$$

Далее вычисляют $\text{pH} = -\lg 0,009 = 2,05$.

Для биожидкостей организма человека изменение рН на десятые и даже сотые доли единицы могут играть значительную роль.

2. Вычислить рН раствора калий гидроксида, если $C(\text{KOH}) = 0,001$ моль/л.

Решение: $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$

$$C(\text{KOH}) = C(\text{OH}^-) = 0,001 = 10^{-3} \text{ (моль/л)}$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 10^{-3} = 3$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3 = 11$$

3. Вычислить C_{H^+} , C_{OH^-} и рОН раствора, у которого рН = 5.

Решение: $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = 5$

$$C_{H^+} = 10^{-pH} = 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 5 = 9$$

$$pOH = -\lg C_{OH^-} = 9$$

$$C_{OH^-} = 10^{-pOH} = 10^{-9} \text{ моль/л}$$

2.2. Расчёт pH растворов слабых кислот и оснований

Вывод формулы расчета pH раствора *слабой кислоты* (а) на примере циановодородной (синильной) кислоты HCN.

$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$$

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]}$$

$$[H^+] = [CN^-]$$

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HCN]}$$

$$[H^+]^2 = K_a \cdot [HCN]$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot [HCN]}$$

После логарифмирования полученного выражения и изменения знаков на противоположные получается выражение:

$$-\lg [H^+] = -\frac{1}{2} \lg K_a - \frac{1}{2} \lg [HCN]$$

Обозначим: $[HCN] = C_a$; $-\lg [H^+] = pH$; $-\frac{1}{2} \lg K_a = pK_a$

Таким образом, pH слабых кислот рассчитывают по формуле:

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_a$$

Аналогичный вывод можно провести для расчёта pH раствора *слабого основания* (b) и получить следующую формулу:

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg C_b$$

3. Гетерогенные равновесия в системе «раствор – осадок».

Произведение растворимости

На границе раздела фаз всегда существует разность термодинамических потенциалов ΔG и происходит частичная диссоциация осадка с целью выравнивания этих потенциалов. Незначительная часть осадка с поверхности переходит в раствор в виде ионов. Процесс обратимый, идёт до наступления равновесия, для которого $\Delta G = 0$.



Константа равновесия этого процесса (ЗДМ для обратимых реакций) имеет следующий вид:

$$K_p = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]}{[CaCO_3]}, \text{ отсюда } K_p \cdot [CaCO_3] = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$$

Так как $[CaCO_3]$ – величина постоянная, то произведение $K_p \cdot [CaCO_3]$ также является константой, которая называется *произведением растворимости осадка* и обозначается **ПР** или **K_s** (*константа растворимости*):

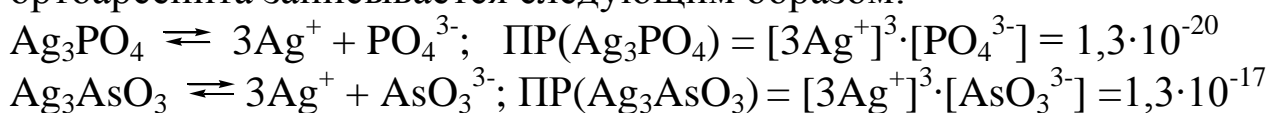
$$\text{ПР}(CaCO_3) = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$$

ПР – справочная величина, зависит от природы малорастворимого электролита и от температуры. Для данного осадка $\text{ПР}(CaCO_3) = 3,8 \cdot 10^{-9}$.

Произведение растворимости (ПР) осадка – это произведение равновесных концентраций ионов осадка, взятых в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам в уравнении гетерогенного равновесия.

Чем меньше величина ПР осадка, тем он менее растворим. Для однотипных осадков можно по справочной величине ПР определить, какой осадок более или менее растворим, а также в какой последовательности будут выпадать осадки из раствора, содержащего одновременно все ионы этих осадков.

Например, ПР осадков серебро(I) фосфата и серебро(I) ортоарсенита записывается следующим образом:



Значения ПР берут из справочной таблицы величин ПР.

Из сравнения величин ПР этих осадков можно сделать вывод, что осадок серебро(I) фосфата менее растворим, чем осадок серебро(I) ортоарсенита, значит, при совместном присутствии в растворе катионов серебра, фосфат- и арсенит-анионов вначале будет выпадать осадок серебро(I) фосфата, а после связывания всех фосфат-ионов будет образовываться осадок серебро(I) ортоарсенита.

По значению ПР малорастворимого соединения для данной температуры также можно рассчитать растворимость любого осадка.

Пример.

Найти растворимость осадка барий сульфата, если $\text{ПР}(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Решение: $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

Обозначим растворимость барий сульфата за p , тогда $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = p$. Подставим p в выражение ПР:

$$\text{ПР}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10} = p^2$$

$$\text{Находим } p = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,06 \cdot 10^{-5}.$$

То есть, в 1 литре воды, где присутствует осадок BaSO_4 , будет находиться p моль BaSO_4 и его растворимость $p(\text{BaSO}_4) = 1,06 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Растворимость осадка можно также выразить в граммах на литр:

$$p(\text{BaSO}_4) = 1,06 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot 233 \text{ г/моль} = 0,00247 \text{ г/л, где } M(\text{BaSO}_4) = 233 \text{ г/моль}.$$

3.1. Условия выпадения осадка

Осадок выпадает, если *произведение концентраций ионов осадка (ионное произведение ИП), взятых в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам, больше величины ПР осадка для данной температуры.*

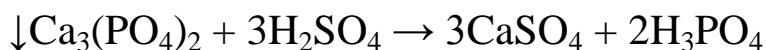
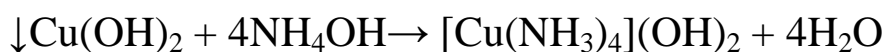
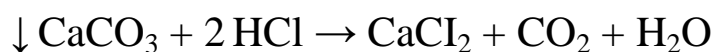
При повышении концентрации ионов осадка над раствором выпадение осадка усиливается, поскольку равновесие диссоциации осадка смещается влево по принципу Ле Шателье.

Например, для гетерогенного равновесия диссоциации осадка CaCO_3 :
 $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
при добавлении в раствор над осадком раствора любой соли кальция (CaCl_2 или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) или раствора любой соли карбоната (Na_2CO_3 или K_2CO_3) выпадение осадка усилится из-за смещения равновесия диссоциации влево за счёт увеличения концентрации одноименных с осадком ионов Ca^{2+} или CO_3^{2-} .

3.2. Условия растворения осадка

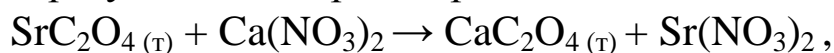
Осадок растворяется при следующих условиях:

1). Если из раствора над осадком *выводить ионы осадка* в виде газа или связывать их в более устойчивые соединения, например, комплексы или слабые электролиты:



Если ионы осадка связывать в менее растворимый осадок, то произойдёт *переосаждение*: один осадок перейдёт в другой.

Например, если к осадку SrC_2O_4 прибавлять раствор соли кальция, то образуется менее растворимый осадок CaC_2O_4 :



поскольку кальций оксалат менее растворим, чем стронций оксалат: $\text{PP}(\text{SrC}_2\text{O}_4) = 1,6 \cdot 10^{-7}$, а $\text{PP}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$. Но это возможно, если величины PP осадков различаются не слишком сильно.

2). При добавлении к раствору над осадком раствора сильного электролита *с разноименными с осадком ионами* растворимость осадка повысится.

Ионы сильного электролита создают в растворе над осадком ионную силу раствора. При этом активность ионов осадка уменьшается и для восстановления равновесия процесса диссоциации часть осадка переходит в раствор, растворимость осадка повышается. Данное явление называется «*солевым эффектом*».

4. Гидролиз солей и его виды

Гидролиз солей – это процесс взаимодействия соли с водой, протекающий с образованием слабых или малодиссоциирующих электролитов.

Гидролиз – ступенчатый, обратимый и эндотермический процесс. Число ступеней равно заряду гидролизующегося иона по абсолютной величине. Но, как правило, гидролиз протекает в основном по первой ступени вследствие его обратимости.

Так как гидролиз процесс обратимый, то по принципу Ле Шателье его можно усилить или ослабить. Нагревание и разбавление водой смещает равновесие вправо, а охлаждение и повышение концентрации соли – влево.

Растворы солей в лаборатории хранят в концентрированном виде в закрытой посуде в прохладном месте для предотвращения процесса гидролиза.

4.1. Количественные характеристики гидролиза

Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза (h) и константой гидролиза ($K_{\text{г}}$).

Степень гидролиза (h) – это отношение числа прогидролизовавшихся молекул к общему числу молекул соли в растворе.

h зависит от природы соли, температуры и концентрации раствора соли.

Чем слабее кислота или основание, которые образует соль, тем выше степень гидролиза. С повышением температуры и при разбавлении соли водой степень гидролиза возрастает (происходит смещение равновесия по принципу Ле Шателье).

Константа гидролиза (K_Г) зависит только от природы соли и температуры, но не зависит от концентрации, т.е. от разбавления раствора соли. K_Г связана с константами диссоциации слабой кислоты (K_{к-ты} или K_а) и основания (K_{осн} или K_б), образующих соль, и ионным произведением воды (K_{Н₂О}) соотношениями:

$$K_{Г} = \frac{K_{Н_2O}}{K_a}; K_{Г} = \frac{K_{Н_2O}}{K_b}; K_{Г} = \frac{K_{Н_2O}}{K_a \cdot K_b}$$

4.2. Виды гидролиза

Различают следующие виды гидролиза:

- 1) по катиону (соль образована слабым основанием и сильной кислотой);
- 2) по аниону (соль образована слабой кислотой и сильным основанием);
- 3) по катиону и аниону (соль образована двумя слабыми электролитами, т.е. слабой кислотой и слабым основанием).

Если гидролизуются и катион, и анион, то число ступеней будет равно наибольшему заряду одного из ионов по абсолютной величине.

4) Особые случаи гидролиза:

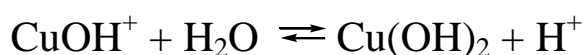
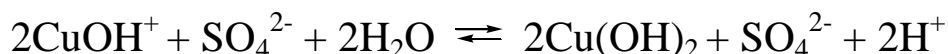
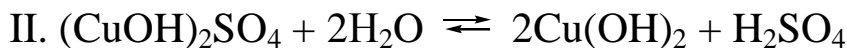
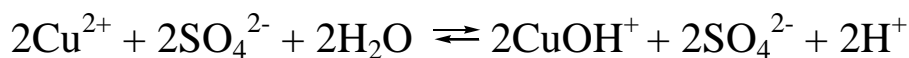
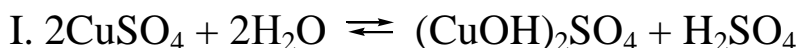
а) необратимый гидролиз (соль очень слабых кислоты и основания), который протекает с образованием летучих или малорастворимых соединений;

б) образование оксосолей, когда гидролиз не доходит до конца, так как образуется осадок – оксосоль.

Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, не гидролизуются.

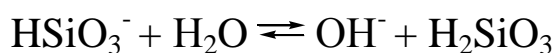
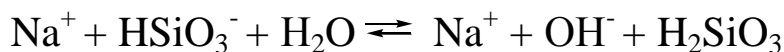
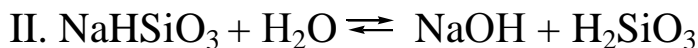
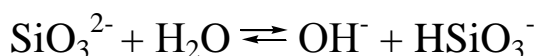
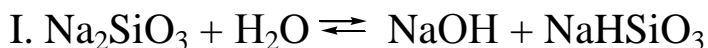
Примеры гидролиза:

1) *по катиону* (соль слабого основания и сильной кислоты)



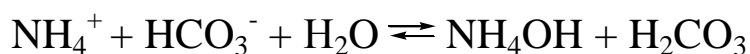
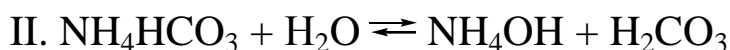
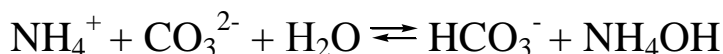
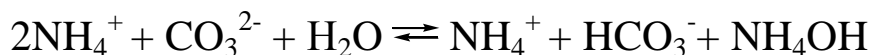
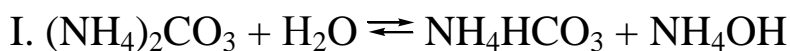
$\text{pH} < 7$, но по II ступени гидролиз практически не идёт, так как $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется в образующейся сильной кислоте и равновесие реакции смещается влево;

2) *по аниону* (соль слабой кислоты и сильного основания)



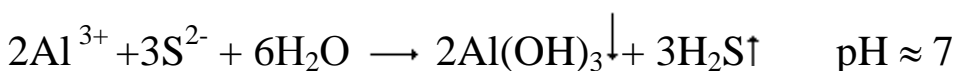
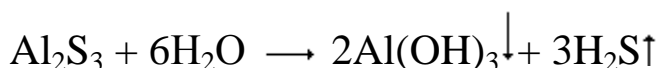
$\text{pH} > 7$, гидролиз идёт по двум ступеням, так как кремниевая кислота очень слабая и равновесие реакции смещено вправо;

3) *по катиону и аниону* (соль слабой кислоты и слабого основания)



$\text{pH} \approx 7$, гидролиз идёт по двум ступеням, почти до конца, так как угольная кислота и аммоний гидроксид – очень слабые электролиты;

4) *необратимый гидролиз* (соль слабых, летучих или малорастворимых кислоты и основания)



4.3. Расчет pH растворов гидролизующихся солей

Для гидролизующихся солей при стандартной температуре можно теоретически рассчитать pH этих растворов по следующим формулам:

1) для соли слабой кислоты (а) и сильного основания:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} ;$$

2) для соли слабого основания (b) и сильной кислоты:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_b - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} ;$$

3) для соли слабого основания (b) и слабой кислоты (а):

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \text{pK}_b,$$

где С – молярная концентрация соли (моль/л);

pK_a и pK_b – справочные величины для слабой кислоты и слабого основания соответственно.

Пример расчёта pH раствора Na_2CO_3 , если $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,01$ моль/л, $\text{pK}_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,23$.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 6,23 + \frac{1}{2} \lg 0,01 = 9,11.$$

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Перечислите теории кислотно-основных взаимодействий.
2. В чём суть протолитической теории Бренстеда–Лоури?
3. Особенности электронной теории Льюиса.
4. В чём заключается теория Пирсона?
5. Что показывает ионное произведение воды?
6. Дайте определения водородного и гидроксидного показателей. Приведите формулы их расчёта для сильных электролитов.

7. Какова взаимосвязь водородного и гидроксидного показателей?
8. Как используют значение рН при проведении медико-биологических исследований?
9. Приведите формулы расчёта рН для растворов слабых кислот и оснований.
10. В чём заключается гетерогенное равновесие в системе «раствор-осадок»?
11. Что такое произведение растворимости осадка?
12. От каких факторов зависит ПР и для чего оно используется?
13. Каковы условия выпадения и растворения осадков?
14. Что называется гидролизом солей?
15. Как количественно характеризуется гидролиз?
16. От каких факторов зависят степень и константа гидролиза?
17. Перечислите основные виды гидролиза. Приведите примеры с указанием реакции среды растворов. Какие соли не гидролизуются?
18. Приведите формулы расчёта рН гидролизующихся солей.

ЛЕКЦИЯ 8

ТЕМА: БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

ПЛАН:

1. Введение
2. Буферные растворы и их классификация
3. Расчёт рН буферных систем
4. Буферная ёмкость
5. Буферные системы в организме человека
6. Механизм действия буферных систем в организме человека

1. Введение

В организме человека за сутки образуется 20–30 л одномолярного раствора сильной кислоты. Но рН биосред организма остается практически постоянным. Было замечено, что при добавлении к биосредам организма некоторого количества кислоты или щёлочи или при добавлении воды значение рН этих жидкостей почти не изменялось. Таким образом, биологические жидкости и другие водные системы стремятся сохранить реакцию среды (постоянное значение рН).

2. Буферные растворы и их классификации

Буферные растворы – это такие растворы, рН среды которых практически не меняется при добавлении к ним определенного количества сильной кислоты или щёлочи или при разбавлении их водой.

Буферный раствор может состоять из нескольких буферных систем.

Буферная система – более узкое понятие. Она состоит из двух компонентов.

Классификации буферных систем (буферов):

I. По значению рН среды:

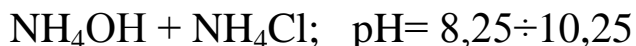
1) *кислотные* – слабая кислота и ее соль с катионом сильного основания.

Пример: ацетатный буфер



2) *основные* – слабое основание и его соль с анионом сильной кислоты.

Пример: аммонийный (аммиачный) буфер



3) *солевые* – смесь двух кислых солей, одна из которых, более кислая – кислота (донор протона), а вторая, менее кислая – основание (акцептор протона).

Пример: фосфатный буфер



II. По нахождению в организме:

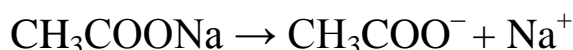
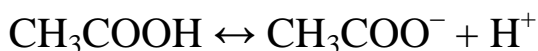
а) в крови, б) в мышцах, в) в лимфе, г) в межклеточных жидкостях.

III. По нахождению в крови:

а) протеиновая, б) гидрофосфатная, в) гидрокарбонатная, г) оксигемоглобиновая (в артериях) и гемоглобиновая (в венах).

3. Расчет pH буферных систем

Вывод формул для расчёта pH буферных систем приведён на примере кислотного ацетатного буфера:



$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Так как $K_d = K_a$; $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соли}}$; $[\text{H}^+] = C_{\text{H}^+}$; $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a$, тогда

$$K_a = \frac{C_{\text{соли}} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_a}, \text{отсюда } C_{\text{H}^+} = \frac{K_a \cdot C_a}{C_{\text{соли}}}.$$

После логарифмирования и смены знаков на противоположные получается окончательная формула для расчёта pH *кислотного буфера*, называемая уравнением Гендерсона-Гассельбаха:

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_a}{C_{\text{соли}}}, \text{ где}$$

$pK_a = -\lg K_a$ – показатель константы диссоциации кислоты,

C_a – концентрация кислоты, $C_{\text{соли}}$ – концентрация соли.

Для основного буфера формула расчёта pH имеет следующий вид:

$$pH = 14 - pK_b + \lg \frac{C_b}{C_{\text{соли}}}, \text{ где}$$

pK_b – показатель константы диссоциации основания,

C_b – концентрация основания,

$C_{\text{соли}}$ – концентрация соли.

Из формул Гендерсона-Гассельбаха следует, что pH буферных систем зависит от соотношения концентраций их компонентов.

4. Буферная ёмкость

Способность буферной системы противостоять изменению pH ограничена и количественно характеризуется буферной ёмкостью.

Буферная ёмкость (В) – предельное количество сильной кислоты (моль, ммоль H^+) или сильного основания (моль, ммоль OH^-), которое можно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его pH не более, чем на единицу:

$$B = \frac{n}{pH_2 - pH_1}, \text{ где}$$

n – количество ионов H^+ или OH^- ,

pH_1 – исходное значение,

pH_2 – конечное значение (после добавления кислоты или щелочи).

Буферная ёмкость зависит от природы компонентов буферной системы, температуры и концентрации.

При разбавлении буфера водой соотношение компонентов не меняется, но буферная ёмкость уменьшается, так как теперь к 1 л буферного раствора возможно прибавление меньшего количества кислоты или щёлочи, чтобы изменить значение pH на 1.

Наибольшей буферной ёмкостью будет обладать буферная система с соотношением компонентов 1:1 при их наибольшей концентрации.

Если $C_a = C_{\text{соли}}$, то $\lg \frac{C_a}{C_{\text{соли}}} = \lg 1 = 0$.

Зона буферного действия (пределы рН, в которых работает буфер) зависит от отношения $C_a : C_{\text{соли}}$.

Если $C_a : C_{\text{соли}} = 10:1$, $\lg 10 = 1$, $\text{pH} = \text{pK} + 1$.

Если $C_a : C_{\text{соли}} = 1:10$, $\lg 10^{-1} = -1$, $\text{pH} = \text{pK} - 1$.

Таким образом, рН для кислотных и основных буферных растворов рассчитывают по формулам:

$$\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$$

$$\text{pH} = (14 - \text{pK}_b) \pm 1$$

5. Буферные системы в организме человека

В биологических жидкостях и тканях организма здорового человека должно быть определённое значение рН. Так, значения рН желудочного сока составляют $1,0 \div 2,0$, кожи – $6,2 \div 7,5$. От величины рН зависит как активность биомолекул, например, каталитическая активность ферментов, так и поведение клеток организма.

В организме всегда имеются условия для смещения значений рН, причем, как правило, в сторону повышения кислотности. Это связано с тем, что при нормальном метаболизме вещества, обладающие свойством оснований, почти не образуются. В наибольшем количестве образуется угольная кислота как конечный продукт белкового, углеводного и жирового обмена. В процессе метаболизма образуются также серная, ортофосфорная, молочная, фосфоглицериновая, пировиноградная, уксусная и оксимасляная кислоты. Однако величина физиологических колебаний рН крови очень мала.

Пределы изменений рН крови, совместимые с жизнью, составляют от 7,0 до 7,8 (всего 0,8 единиц!). рН крови человека при температуре $36,6 \div 37^0 \text{C}$ лежит в пределах $7,36 \div 7,44$ единиц рН.

При $\text{pH} < 7,36$ развивается *ацидоз*, приводящий к *коме*, который может быть *дыхательным* (на фоне кислородного голодания) и *обменным* (метаболическим), возникающим за счёт накопления в крови кислых продуктов обмена. При $\text{pH} > 7,44$ наступает *алкалоз*, приводящий к *тетании* (усилению нервно-мышечной возбудимости). Ацидоз и алкалоз могут быть *экзо-* и *эндогенными*. *Экзогенные* нарушения происходят при поступлении в организм пищи кислого или щелочного характера или лекарств.

Например, растительная пища и мочегонные препараты (CH_3COOK) вызывают алкалоз, а кислая (мясная) пища – ацидоз. *Эндогенный* ацидоз возникает при потере щелочных жидкостей кишечником, а также при охлаждении или приёме слишком сладкой пищи и алкоголя. *Эндогенный* алкалоз наступает при сильной рвоте, повышенном слюноотделении, а также при раке желудка.

При больших физических нагрузках в мышцах вследствие анаэробного гликолиза накапливается молочная кислота ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$). В мышцах буфер не работает и эта кислота вызывает болевые ощущения, приводя к так называемому «метаболическому тупику». Далее молочная кислота поступает в кровь, частично закисяя ее, и выводится из организма через почки. Поэтому значения рН для мочи в норме лежат, в основном, в кислой области ($4,8 \div 7,5$).

Длительное смещение рН даже на $0,1 \div 0,2$ единицы по сравнению с нормой также может оказаться губительным для организма. Спецификой работы буферных систем крови и тканей является тот факт, что они, в основном, препятствуют закислению организма, то есть обеспечивают большую активность к действию кислот, чем к действию оснований. При нарушении кислотно-щелочного равновесия буферная компенсация наступает в течение $10 \div 15$ минут.

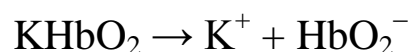
При ацидозе внутривенно вводят примерно 4%-й раствор гидрокарбоната натрия (питьевая сода) NaHCO_3 ; при алкалозе – 5%-й раствор аскорбиновой кислоты. Объём вводимых растворов при алкалозе или ацидозе рассчитывают по специальным формулам с учётом массы тела и рН, измеренного с помощью прибора.

Важнейшими буферными системами организма являются:

- 1) гемоглобин-оксигемоглобиновый,
- 2) гидрокарбонатный,
- 3) фосфатный,
- 4) белковый (протеиновый).

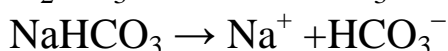
Гемоглобин-оксигемоглобиновый буфер осуществляет на 75 % буферную ёмкость эритроцитов крови. Он состоит из 2-х форм гемоглобина – восстановленного ($\text{Hb} + \text{KHb}$) в венозной крови и окисленного ($\text{HbO}_2 + \text{KHbO}_2$) – в артериальной:



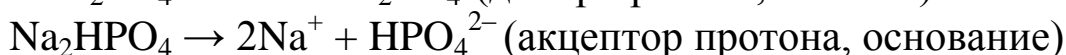
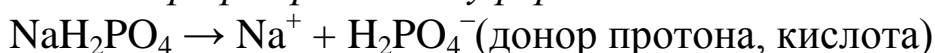


Оба буфера являются взаимно превращающимися и вместе с гидрокарбонатной буферной системой действуют как единое целое – поддерживают рН и участвуют в транспорте CO_2 и O_2 .

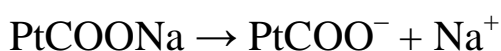
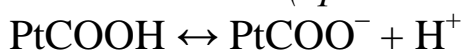
Гидрокарбонатный буфер:



Гидрофосфатный буфер:



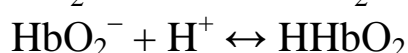
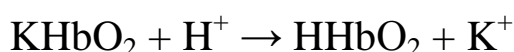
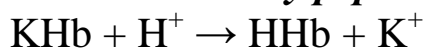
Белковый (протеиновый) буфер:



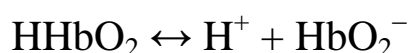
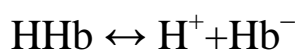
6. Механизм действия буферных систем в организме человека

Регулирование рН крови (гомеостаз) осуществляется по принципу Ле Шателье (адаптогенности). Рассмотрим механизм работы каждой из буферных систем крови с позиции смещения равновесия по принципу Ле Шателье.

1. Гемоглобин-оксигемоглобиновый буфер

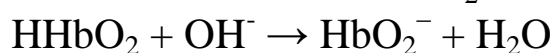
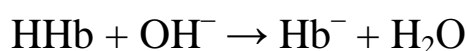


При закислении крови (ацидозе) равновесие диссоциации HHb или HHbO_2 смещается влево:

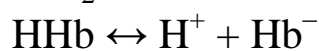
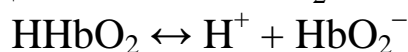


Происходит повышение концентрации HHb или HHbO_2 .

При защелачивании крови (алкалозе) происходит связывание ионов OH^- :



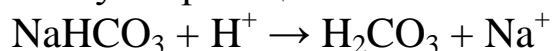
и равновесие диссоциации HHb и HHbO_2 :



смещается вправо. Происходит уменьшение их концентраций.

2. Гидрокарбонатный буфер

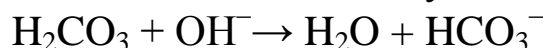
При повышении концентрации H^+ происходит их связывание в слабую угольную кислоту по реакции:



Равновесие диссоциации угольной кислоты смещается влево, концентрация кислоты повышается:



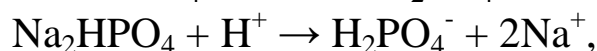
При повышении концентрации OH^- происходит защелачивание среды и связывание OH^- -ионов ионами H^+ угольной кислоты:



Равновесие диссоциации кислоты смещается вправо, концентрация кислоты понижается.

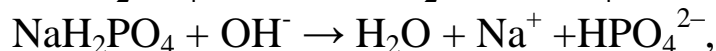
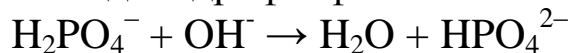
3. Гидрофосфатный буфер

При закислении гидрофосфат-ионы связывают ионы H^+ :



понижается концентрация соли Na_2HPO_4

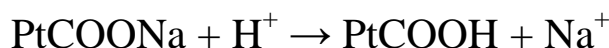
При защелачивании дигидрофосфат-ионы связывают ионы OH^- :



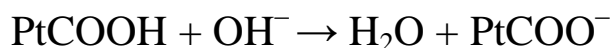
происходит понижение концентрации NaH_2PO_4 .

4. Белковый (протеиновый) буфер

При закислении ионы H^+ связываются в слабую кислоту протеинатом натрия:



При защелачивании ионы OH^- связываются слабой кислотой в воду:



Благодаря белкам все клетки тканей организма обладают определенным буферным действием. Например, при попадании на кожу небольших количеств кислоты или основания происходит их нейтрализация белковым буфером.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какие растворы называются буферными?
2. Как классифицируют буферные системы?
3. Приведите примеры кислотных, основных и солевых буферных растворов.
4. Как действует буферный раствор при добавлении определённых количеств сильных кислот, щелочей и воды?
5. Приведите уравнения Гендерсона-Гассельбаха для кислотных и основных буферных растворов.
6. Что такое буферная ёмкость?
7. Перечислите основные буферные системы организма человека.
8. Охарактеризуйте механизм действия буферных систем в организме человека.
9. Что такое ацидоз и алкалоз?
10. Объясните процессы, проходящие при закислении и защелачивании крови.

ЛЕКЦИЯ 9

ТЕМА: КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

ПЛАН:

1. Введение
2. Осмос. Осмотическое давление
3. Изо-, гипо-, гипертонические растворы
4. Первый закон Рауля
5. Второй закон Рауля
6. Применение законов разбавленных растворов неэлектролитов к растворам электролитов

1. Введение

Коллигативные свойства растворов – наиболее общие свойства растворов, которые зависят *только от концентрации раствора*, но не зависят от природы растворённого вещества.

К ним относятся:

- 1) осмос;
- 2) понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором;
- 3) повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора.

2. Осмос. Осмотическое давление

Диффузия – это самопроизвольный процесс распределения частиц одного вещества в свободное пространство между частицами другого вещества. Движущей силой диффузии является энтропия. Процесс идёт до наступления равновесия, когда $\Delta G = 0$.

Осмос – односторонняя диффузия каких-либо частиц через полупроницаемую мембрану (перегородку) в сторону выравнивания концентраций растворов по обе стороны мембраны.

Мембраны бывают природные (глины, клеточные мембраны, биоматериалы) и искусственные (целлофан, купрофан, полимерные

плёнки). В зависимости от размеров пор, они могут пропускать частицы только определённых размеров, т.е. обладать *селективными* (избирательными) свойствами.

Для животных и растительных организмов наиболее важны мембраны, проницаемые для молекул воды – *водопроницаемые мембраны*, которые имеются у живых и растительных клеток.

Осмоз для водопроницаемых мембран – это односторонняя диффузия молекул воды через полупроницаемую перегородку в сторону выравнивания концентрации растворов по обе стороны мембраны.

*Сила, останавливающая осмос, называется **осмотическим давлением**.*

В 1877 г. Пфедфер установил сходство в поведении идеальных газов и разбавленных растворов неэлектролитов и применил законы идеального газа для описания свойств растворов неэлектролитов.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T,$$

где: P – давление, V – объём, n – количество вещества, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Так как молярная концентрация $C = \frac{n}{V}$, то $P = C \cdot R \cdot T$.

В 1887 г. Вант-Гофф сформулировал закон для осмотического давления растворов неэлектролитов.

***Закон Вант-Гоффа:** осмотическое давление равно тому давлению, которое бы оказывало растворенное вещество, если бы оно находилось в газообразном состоянии и занимало объём, равный объёму раствора при данной температуре:*

$$P_{\text{осм.}} = C \cdot R \cdot T.$$

3. Изо-, гипо-, гипертонические растворы

***Изотонические** растворы – растворы с одинаковым осмотическим давлением по обе стороны мембраны ($C_1 = C_2$, если молекулы растворённого вещества не диссоциируют и не ассоциируют).*

***Гипотонический** раствор ($C_1 < C_2$) – раствор с меньшим осмотическим давлением по отношению к раствору по другую*

сторону мембраны. Осмос воды идёт из гипотонического раствора в раствор с большей концентрацией, стремясь его разбавить.

Гипертонический раствор ($C_1 > C_2$) – раствор с большим осмотическим давлением по отношению к раствору по другую сторону мембраны, осмос воды идёт в гипертонический раствор, стремясь его разбавить.

Движение молекул растворителя (воды) через полупроницаемую мембрану (осмос) показано на рис. 29.



Рис. 29. Осмос через водопроницаемую мембрану

Для организма человека явление осмоса очень важно. Если человек злоупотребляет солёной пищей, клетки крови окажутся в гипертоническом растворе и будут сморщиваться. Этот процесс называется **плазмолизом**.

В гипотоническом растворе клетка набухает и возможен разрыв оболочки. Подобное разрушение клеток называется **лизисом (деплазмолизом)**. Для клеток крови (эритроцитов) данное явление называется **гемоллизом**. Разрушение животных и растительных клеток – это **цитолиз**. Примеры показаны на рис. 30.

Поэтому при введении в кровь растворов лекарственных препаратов необходимо, чтобы эти растворы были изотоничны по отношению к плазме крови, т.е. обладали одинаковым осмотическим давлением, которое зависит только от концентрации. Например, изотоническими по отношению к плазме крови являются 0,9 %-ый раствор хлорида натрия и 4,5÷5 %-ый раствор глюкозы.

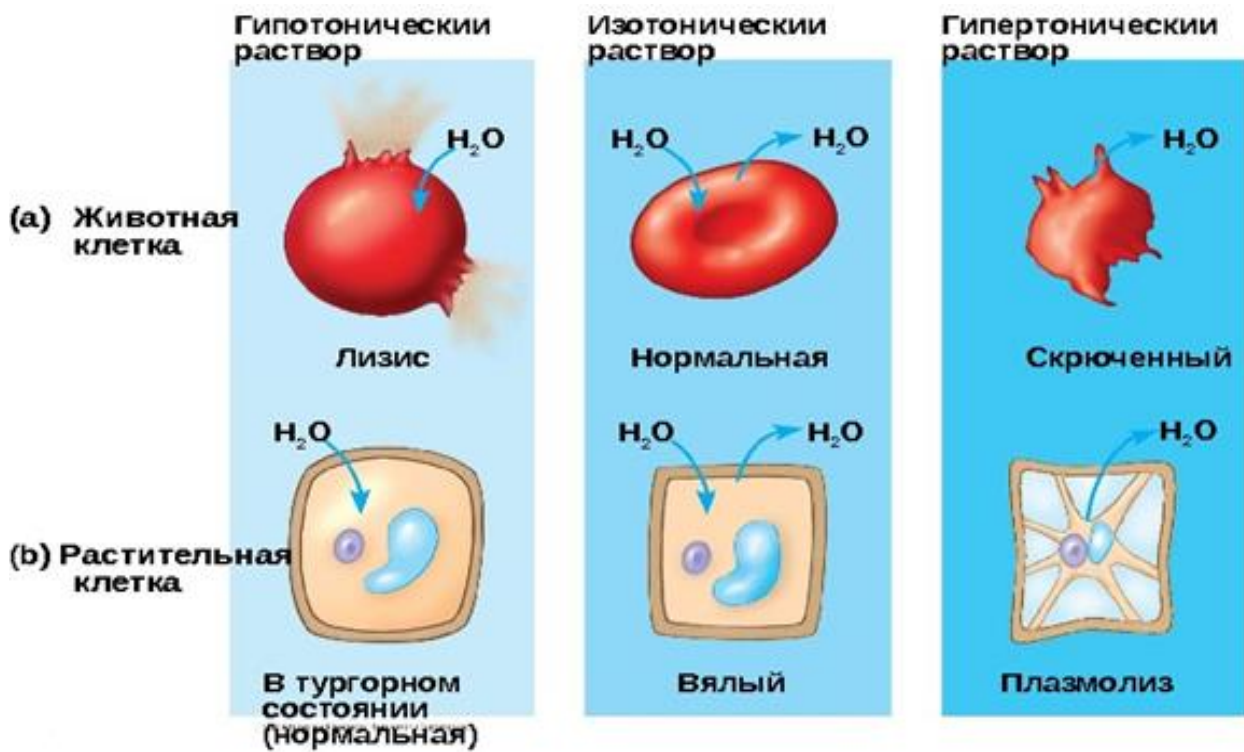


Рис. 30. Осмос для животной и растительной клеток

Осмолярность (осмоляльность) – это суммарная концентрация всех отдельных частиц в 1 литре разбавленного раствора, независимо от их размеров и природы.

Изоосмия – относительное постоянство осмотического давления в жидких средах и тканях организма, обусловленное поддержанием на данном уровне концентраций содержащихся в них веществ: электролитов, белков и т.д. Изоосмия – одна из важнейших физиологических констант организма, обеспечиваемых механизмами саморегуляции (гомеостаз).

В норме осмотическое давление крови человека $7,4 \div 7,8$ атмосфер при 37°C ($0,74 \div 0,78$ мПа), оно обусловлено в основном электролитами, то есть солевым составом плазмы крови.

Осмотическое давление крови, обусловленное белками, называется **онкотическим давлением**. Оно очень невелико ($2,5 \div 4$ кПа), но играет большую роль в осмотическом давлении крови. При белковом голодании в клетках снижается концентрация питательных веществ и происходит осмос воды из клеток в окружающие ткани, появляются «голодные отёки».

При воспалительных процессах происходит резкое увеличение числа частиц из-за диссоциации ионогенных групп макромолекул белков, что приводит к повышению осмотического давления крови и

человек испытывает жажду. Он пьёт воду, при этом уменьшается концентрация частиц в крови и осмотическое давление восстанавливается.

Тургор тканей – напряжённое состояние оболочек живых клеток. При накоплении питательных веществ внутри клетки осмотическое давление повышается, происходит *эндоосмос* воды в клетку, и её упругость повышается.

4. Первый закон Рауля

Над поверхностью жидкого растворителя всегда находятся его молекулы в виде пара, которые улетучиваются с поверхности при данной температуре и затем опять переходят в растворитель до установления равновесия.

Пары растворителя над его поверхностью при данной температуре создают определённое давление, которое называется *давлением насыщенного пара растворителя* (является табличной величиной, зависит от температуры).

Если в растворитель добавить нелетучее вещество – неэлектролит, то часть поверхности растворителя будет занята молекулами неэлектролита и давление пара растворителя уменьшится.

В 1886 г. Раулем был сформулирован **первый закон**:
относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором неэлектролита при данной температуре прямо пропорционально молярной доле растворенного вещества

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n_i}{n_i + N}, \text{ где}$$

p – давление пара над раствором;

p_0 – давление пара растворителя;

n_i – количество вещества неэлектролита;

N – количество вещества растворителя;

$\Delta p = p_0 - p$ – абсолютное понижение давления пара растворителя над раствором.

5. Второй закон Рауля

Вследствие понижения давления насыщенного пара растворителя над раствором изменяются свойства раствора, а именно: повышается его температура кипения и понижается температура замерзания.

Рауль сформулировал *второй закон*:

повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально моляльной концентрации (моляльности) раствора.

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E \cdot B$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K \cdot B, \text{ где}$$

B (или C_m) – моляльная концентрация (моль/кг),

E (или K_3) – эбулиоскопическая константа растворителя,

K (или K_K) – криоскопическая константа растворителя.

$$B = \frac{n}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}};$$

$$\Delta T_{\text{кип.}} = T_{\text{кип. р-ра}} - T_{\text{кип.р-ля}}; \quad \Delta T_{\text{зам.}} = T_{\text{зам.р-ля}} - T_{\text{зам.р-ра}}$$

Физический смысл эбулиоскопической константы: E показывает, на сколько градусов повысится температура кипения раствора неэлектролита с концентрацией 1 моль/кг относительно температуры кипения чистого растворителя.

Физический смысл криоскопической константы: K показывает, на сколько градусов понизится температура замерзания раствора неэлектролита с концентрацией 1 моль/кг относительно температуры замерзания чистого растворителя. E и K зависят только от свойств растворителя. Так для воды эбулиоскопическая константа $E = 0,52 \frac{\text{град}}{\text{моль/кг}}$, а криоскопическая константа $K = 1,86 \frac{\text{град}}{\text{моль/кг}}$.

6. Применение законов разбавленных растворов неэлектролитов к растворам электролитов

Законы Вант-Гоффа и Рауля применимы для разбавленных растворов неэлектролитов, в которых можно пренебречь

межмолекулярным взаимодействием частиц растворённого вещества и растворителя.

Для реальных растворов, в которых происходит диссоциация молекул на ионы или, напротив, ассоциация частиц, как в коллоидных растворах, в формулы для расчётов вводят *изотонический коэффициент* i . Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз экспериментальные данные больше теоретически рассчитанных. Предельное значение i равно числу ионов, на которые распадается молекула электролита. Изотонический коэффициент зависит от природы, температуры и концентрации электролита и определяется экспериментально.

$$i = \Delta p_{\text{практ.}} / \Delta p_{\text{теор.}}$$

$$i = P_{\text{осм. практ.}} / P_{\text{осм. теор.}}$$

$$i = \Delta T_{\text{кип. практ.}} / \Delta T_{\text{кип. теор.}}$$

$$i = \Delta T_{\text{зам. практ.}} / \Delta T_{\text{зам. теор.}}$$

Для расчётов используют формулы Вант-Гоффа и Рауля с учётом изотонического коэффициента:

$$P_{\text{осм.}} = i \cdot C \cdot R \cdot T;$$

$$\Delta T_{\text{кип.}} = i \cdot E \cdot B; \quad \Delta T_{\text{зам.}} = i \cdot K \cdot B$$

Для разных растворителей значения E и K находятся в справочной литературе. На практике законы разбавленных растворов неэлектролитов и электролитов применяются для нахождения молекулярных масс неизвестных веществ, а также для определения степени диссоциации электролита и изотонического коэффициента.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какие свойства растворов называются коллигативными?
2. Перечислите коллигативные свойства растворов.
3. Дайте определение понятиям «диффузия» и «осмос».
4. Что является движущей силой осмоса?
5. Что такое тургор, плазмолиз, деплазмолиз, гемолиз, лизис, цитолиз?
6. Как определяют изотонический коэффициент для электролита?

7. Как изменяются температура кипения и температура замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем?
8. На сколько градусов повышается (или понижается) температура кипения (или температура замерзания) водного раствора неэлектролита при моляльной концентрации 1 моль/кг?
9. Что необходимо учитывать для растворов электролитов при расчётах по законам Вант-Гоффа и Рауля?
10. Можно ли применять законы разбавленных растворов неэлектролитов для нахождения молекулярных масс неизвестных веществ?

ЛЕКЦИЯ 10

ТЕМА: ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

ПЛАН:

1. Введение
2. Классификация окислительно-восстановительных реакций (ОВР)
3. Количественные характеристики ОВР
4. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал (ОВП). Уравнение Нернста
5. Направление протекания ОВР
6. Связь константы равновесия реакции с ОВП
7. Значение ОВР в биологии и медицине

1. Введение

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это реакции с переносом электронов от восстановителя к окислителю. При этом меняется степень окисления элементов (степень окисления – это условный заряд атома, если считать, что вся молекула состоит из заряженных частиц).

Окислитель – частица (атом, ион или молекула), принимающая электроны. Окислители – это вещества, содержащие элементы в высших степенях окисления, как правило, равных номеру групп в ПСЭ (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3) или молекулы, в атомах которых до заполнения внешнего уровня (до октета) не хватает одного или двух электронов (O_2 , S , F_2 , Cl_2).

Восстановитель – частица (атом, ион или молекула), отдающая электроны. Восстановители – это вещества, содержащие элементы в низших степенях окисления (H_2S , AsH_3), металлы (Na , Al , Fe), неметаллы (C , H_2), ионы (S^{2-} , I^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

Окислительно-восстановительные амфолиты (редокс-амфотерные) – это соединения, которые в зависимости от второго

участника реакции могут выступать в качестве окислителя или восстановителя. К ним относятся элементы в промежуточной степени окисления (Na_2SO_3 , As_2S_3 , KNO_2 , H_2O_2).

В любой ОВР число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем.

Уравнивают ОВР двумя способами:

1) методом *электронного баланса* (метод Л.В. Писаржевского) – МЭБ;

2) ионно-электронным методом (метод *полуреакций*) – МПР.

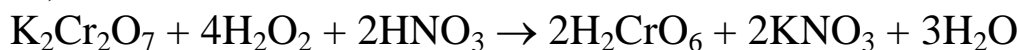
МЭБ применяется для уравнивания реакций, протекающих в твердой или газовой фазе и для реакций с небольшим числом участников.

МПР – универсальный метод, применяется для уравнивания как неорганических, так и органических реакций, протекающих в растворах с учётом pH среды.

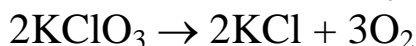
2. Классификация ОВР

Существуют 4 типа ОВР:

1. Межмолекулярные (окислитель и восстановитель – разные вещества):



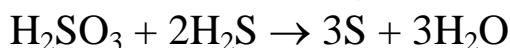
2. Внутримолекулярные (окислитель и восстановитель – атомы разных элементов, входящих в состав молекулы вещества):



3. Самоокисления-самовосстановления – реакции диспропорционирования (одно и то же вещество одновременно окисляется и восстанавливается):



4. Контрдиспропорционирование (окисление и восстановление протекает до одного и того же вещества).



3. Количественные характеристики ОВР

Количественной характеристикой окислительно-восстановительной способности частиц являются:

1) *степень окисления элемента* (условный заряд на атоме элемента, входящего в молекулу);

2) *энергия ионизации* (энергия, необходимая для отрыва электрона от атома); чем она меньше, тем сильнее восстановительные свойства частицы;

3) *энергия сродства к электрону* (энергия, которая выделяется при присоединении электрона к атому; чем она больше, тем сильнее окислительные свойства частицы);

4) *электроотрицательность* (способность частицы притягивать электроны), вычисляется как полусумма энергии ионизации и энергии сродства к электрону;

5) *стандартный окислительно-восстановительный потенциал E^0 или φ^0 (ОВП)* – количественная характеристика данной окислительно-восстановительной пары (ОВ-пары или редокс-пары).

Окислительно-восстановительная (ОВ) пара (редокс-пара) – это система, которая состоит из окисленной и восстановленной форм данного элемента, входящего в состав частиц ОВ-пары.

Примеры: $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{I}_2/2\text{I}^-$. В числителе редокс-пар принято записывать окисленную форму, а в знаменателе – восстановленную.

4. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал (ОВП). Уравнение Нернста

Для любого элемента в ПСЭ можно составить сопряжённую ОВ-пару и измерить ее ОВП при стандартных условиях относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принимается равным нулю (условно): $E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ В}$ (вольт). Устройство стандартного водородного электрода (СВЭ) приведено на рис. 31.

Такие величины ОВП измерены для всех известных ОВ-пар при стандартных условиях в водных растворах с различным значением рН. Они сведены в справочную таблицу стандартных ОВП.

Величина ОВП характеризует силу окислителя данной ОВ-пары. Зная табличные значения ОВП двух сопряжённых пар, можно прогнозировать возможность протекания реакции в прямом направлении. Разность величин двух ОВП называется электродвижущей силой (ЭДС) ОВР и обозначается ΔE^0 .

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{окислителя}} - E^0_{\text{восстановителя}}$$

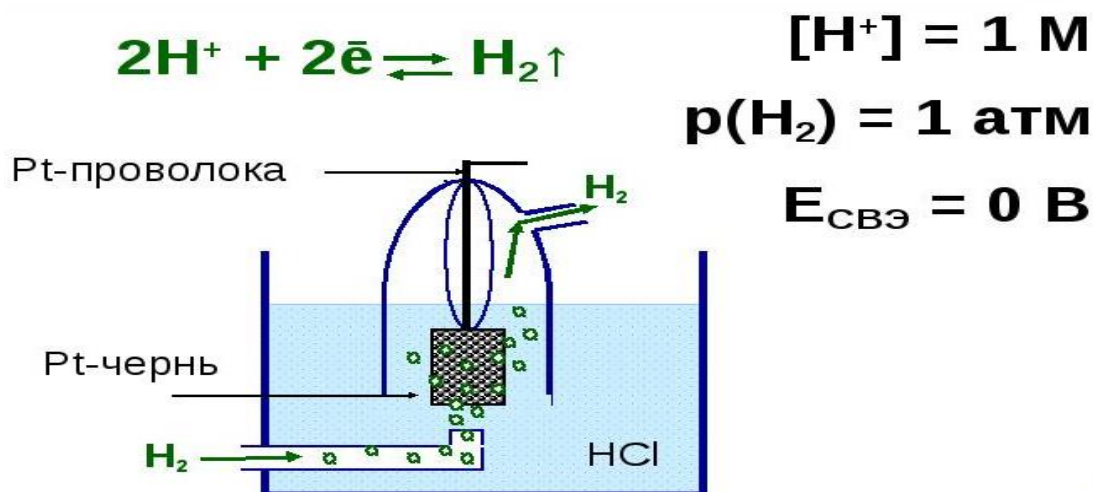


Рис. 31. Стандартный водородный электрод

Если $\Delta E^0 > 0$, то реакция идёт в прямом направлении, если $\Delta E^0 < 0$, то – в обратном, а если $\Delta E^0 = 0$, то система находится в состоянии равновесия.

Величина реального ОВП зависит от природы окислителя и восстановителя, концентрации, температуры и рН раствора. Математически эта зависимость выражается **уравнением Нернста**:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{ок.}]}{[\text{восст.}]},$$

где $E^0, \text{ В}$ – стандартный электродный потенциал;

R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$;

F – число Фарадея, равное 96500 Кл ;

n – количество электронов, участвующих в данной реакции;

\ln – натуральный логарифм по основанию $2,7$;

$[\text{ок.}]$ – концентрация окисленной формы, моль/л;

$[\text{восст.}]$ – концентрация восстановленной формы, моль/л.

Физический смысл E^0 : если $[\text{ок.}] = [\text{восст.}]$, то $\lg 1 = 0$, тогда $E = E^0$, т.е. E^0 – это электродный потенциал данного ОВ процесса при равных концентрациях участвующих в нём веществ.

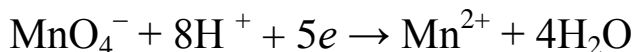
При стандартных условиях используют *приведённое уравнение Нернста*, которое учитывает все числовые значения констант и переход от натурального логарифма \ln к десятичному \lg :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{ок.}]}{[\text{восст.}]}$$

Пример.

Вычислить $E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$, если $C(\text{MnO}_4^-) = 0,1$ моль/л, $C(\text{Mn}^{2+}) = 0,001 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а $C(\text{H}^+) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{В}$.

Решение:



$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{10^{-1} \cdot (10^{-2})^8}{10^{-3}} = 1,51 - \frac{0,059}{5} \cdot 14 = 1,3448(\text{В})$$

5. Направление протекания ОВР

ОВР между двумя редокс-парами происходит в случае, если $\Delta E^0 > 0$, а $\Delta G^0 < 0$.

Зная табличные значения электродных потенциалов, можно предсказать направление протекания ОВР.

Пример.

В каком направлении пойдёт реакция: $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$, если известны табличные значения стандартных потенциалов соответствующих редокс-пар?

$$E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = + 0,548 \text{ В}$$

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0,77 \text{ В}$$

Решение:

По величине E^0 в каждой редокс-паре определяем, что Fe^{3+} – более сильный окислитель, чем I_2 , поэтому данные ионы железа будут окислять I^- -ионы до свободного иода I_2 , а сами будут восстанавливаться до ионов Fe^{2+} . Более сильный окислитель взаимодействует с более сильным восстановителем, при этом образуются более слабые окислитель и восстановитель. Поэтому данная реакция пойдёт в прямом направлении.

Эту задачу можно решить и другим способом, рассчитав ЭДС (ΔE^0) реакции:

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{окислителя}} - E^0_{\text{восстановителя}} = 0,77 \text{ В} - 0,54 \text{ В} = 0,23 \text{ В}$$

Так как ΔE^0 больше нуля, то реакция протекает в прямом направлении.

6. Связь константы равновесия реакции с ОВП

Для обратимых ОВР можно рассчитать величину константы равновесия ($K_{\text{равн.}}$) и оценить глубину протекания процесса: чем выше значение $K_{\text{равн.}}$, тем больше равновесие ОВР смещено вправо, тем глубже протекает процесс.

Для обратимых ОВР с участием n электронов максимальная работа $A_{\text{макс.}} = -\Delta G^0 = n \cdot \Delta E^0 \cdot F$; $\Delta G^0 = -n \cdot \Delta E^0 \cdot F$

С другой стороны, известна связь энергии Гиббса и константы равновесия: $\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p$.

Правые части обоих уравнений равны:

$$-n \cdot \Delta E^0 \cdot F = -R \cdot T \cdot \ln K_p \quad \text{или} \quad n \cdot \Delta E^0 \cdot F = R \cdot T \cdot \ln K_p.$$

Отсюда следует: $\ln K_p = n \cdot \Delta E^0 \cdot F / R \cdot T$. При переходе к десятичному логарифму получается следующее выражение:

$$\lg K_p = \Delta E^0 \cdot n \cdot F / 2,3 R \cdot T$$

При подстановке числовых значений числа Фарадея, универсальной газовой постоянной и стандартной температуры выражение приобретает следующий вид:

$$\lg K_p = \Delta E^0 \cdot n / 0,059 = (E_{\text{ок.}}^0 - E_{\text{вос.}}^0) \cdot n / 0,059$$

Отсюда следует:

$$K_p = 10^{\frac{\Delta E^0 \cdot n}{0,059}}$$

Чем больше будет вычисленная величина K_p , тем глубже идёт реакция, тем она более необратима.

7. Значение ОВР в биологии и медицине

ОВР в организме человека – основной источник энергии для его жизнедеятельности. При вдохе воздуха кислород через легкие поступает в кровь, связываясь с гемоглобином, который переносится к клеткам тканей. Осуществляется цикл Кребса – цепь биологического окисления.

Благодаря нейрогуморальной регуляции достигается сбалансированность между содержанием окислителей, восстановителей и продуктов их взаимодействия в живых

организмах, обеспечивающая в них состояние окислительно-восстановительного гомеостаза.

При назначении лекарственных препаратов необходимо учитывать окислительно-восстановительные свойства компонентов во избежание нежелательного их взаимодействия. Также нельзя хранить вместе окислители и восстановители.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какие процессы происходят в результате ОВР?
2. Как называются частицы, принимающие и отдающие электроны?
3. Перечислите количественные характеристики окислительно-восстановительной способности частиц.
4. Что такое редокс-пара? Приведите примеры.
5. От каких факторов зависит реальное значение ОВП? Приведите уравнение Нернста.
6. В чем заключается различие между полным и приведённым уравнениями Нернста?
7. В чём состоит физический смысл ОВП?
8. Каким образом можно определить направление протекания ОВР?
9. По какой формуле можно рассчитать константу равновесия для обратимых ОВР?
10. Как по значению константы равновесия можно судить о возможности смещения равновесия обратимой ОВР?

ЛЕКЦИЯ 11

ТЕМА: БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ. ХИМИЯ S- ЭЛЕМЕНТОВ

ПЛАН:

1. Введение
2. Биогенные элементы и их классификации
 - 2.1. Органогены
 - 2.2. Биогенные металлы
 - 2.3. Содержание элементов в организме
3. Общая характеристика s-элементов
 - 3.1. Водород, вода, пероксид водорода
 - 3.2. Свойства и биологическая роль металлов s-элементов

1. Введение

Жизнь на Земле основана на углероде, единственном элементе, атомы которого способны образовывать длинные цепи. Вследствие высокой прочности связей –С–С– образуются цепи, состоящие из большого числа углеродных атомов, что делает возможным образование молекулы белка. По Ф. Энгельсу «жизнь есть способ существования *белковых* тел, существенным моментом которого является *постоянный обмен веществ с окружающей их внешней природой*, причём с прекращением этого обмена веществ прекращается и жизнь, что приводит к разложению белка».

2. Биогенные элементы и их классификации

Химический состав Земли, распространение и превращения элементов изучает *геохимия*. Основателями этой науки являются американский учёный Ф. Кларк и российские В.И. Вернадский и А.Е. Ферсман. Раздел геохимии, изучающий химические превращения в земной коре с участием живых организмов, называется *биогеохимия*. В.И. Вернадский ввёл понятие *биосферы* как части оболочки Земли, занятой живыми и растительными

организмами. Биосфера содержит 100 млрд тонн живого вещества. Распространённость химических элементов в земной коре различная. Около 50 % массы всех элементов – это кислород, до 28 % – кремний, около 9 % – алюминий. Они и ещё 15 элементов: железо, кальций, натрий, калий, магний, водород, титан, углерод, хлор, фосфор, сера, азот, марганец, фтор, барий – составляют 99,8 % массы всей земной коры. А оставшиеся 0,2 % приходятся на все остальные элементы периодической системы.

В.И. Вернадский установил, что изменения в составе земной коры влияют на химический состав живых организмов, и указал на *сходство химического состава организма и окружающей среды*. В живом организме, в том числе и человека, обнаруживаются все элементы, которые есть в почве, растениях, воде.

Элементы, необходимые организмам для построения и жизнедеятельности различных клеток и органов, называют ***биогенными элементами***.

Обнаружено около **80** таких элементов, большая часть из которых – металлы.

Академик А.П. Виноградов считал, что *концентрация элементов в живом веществе прямо пропорциональна его содержанию в среде обитания* с учетом растворимости их соединений. По его мнению, химический состав организма определяется составом окружающей среды.

А.П. Виноградов установил, что количественное содержание химических элементов в организме *обратно пропорционально их порядковым номерам*, поскольку основу организма составляют элементы *первых трёх периодов ПСЭ* Д.И. Менделеева. Из окружающей среды организмы отбирают элементы, которые способны к образованию, с одной стороны, прочных, а с другой – лабильных химических связей.

Содержание некоторых элементов в организме по сравнению с окружающей средой повышенное – это называют *биологическим концентрированием элемента*. Например, углерода в земной коре 0,35 %, а по содержанию в живых организмах он занимает второе место (21 %). Однако эта закономерность наблюдается не всегда. Так, кремния в земной коре 27,6 %, а в живых организмах его мало, алюминия – 7,45 %, а в живых организмах – $1 \cdot 10^{-5}$ %.

Вернадский предложил две основные классификации биогенных элементов:

I. По их функциональной роли:

- 1) органогены, в организме их 97,3 % (C, H, O, N, P, S);
- 2) элементы электролитного фона (Na, K, Ca, Mg, Cl);
- 3) микроэлементы – это биологически активные атомы центров ферментов, гормонов (переходные металлы).

II. По концентрации биогенных элементов в организме:

- 1) макроэлементы;
- 2) микроэлементы;
- 3) ультрамикроэлементы.

Организм человека состоит приблизительно на 60 % из воды, 34 % приходится на органические вещества и 6 % на неорганические. Последние, находясь в организме в незначительных по количествах, играют важную роль, влияя на здоровье и состояние организма человека.

Подавляющее количество всех встречающихся в природе химических элементов (81) обнаружены в организме человека. Так, в теле человека массой 70 кг содержится примерно: O – 62 % (44 кг), C – 20 % (14 кг), N – 2,6 % (2 кг), H – 9,9 % (7 кг), S – 0,2 % (140 г), P – 1,1 % (0,7 кг), Ca – 2 % (1,4 кг), K – 0,23 % (150 г), Na – около 100 г, Cl – около 100 г, Mg – примерно 20 г, Fe – около 5 г. Остальное содержание приходится на долю микроэлементов.

2.1. Органогены

Структурообразующими компонентами органических веществ являются **органогены** или **макронутриенты** (англ. – *macronutrient*), которые составляют **97,3 %** от всех элементов в организме. Они образуют разнообразные связи в соединениях, что определяет многообразие биомолекул в живых организмах. В основном, это водорастворимые соединения, так как в живых организмах более 60 % воды. Из макронутриентов преимущественно построены белки, жиры, углеводы, ферменты, витамины и гормоны.

К органогенам относят **6 элементов: O, C, N, H, S, P**. Причём, все органогены, кроме водорода, относятся к *p*-элементам.

2.2. Биогенные металлы

Биогенные металлы (*металлы жизни*) принимают участие в жизненно важных процессах (обмене веществ) – на их долю

приходится **2,4 %**. Около 99 % от этого количества приходится на долю 4 металлов – Ca, K, Na, Mg. Эти металлы находятся в организме или в виде свободных катионов (K^+ и Na^+) или являются комплексообразователями, связанными с биолигандами (Ca и Mg – как в свободном состоянии, так и в виде комплексов или нерастворимых соединений).

Если вес человека составляет 70 кг, то в нём содержится (в граммах): кальция – 1400, калия – 150, натрия – 70, магния – 20, железа – 5, цинка – 2, меди – 0,2. Марганец, кобальт и молибден в сумме составляют менее 0,1 г.

2.3. Содержание элементов в организме

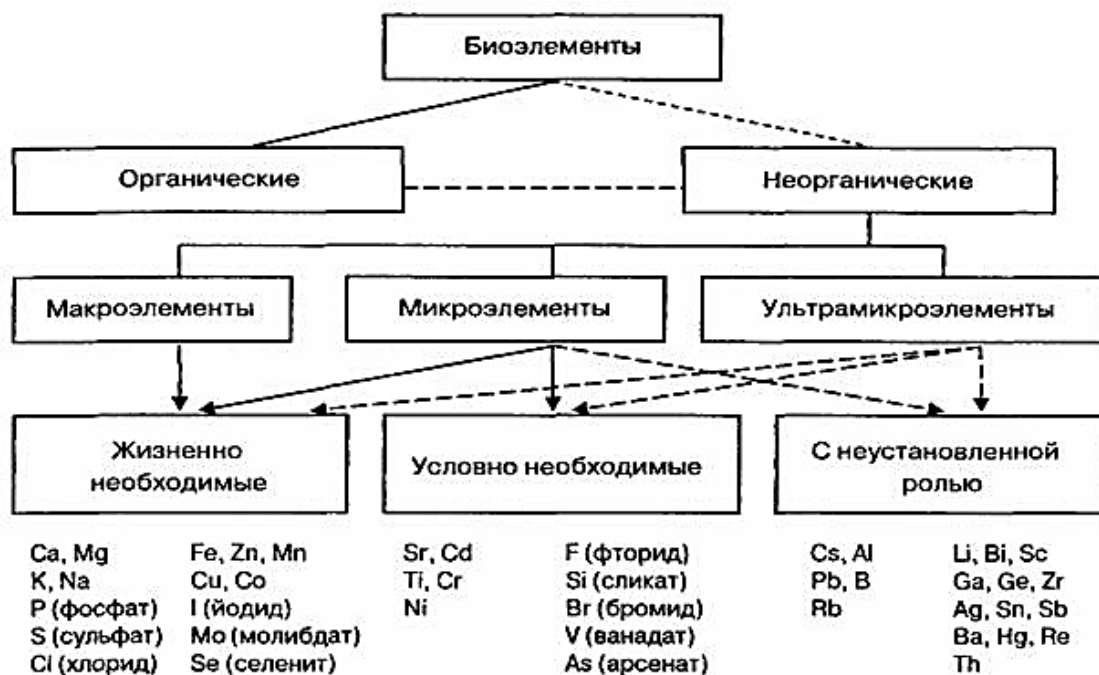
По среднему содержанию минеральных элементов в организме млекопитающих выделяют три группы (по Вернадскому).

Концентрация в % к массе тела	Элементы	Группа
1–9	Ca	Макроэлементы
0,1–0,9	P, K, Na, S, Cl	
0,01–0,09	Mg	
0,001–0,009	Fe, Zn, F, Sr, Mo, Cu	Микроэлементы
0,0001–0,0009	Br, Si, Cs, J, Mn, Al, Pb	
0,00001–0,00009	Cd, B, Rb	
0,000001–0,000009	Se, Co, V, Cr, As, Ni, Li, Ba, Ti, Ag, Sn, Be, Ga, Ge, Hg, Sc, Zr, Bi, Sb, U, Th, Rh	Ультрамикроэлементы

С точки зрения науки о питании, классификация, основанная на биологической роли элементов, представляет наибольший интерес для физиологов, биохимиков и специалистов в области питания человека.

Согласно этой классификации, минеральные элементы, обнаруженные в организме, делят на три группы:

- жизненно необходимые (биогенные, эссенциальные элементы);
- вероятно (условно) необходимые (условно эссенциальные элементы);
- элементы с малоизученной или неустановленной ролью (брейн-элементы).



Группа эссенциальных элементов включает в себя все макроэлементы, часть микро- и ультрамикроэлементов. Элемент может быть отнесен к группе эссенциальных, если он удовлетворяет следующим требованиям:

- постоянно присутствует в организме в количествах, сходных у разных индивидуумов;
- ткани по содержанию данного элемента всегда располагаются в определенном порядке;
- синтетический рацион, не содержащий этого элемента, вызывает у животных характерные симптомы недостаточности и определенные биохимические изменения в тканях;
- эти симптомы и изменения могут быть предотвращены или устранены путем добавления данного элемента в пищу.

Всем перечисленным требованиям удовлетворяют 15 элементов. Среди них 9 представлены катионами – это кальций (Ca^{2+}), натрий (Na^+), калий (K^+), магний (Mg^{2+}), марганец (Mn^{2+}), цинк (Zn^{2+}), железо (Fe^{2+}), медь (Cu^{2+}) и кобальт (Co^{2+}). 6 других элементов представлены анионами или содержатся в сложных анионных группировках – хлорид (Cl^-), иодид (I^-), фосфат (PO_4^{3-}), сульфат (SO_4^{2-}), молибдат (MoO_4^{2-}) и селенит (SeO_3^{2-}).

Микроэлементы, входящие в состав ферментов, гормонов, витаминов и биологически активных веществ в качестве

комплексообразователей или активаторов, участвуют в обмене веществ, процессах размножения, тканевом дыхании, обезвреживании токсических веществ. Микроэлементы активно влияют на процессы кроветворения, окисления-восстановления, проницаемость сосудов и тканей.

3. Общая характеристика s-элементов

К s-элементам относятся элементы I и II групп, главных подгрупп ПСЭ, у которых электронами заполняется s-подуровень внешнего уровня (IA группа – ns^1 , IIA группа – ns^2), а также гелий – элемент VIIIA группы.

Характерные степени окисления в организме для элементов IA группы +1, IIA группы +2.

К группе IA относятся: водород, литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций. К группе IIA относятся: бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий.

Все s-элементы, кроме H и He, в природе в свободном виде не существуют. Остальные – металлы, существуют в природе только в виде солей.

Небольшой заряд ядра, большой размер атома способствуют тому, что атомы s-элементов – типичные активные металлы; показателем этого является невысокий потенциал их ионизации.

Значения энергии (потенциала) ионизации по группе сверху вниз с возрастанием радиуса атомов и ионов уменьшаются, т.е. восстановительные и металлические свойства возрастают. По периоду слева направо радиусы уменьшаются, т.е. уменьшаются их восстановительные и металлические свойства. Соединения этих элементов имеют преимущественно ионную природу, но иногда (особенно у соединений лития) наблюдаются ковалентные связи.

3.1. Водород, вода, пероксид водорода

Водород (H_2) при обычных условиях – газ, состоит из двухатомных молекул. Электронная конфигурация атома водорода $1s^1$. Образует соединения с неметаллами, проявляя степень окисления (С.О.) +1 и с металлами (гидриды), проявляя С.О. –1. Водород входит в состав органических соединений, но основное количество атомов водорода заключено в воде, на долю которой приходится до 90 % массы живой клетки. Перенос иона водорода по

биохимической цепочке организма является одним из фундаментальных процессов в живой природе. Тонкая структура белков содержит водородную связь. Молекулы нуклеиновых кислот, в том числе и ДНК, скреплены между собой водородными связями.

Получение водорода

1. В лаборатории: $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$
2. В промышленности (при повышенной t°):
 - а) конверсия водяного газа

$$C + H_2O = CO + H_2; \quad CO + H_2O = CO_2 + H_2$$
 - б) конверсия метана

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$$
3. В экспедиции (для радиозондов): $LiH + H_2O = LiOH + H_2$

Химические свойства

1. В большинстве реакций водород является *восстановителем*, ($H_2 - 2e^- \rightarrow 2H^+$), при этом молекулярный H_2 – не очень активен, а атомарный H – более реакционноспособен:

а) с галогенами реакции идут по-разному:

$H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$ (со взрывом, при низкой температуре и в темноте)

$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$ (свободно-радикальный механизм)

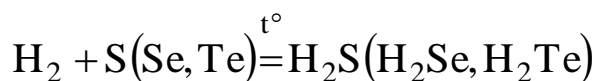
$H_2 + Br_2 \xrightarrow{t^\circ} 2HBr$ (идёт неполно)

$H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$

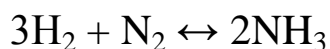
б) с кислородом:

$\underbrace{2H_2 + O_2}_{\text{гремучий газ}} \xrightarrow{t^\circ} 2H_2O \quad (\Delta H < 0)$

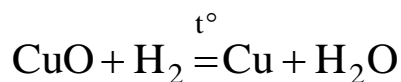
в) с элементами VIA группы:



г) с азотом (высокое давление, катализатор):



д) с оксидами малоактивных металлов:



2. Очень редко (в реакциях с активными металлами) водород является *окислителем* ($\text{H}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}^-$):

$2\text{Li} + \text{H}_2 = 2\text{LiH}$ (гидрид с ионным типом связи).

Вода (H_2O) – уникальное вещество на Земле, без которого жизнь невозможна. На Земле 75 % поверхности земного шара покрыта водой, все биожидкости организмов – водные растворы, электролитный состав биожидкостей организма близок к среднему солевому составу Мирового океана. Без воды человек может прожить не более недели. В организме человека 70 % воды содержится внутри клеток. В лимфе – 90 % воды, плазме – 92 %, желудочном соке – 99,5 %. Суточная потребность организма в воде составляет 2÷2,5 л. При метаболизме 0,3 л воды образуется в самом организме.

Вода обладает большой теплоёмкостью, участвует в поддержании теплового равновесия организма с окружающей средой. В медицине для приготовления растворов используют бидистиллят.

Вода почти универсальный растворитель, поэтому в природе чистой воды практически не бывает. Между молекулами воды существуют водородные связи, благодаря которым вода – жидкость. Она кипит и замерзает при более высоких температурах, поскольку требуется дополнительная энергия на разрыв водородных связей при нагревании, а при замерзании, напротив, образуются водородные связи и энергия выделяется.

Наличие водородных связей и углового строения молекул обеспечивает кристаллизацию воды в различные узоры (симметричная форма снежинок). Абсолютно чистая вода замерзает при -70°C .

Многие физические константы воды приняты за эталон:

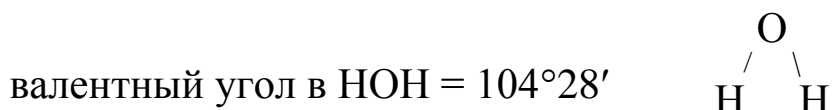
$$t_{\text{пл.}}^{\circ} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C};$$

$$t_{\text{кип.}}^{\circ} = 100 \text{ }^{\circ}\text{C};$$

$$\text{плотность} = 1 \text{ г/см}^3 \text{ (при } 4 \text{ }^{\circ}\text{C});$$

$$\text{теплоёмкость} = 1 \frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{град}} = 4,19 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}.$$

Так как валентные орбитали кислорода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, то они образуют искажённый тетраэдр, а молекула воды имеет угловую структуру:

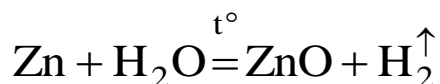
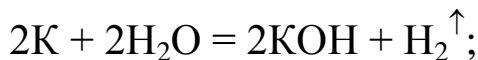


Поэтому молекулы H_2O очень полярны, что существенно сказывается на различных свойствах жидкой и твёрдой воды. Свойства обусловлены прежде всего структурой, образованием водородных связей. Жидкая и твёрдая вода существует в виде ассоциатов $(\text{H}_2\text{O})_x$.

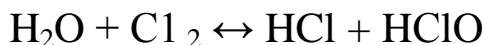
Химические свойства

Вода взаимодействует:

1. С активными металлами (с выделением водорода):

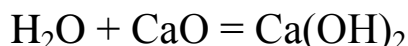


2. С галогенами:

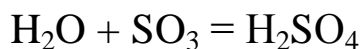


3. С оксидами:

а) основными (образуются основания – щёлочи):

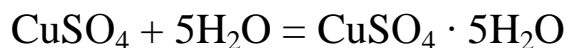
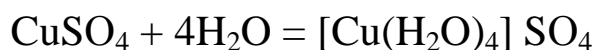


б) кислотными (образуются кислоты):



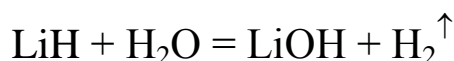
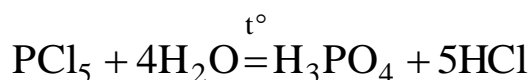
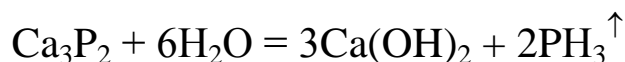
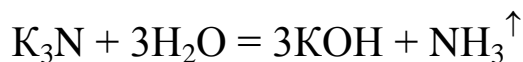
4. С солями:

а) образует аквакомплексы или кристаллогидраты:



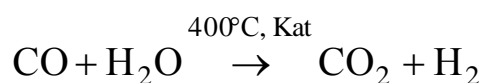
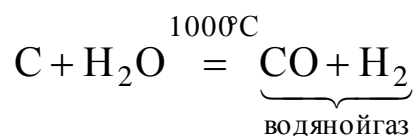
б) гидролиз водных растворов солей.

5. С бинарными соединениями:

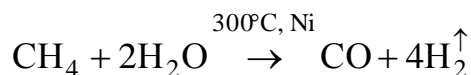


Перегретый водяной пар обладает особыми свойствами:

а) конверсия водяного газа:



б) конверсия метана:



Пероксид водорода (H₂O₂)

Пероксид водорода является бесцветной вязкой жидкостью с металлическим привкусом, неограниченно растворимой в воде, спирте, а также в диэтиловом эфире. Является хорошим растворителем.

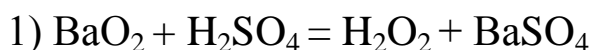
Из-за несимметричного строения связей Н–О молекула сильно полярна. Между молекулами H₂O₂, как и между молекулами H₂O, существуют водородные связи и молекулы образуют ассоциаты (H₂O₂)_х.

Условно строение молекулы можно изобразить: Н–О–О–Н. Энергии связей различны: E_{связи О-О} = 210 кДж/моль; E_{связи О-Н} = 468 кДж/моль. Связь О–О более слабая и это сказывается на химических свойствах пероксида: H₂O₂ – хороший окислитель.

При повышенном образовании в организме пероксид водорода вызывает в клетке оксидативный стресс и повреждает клеточные мембраны, но под действием фермента каталазы он разлагается.

Некоторые ферменты, например, глюкозооксидаза, образуют в ходе ОВР пероксид водорода, который может играть защитную роль в качестве бактерицидного агента. В медицине для наружного применения используют 3 % раствор, а для удаления бородавок – 30 % раствор пероксида водорода.

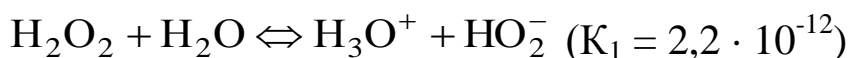
Получение H_2O_2 :



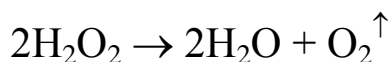
2) При грозе под действием озона и ультрафиолета образуется пероксид водорода: $H_2O + O_3 \rightarrow H_2O_2 + O$, поэтому в дождевой воде присутствует H_2O_2 , который при мытье такой водой осветляет волосы.

Химические свойства

1. В водных растворах пероксид водорода является слабой кислотой:

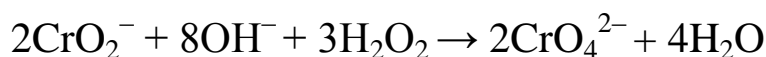
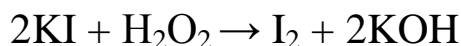
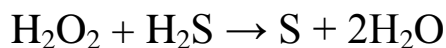


2. Соединение неустойчиво, при хранении разлагается:

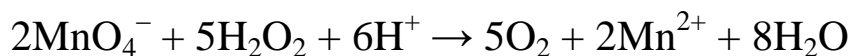
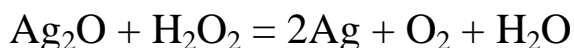


3. В ОВР H_2O_2 – окислительно-восстановительный амфолит. Так как $E^0(H_2O_2/H_2O) = 1,78$ В и $E^0(O_2/H_2O_2) = 0,68$ В, то он более сильный окислитель, чем восстановитель.

а) H_2O_2 – окислитель:



б) H_2O_2 – восстановитель:



3.2. Свойства и биологическая роль металлов s-элементов

Элементы IA- и IIA-групп, кроме H и He, являются типичными металлами (щелочными и щелочноземельными) и обладают ярко выраженными основными (образуют основные оксиды и гидроксиды) и сильными восстановительными свойствами.

Бериллий существенно отличается от остальных элементов. Его оксид и гидроксид обладают амфотерными свойствами. Устойчивой формой практически во всей области физиологических значений pH является твердый гидроксид $\text{Be}(\text{OH})_2$. Лишь при повышенной кислотности в желудке бериллий может переходить в ионную форму Be^{2+} .

По физическим свойствам щелочные металлы – вещества с серебристым металлическим блеском, легко окисляются, поэтому их хранят под слоем керосина или вазелинового масла. Они мягкие, режутся ножом, характеризуются высокой электрической и теплопроводимостью.

Сухие соли щелочных и щелочноземельных металлов окрашивают пламя в следующие цвета:

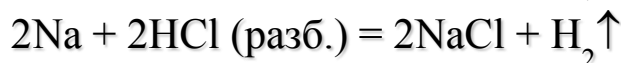
соли натрия – в жёлтый,
калия – в фиолетовый,
лития – в малиновый,
кальция – в кирпично-красный,
стронция – в карминово-красный,
бария – в жёлто-зелёный.

Химические свойства

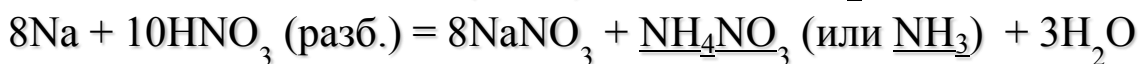
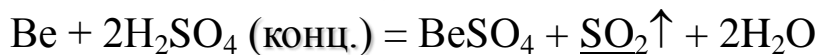
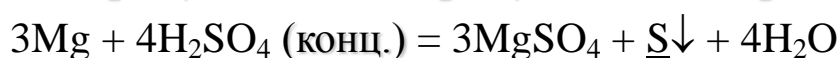
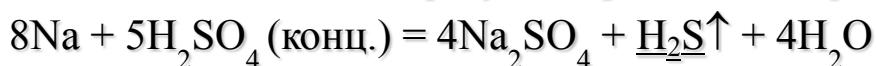
1. Взаимодействие металлов s-элементов со сложными веществами:

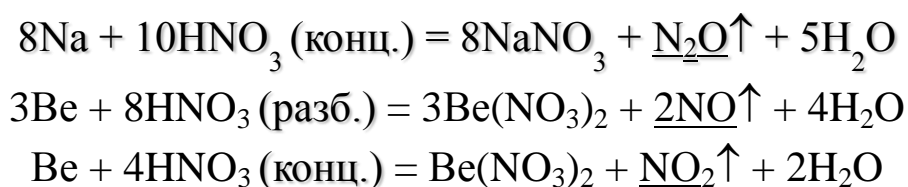
а) с водой: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$

б) с кислотами, не являющимися окислителями, выделяется водород:



с кислотами-окислителями – образуются различные продукты:



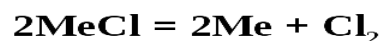


2. Взаимодействие металлов s-элементов с неметаллами:

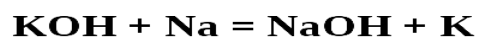
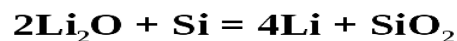
с H_2 (неб. t°)	→ гидриды: $2\text{Na} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Na}^+\text{H}^-$ (ионная связь)
с B (t°)	→ бориды $3\text{Mg} + 2\text{B} \rightarrow \text{Mg}_3\text{B}_2$
с C, Si (t°)	→ карбиды, силициды ($\text{CaC}_2, \text{CaSi}_2$) $\text{Ca} + 2\text{C} \rightarrow \text{CaC}_2$
с N_2 (t°)	→ нитриды: $6\text{Na} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{Na}_3\text{N}$ $3\text{Ca} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{N}_2$
с P (t°)	→ фосфиды: $3\text{Mg} + 2\text{P} \rightarrow \text{Mg}_3\text{P}_2$
с O_2	→ оксиды Li_2O пероксиды $2\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$ $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{O}$ надпероксиды ($\text{KO}_2, \text{RbO}_2, \text{CsO}_2$ – сильные окислители, которые водой и разбавленными кислотами разлагаются до H_2O_2 и O_2)
с S (t°)	→ сульфиды: $2\text{Na} + \text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}$ при сплавлении Na с S образуются персульфиды формулы Na_2S_n (n – от 2 до 5)
с галогенами $\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2$	→ галогениды: $2\text{Na} + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{NaF}$ (самовоспламеняется со взрывом) $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl}$

Основные способы получения щелочных металлов

1) Электролиз расплавов соединений щелочных металлов:



2) Восстановление оксидов и гидроксидов щелочных металлов:



Биологическая роль и применение в медицине

В организме человека *s*-элементы присутствуют в виде катионов, которые находятся в гидратированном состоянии, а чаще – в виде центральных атомов сложных комплексных соединений. Такие *s*-элементы, как водород, натрий, калий, магний, кальций являются важнейшими биогенными макроэлементами. Изменение содержания ионов этих элементов в организме вызывает нарушение протекания биохимических и физиологических процессов, поэтому важно изучение их биологической роли. Из 10 металлов жизни четыре: Na, K, Mg и Ca являются *s*-элементами. Они участвуют в создании буферных систем организма, обеспечении необходимого осмотического давления, возникновении мембранных потенциалов, в передаче нервных импульсов (Na, K), структурообразовании (Mg, Ca).

Натрий и калий. Ионы натрия и калия распределены по всему организму человека, причем ионы натрия входят преимущественно в состав межклеточных жидкостей, ионы калия находятся, главным образом, внутри клеток.

Подсчитано, что в организме человека содержится 140 граммов калия и 70÷100 граммов натрия (на 70 кг массы человека). Na^+ принимает участие в поддержании кислотно-щелочного равновесия и осмотического давления внеклеточных и внутриклеточных жидкостей. 1 моль этого иона осмотически связывает 400 моль воды. Он оказывает влияние на работу ферментов, участвует в регуляции водного обмена, обладает резко выраженной способностью усиливать набухание белков.

Ионы Na^+ и K^+ принимают участие в передаче нервных импульсов через мембраны нервных клеток. Эти ионы образуют систему, обеспечивающую изотоничность клеток и окружающей среды, а также нормальное течение биоэлектрических явлений, связанных с процессами нервной и мышечной возбудимости и проводимости.

K^+ участвует в синтезе белков, обмене углеводов, входит в состав некоторых ферментов и влияет на их активность. Введение ионов калия способствует расслаблению сердечной мышцы между сокращениями сердца.

Хлорид натрия служит источником образования соляной кислоты в желудке. Гидрокарбонат натрия входит в состав

гидрокарбонатного буфера, поддерживающего кислотно-щелочное равновесие (КЩР) в жидких средах организма. Лечение некоторых психических заболеваний основано на замене ионов калия и натрия на ионы лития.

Магний и кальций. По своим характеристикам их ионы в большей степени отличаются друг от друга, чем ионы натрия и калия. Так, ион магния по сравнению с ионами кальция проявляет большую тенденцию к образованию ковалентных донорно-акцепторных связей с различными электронодонорными атомами (N, O), входящими в состав биологических макромолекул (белки, нуклеиновые кислоты).

Магний входит в состав всех растительных и животных организмов. Половина всего магния в организме человека находится в костях, а остальное количество – в биологических жидкостях, в основном в плазме крови. Содержание ионов Mg^{2+} в сыворотке крови, эритроцитах, моче служит диагностическим тестом при различных заболеваниях. Важнейшая биологическая функция магния связана с фотосинтетической деятельностью хлорофилла в растениях, в состав которого он входит, образуя комплексное соединение подобно железу в гемоглобине. Ионы магния образуют в клетках комплексы с нуклеиновыми кислотами, участвуют в передаче нервных импульсов, сокращении мышц, метаболизме углеводов. Магний можно назвать центральным элементом энергетических процессов, связанных с окислительным фосфорилированием, участвует в терморегуляции.

Избыток магния играет роль депрессора нервного возбуждения, недостаток – вызывает тетанию – судорожные приступы в результате повышенной возбудимости двигательных и чувствительных нервов.

Активность большинства ферментов переноса (трансфераз) зависит от магния. Магний один из основных активаторов ферментативных процессов. В частности, он активировывает ферменты синтеза и распада АТФ, участвует в переносе фосфатных групп. Содержание магния в организме около 20 граммов.

Кальций является главным компонентом костной ткани и зубов. Ионы Ca^{2+} принимают участие в передаче нервных импульсов, регулировании работы сердца, в свёртывании крови, входят в состав лецитиназы и влияют на ее активность, также

вливают на кислотно-щелочное равновесие, функцию эндокринных желез, оказывают противовоспалительное и десенсибилизирующее действие. Ионы Ca^{2+} находятся в физиологическом антагонизме с ионами Na^+ , K^+ , Mg^{2+} .

Кальций – один из наиболее распространенных элементов в организме человека. Содержание его в организме составляет около 1700 граммов на 70 кг массы тела. Ионы кальция участвуют в структурообразовании (кальций составляет основу костной ткани), в сокращении мышц, функционировании нервной системы. От содержания кальция зависит проницаемость клеточных мембран. Кальций нужен для роста костей и зубов, образования молока у кормящих женщин, регулирования нормального ритма сокращения сердца, осуществления процесса свёртывания крови. Свёртывание крови можно ускорить, вводя в организм избыточное количество солей кальция. На процессы всасывания и усвоения кальция значительное влияние оказывает витамин D. Ca и Mg являются антагонистами, могут взаимно замещать друг друга в костеобразовании.

Ежедневная доза кальция, необходимая организму, составляет примерно 1 грамм. При понижении в крови содержания кальция, он начинает вымываться кровью из костной ткани, что, в свою очередь, приводит к искривлению костей скелета. Недостаток кальция в плазме крови может вызвать судороги мышц и даже конвульсии (сильные судороги всех мышц).

Образование камней в желчных и мочевыводящих путях, склеротические изменения кровеносных сосудов также связаны с отложением в организме солей кальция в результате нарушения нормальной жизнедеятельности организма. Кальций в организме является основным остеобразующим элементом. В виде $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ или $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (гидроксилапатит) он входит в состав костной зубной ткани.

Ионы кальция могут замещаться сходными по размерам ионами ряда щелочноземельных элементов, например, ионами стронция, что приводит к тяжелым профессиональным заболеваниям.

Литий, стронций и барий также значимы для организма. Ионы Li^+ влияют на транспорт ионов Na^+ в нейронных и мышечных

клетках, а также образуют с мочевой кислотой легко растворимые соли и способствуют выведению её из организма.

Стронций играет важную роль в образовании и прочности зубной эмали, участвует в процессах костеобразования. Как аналог кальция, он активно участвует в обмене веществ и вместе с кальцием откладывается в костной ткани, но соли стронция токсичны. Особенно опасен радиоактивный Sr-90 с периодом полураспада 27,7 лет, оседающий в результате обмена с кальцием в костных тканях организма. Извлечь стронций практически невозможно. Оставаясь в костях, он облучает костный мозг и проявляет канцерогенную активность.

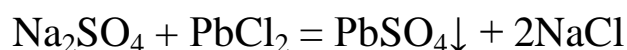
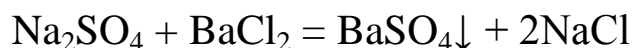
Барий содержится в малых количествах в животных и растительных тканях, биологические функции его до конца не выяснены, но известно его присутствие в сетчатой оболочке глаза. Растворимые соли бария проявляют токсические свойства и действуют как сердечные яды.

Бериллий замещает (вытесняет) кальций в костях, что приводит к их размягчению и бериллиевому рахиту. Элемент токсичен. Поскольку Ca и Be антагонисты, то при отравлении соединениями бериллия следует использовать соединения кальция.

Применение соединений s-элементов в медицине и фармации

Натрий хлорид NaCl – 0,9% раствор (физиологический) применяется для внутривенных вливаний при больших кровопотерях. 5÷10% раствор (гипертонический) – для лечения гнойных ран. Кроме того, NaCl используют для ингаляций, для лечения катаральных состояний некоторых слизистых оболочек.

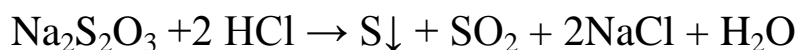
Натрий сульфат Na₂SO₄ · 10H₂O (глауберова соль) – бесцветные прозрачные кристаллы горьковато-солёного вкуса. В медицине эта соль применяется как слабительное средство и как противоядие при отравлении солями бария и свинца, с которыми даёт нерастворимые осадки BaSO₄ и PbSO₄:



Натрий гидрокарбонат NaHCO₃ – белый кристаллический порошок. Применяется в порошках, таблетках и растворах при повышенной кислотности желудочного сока, подагре, диабете, катаре верхних дыхательных путей. Водный раствор

гидрокарбоната натрия вводят при заболеваниях, сопровождающихся ацидозом. Наружно NaHCO_3 применяется, как слабая щёлочь при ожогах кислотами для промываний и ингаляций при насморке, конъюнктивитах, стоматитах, ларингитах.

Натрий тиосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – антидот, используется в медицине как противоядие при отравлениях окислителями или солями тяжёлых металлов. При лечении чесотки раньше применяли раствор тиосульфата, которым смазывали кожу, а затем её обрабатывали раствором соляной кислоты, при этом атомарная сера убивала чесоточных клещей:



Виннокаменная соль (калий водородтартрат) $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ – белый кристаллический порошок, растворим в горячей воде. Применяется в микстурах и порошках как легкое слабительное.

Калий ацетат CH_3COOK – кристаллический порошок белого цвета, легко расплывается на воздухе, является мочегонным средством, хорошо действует при сердечных и почечных отёках.

Калий хлорид KCl и *калий оротат* применяют при сердечных заболеваниях для поддержания нормального ритма сердечной мышцы.

Калий иодид KI используется для лечения глазных заболеваний (катаракты, глаукомы) и тиреотоксикоза. Часто иодид калия применяют при отравлении солями ртути.

Литий карбонат Li_2CO_3 – используют при лечении психических заболеваний. Ионы лития принимают участие в проведении нервных импульсов. При этом строго контролируется концентрация Li^+ , так как он является токсичным.

Литий бензоат в составе уродана применяется при подагре, почечных и мочевых камнях, полиартритах.

Соли Li используют для электрофореза при артритах и для лечения гинекологических заболеваний.

Кальций гидроксид $\text{Ca}(\text{OH})_2$ используется в санитарной практике для дезинфекции. Он входит в состав пломбирующих паст в стоматологии. В форме известковой воды насыщенный водный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ применяется наружно в качестве противовоспалительного, вяжущего и дезинфицирующего средства. При этом известковую воду обычно смешивают с каким-нибудь

маслом, используя в виде эмульсий при ожогах, а также при некоторых кожных заболеваниях в виде жидких мазей.

Кальций оксид CaO применяют для дезинфекции.

Кальций хлорид $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ получил широкое применение в качестве противоаллергического и противоотёчного средства. Это свойство кальция обусловлено тем, что он понижает проницаемость стенок капилляров.

Жжёный гипс $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ получается путем прокаливания природного гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. При замешивании с водой он быстро твердеет, превращаясь опять в кристаллический гипс. На этом свойстве основано его применение в медицине для гипсовых повязок при переломах костей.

Кальций карбонат $CaCO_3$ применяется внутрь не только как кальциевый препарат, но и как антацидное средство при лечении гастрита, адсорбирующее и нейтрализующее кислоты. Особо чистый препарат идёт для изготовления зубного порошка.

Кальций сульфид CaS входит в состав депиляционных кремов.

Магний сульфат (горькая соль, магнезия) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ применяется внутрь как слабительное средство. Его слабительное действие объясняется задерживающим влиянием на всасывание воды из кишечника. Вследствие осмотического давления, создаваемого этой солью, вода удерживается в просвете кишечника и способствует более быстрому продвижению кишечного содержимого. Сульфат магния применяют для лечения столбняка, при судорожных состояниях. При гипертонической болезни его вводят внутривенно, а как желчегонное – в двенадцатиперстную кишку.

Магний тиосульфат $MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$ используют при гипертонии, атеросклерозе, коронарной недостаточности, заболеваниях желчных путей.

Гидроксид-карбонат магния $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ применяется наружно в качестве присыпки.

Магний оксид MgO (жжёная магнезия) применяется в малых дозах как слабительное средство при отравлении кислотами. Входит в состав зубных порошков, применяется при повышенной кислотности желудочного сока.

Пероксид-оксид $MgO_2 \cdot MgO$ – противомикробное и вяжущее средство.

Трисиликат $Mg_2Si_3O_8 \cdot nH_2O$ применяют при гастритах, язвах (адсорбирующее и обволакивающее действие).

Барий сульфат $BaSO_4$ вследствие своей нерастворимости и благодаря способности сильно поглощать рентгеновские излучения в виде суспензии используется при рентгеноскопии желудочно-кишечного тракта.

Барий сульфид BaS применяется для лечения грибковых заболеваний ногтей.

Барий гидроксид $Ba(OH)_2$ используют в стоматологии при изготовлении паст и цементов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какие элементы называются биогенными?
2. Перечислите основные классификации биогенных элементов по Вернадскому.
3. Назовите элементы-органогены. Каково их содержание в организме человека?
4. Какие элементы являются «металлами жизни»? Чем обусловлено их большое значение?
5. Назовите макро-, микро- и ультрамикроэлементы и их содержание в организме человека.
6. Что такое эссенциальные и брейн-элементы?
7. Дайте общую характеристику *s*-элементов.
8. Перечислите возможные С.О. атома водорода. Приведите примеры соединений.
9. Чем обусловлена уникальная биороль воды?
10. В чём проявляется окислительно-восстановительная двойственность водород пероксида?
11. Почему щелочные и щелочноземельные металлы не существуют в природе в чистом виде?
12. В чём заключается биороль *s*-элементов? Приведите примеры их соединений, применяемых в медицине и фармации.

ЛЕКЦИЯ 12

ТЕМА: *p*-ЭЛЕМЕНТЫ IV И V ГРУПП

ПЛАН:

1. Введение. Общая характеристика *p*-элементов
2. Углерод и его соединения. Их свойства и биологическая роль
3. Азот и его соединения. Их свойства и биологическая роль
4. Фосфор и его соединения. Их свойства и биологическая роль

1. Введение. Общая характеристика *p*-элементов

p-Элементы – это такие элементы, в атомах которых последним заполняется *p*-подуровень внешнего уровня. В атомах всех элементов на этом подуровне не больше 6 электронов. К *p*-элементам относятся 30 элементов в ПСЭ.

Химия элементов этого семейства очень разнообразна.

p-Элементы называют «типическими», они находятся в малых 2-ом и 3-ем периодах, а также в главных подгруппах больших периодов. Валентные электроны занимают внешний энергетический уровень и это существенно сказывается на физических и химических свойствах. В это семейство входят металлы, полуметаллы и неметаллы. Агрегатное состояние простых веществ может быть различным (твёрдым, жидким, газообразным).

Слева направо по периоду с ростом зарядов ядер и уменьшением атомных радиусов увеличиваются окислительные свойства элементов, их электроотрицательность и неметаллические свойства. По подгруппам снизу вверх эти свойства тоже растут. Поэтому самым сильным окислителем является фтор. Значения электроотрицательности для ряда элементов *p*-семейства уменьшаются в следующем порядке:

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

Восстановительные свойства этих элементов в такой же последовательности возрастают.

Самые типичные неметаллы имеют:

- молекулярные кристаллические решётки в твёрдом состоянии (при обычных условиях это газы, жидкости или твёрдые вещества с низкими температурами плавления) – F₂, Br₂, O₂, P₄, S₈ и др.;
- атомные кристаллические решётки; они обладают большой твёрдостью и очень высокими температурами плавления – C, B, Si.

Для многих элементов *p*-семейства характерна аллотропия.

К семейству *p*-элементов относятся все органогены (C, O, N, S, P) за исключением водорода.

2. Углерод и его соединения.

Их свойства и биологическая роль

Электронная формула углерода имеет следующий вид: $1s^2 2s^2 2p^2$. Его возможные степени окисления: –4 (в органических соединениях и некоторых неорганических, например, Al₄C₃), 0, +2 (CO), +4 (CO₂, H₂CO₃).

Углерод имеет несколько аллотропных модификаций: алмаз (sp^3 -гибридизация, молекула тетраэдрическая); графит (sp^2 -гибридизация, молекула треугольная, двойная связь); карбин (sp -гибридизация, молекула линейная, тройная связь); фуллерены (sp^2 -гибридизация).

Аллотро́пия – существование двух и более простых веществ одного и того же химического элемента, различных по строению и свойствам – так называемых аллотропных (или аллотропических) модификаций или форм.

Внешний вид и структура аллотропных модификаций углерода представлены на рис. 32–34.

Алмаз и графит существенно отличаются не только по строению, но и по физическим свойствам. Алмаз – очень твёрдый, прозрачный, бесцветный, не проводит электрический ток. Графит – мягкий, серого цвета с металлическим блеском, легко расслаивается на отдельные пластинки, хорошо проводит электрический ток.



Рис. 32. Внешний вид и структура алмаза

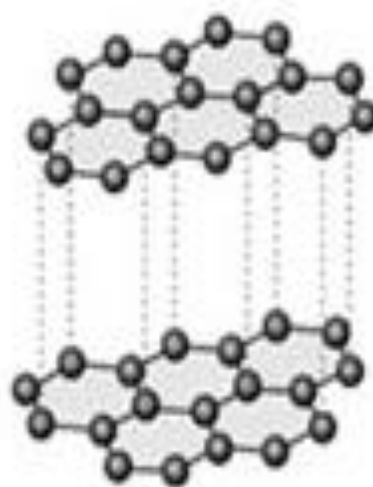


Рис. 33. Внешний вид и структура графита

Фуллерены – молекулярные соединения, представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из чётного числа трёхкоординированных атомов углерода.

В зарубежных научных публикациях часто используется термин “buckminsterfullerene”. Это связано с тем, что структура, предложенная в 1985 г., аналогична архитектуре здания Биосферы в

Монреале, построенного архитектором Бакминстером Фуллером (рис. 34). В 1996 г. первооткрывателям фуллеренов была присуждена Нобелевская премия по химии.

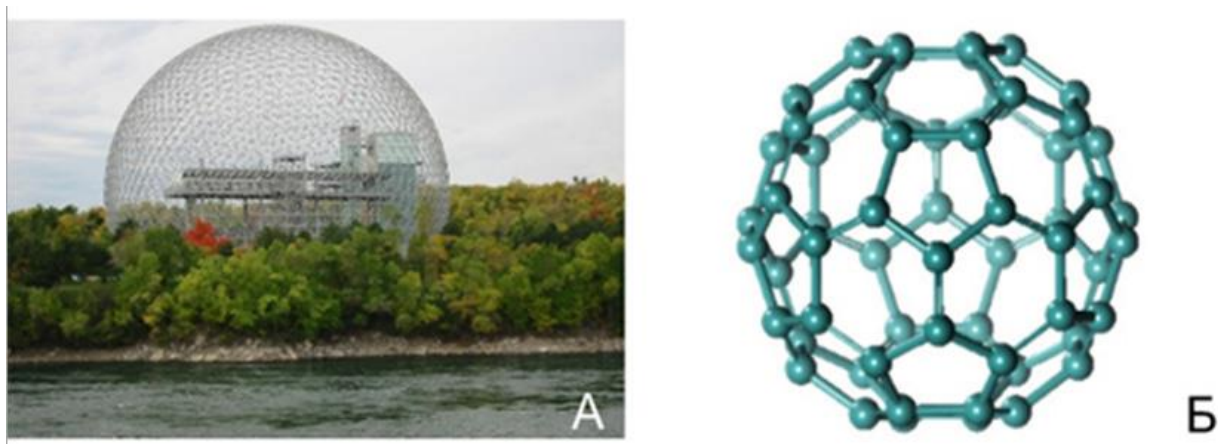


Рис. 34. А – здание Биосферы в Монреале. Б – Молекула фуллерена C_{60}

Производные фуллерена могут применяться в самых различных областях науки и техники. Кристаллические фуллерены и плёнки представляют собой полупроводники и обладают фотопроводимостью при оптическом облучении. Растворы фуллеренов имеют нелинейные оптические свойства и поэтому могут быть использованы в качестве основы для нелинейных оптических затворов, применяемых для защиты оптических устройств от интенсивного излучения. Фуллерены используются как катализаторы для синтеза алмазов.

Особый интерес представляет применение фуллеренов в области биологии и медицины. В основе биологической активности фуллеренов лежат, в первую очередь, три свойства этих молекул: липофильность, определяющая мембранотропные свойства, электронодефицитность, приводящая к способности взаимодействовать со свободными радикалами, и способность их возбужденного состояния передавать энергию молекуле обычного кислорода и превращать его в синглетный кислород.

На сегодняшний день фуллерены являются перспективными и многообещающими объектами нанобиотехнологий. Однако до сих пор не ясны механизмы взаимодействия нативных фуллеренов с клетками. Исследования фуллеренов и их свойств находятся лишь на начальной стадии, и до применения их в медицинской практике необходимо детально изучить влияние на живые организмы,

механизмы взаимодействия с клеткой. Области применения фуллеренов представлены на рис. 35.



Рис. 35. Фуллерены в биологии и медицине

В природе углерод достаточно распространен, входит в состав живой и неживой (газ, нефть, каменный уголь) материи.

Каменный уголь в основном содержит чистый углерод, на котором адсорбированы как неорганические вещества (аммиак, соединения серы), так и органические, начиная с метана и заканчивая циклическими и ароматическими соединениями. После пиролиза каменного угля остается кокс – практически чистый углерод, кроме этого выделяются метан и аммиак. Кокс идет на чёрную и цветную металлургию, как дешевый природный восстановитель. Кроме того, он может восстанавливать неметаллы из их оксидов или солей, например, кремний из SiO_2 и фосфор из $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Химические свойства

Углерод C^0 может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства:

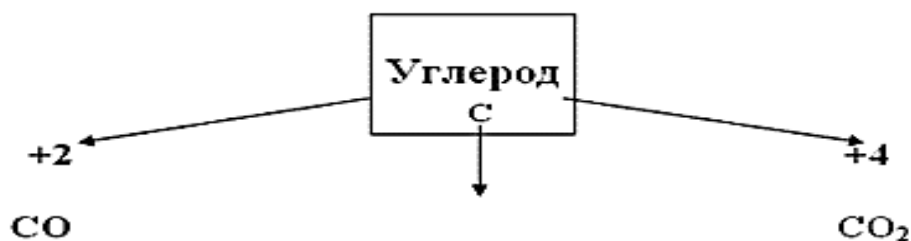
<p style="text-align: center;">С – восстановитель $C^0 - 4 e^- \rightarrow C^{+4}$ или $C^0 - 2 e^- \rightarrow C^{+2}$</p>	<p style="text-align: center;">С – окислитель $C^0 + 4 e^- \rightarrow C^{-4}$</p>
<p>1) с кислородом $C^0 + O_2 \xrightarrow{t} CO_2$ углекислый газ при недостатке кислорода наблюдается неполное сгорание образуется угарный газ: $2C^0 + O_2 \xrightarrow{t} 2C^{+2}O$</p> <p>2) со фтором $C + 2F_2 \rightarrow CF_4$</p> <p>3) с водяным паром $C^0 + H_2O \xrightarrow{t} C^{+2}O + H_2$ водяной газ</p> <p>4) с оксидами металлов $C^0 + 2CuO \xrightarrow{t} 2Cu + C^{+4}O_2$</p> <p>5) с кислотами – окислителями: $C^0 + 2H_2SO_4(\text{конц.}) = C^{+4}O_2 + 2SO_2 + 2H_2O$ $C^0 + 4HNO_3(\text{конц.}) = C^{+4}O_2 + 4NO_2 + 2H_2O$</p>	<p>1) с некоторыми металлами образует карбиды $4Al + 3C^0 \xrightarrow{t} Al_4C_3^{-4}$ $Ca + 2C^0 \xrightarrow{t} CaC_2^{-1}$</p> <p>2) с водородом $C^0 + 2H_2 \xrightarrow{t} C^{-4}H_4$</p> <p>3) с кремнием: $Si + C^0 \xrightarrow{t} SiC^{-4}$</p>

На с.150 представлены соединения углерода с положительными степенями окисления, их получение, свойства и применение.

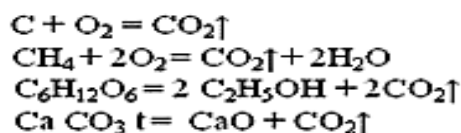
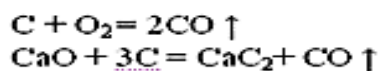
Биологическая роль углерода и его соединений

Соединения углерода с Н, О, N, P, S являются основой живых биологических структур. Они составляют основную массу живых организмов, доля углерода в которой около 10 %. Благодаря способности образовывать кратные связи, углерод участвует в создании биологически активных соединений с разными функциями.

Углекислый газ CO_2 – образуется в тканях человека в результате дыхания (метаболит), затем поступает в кровь, где находится как в растворённом, так и в связанном состоянии: *уголекислота* H_2CO_3 играет важную роль в регуляции дыхания и кровообращения. CO_2 в смеси с O_2 применяется для ингаляций при шоке, угнетении дыхательного центра, отравлениях. 10 % по объёму углекислого газа в воздухе вызывает летальный исход.



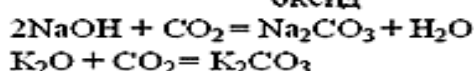
Получение



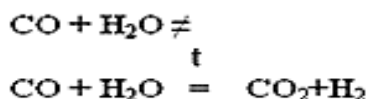
CO – несолеобразующий оксид

Свойства

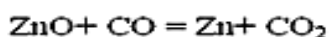
CO₂ – солеобразующий оксид



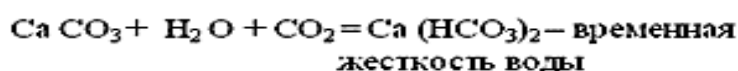
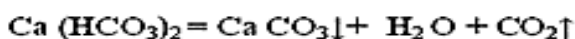
Растворение в воде



Восстановление металлов из их оксидов



Образование карбонатов и гидрокарбонатов



Применение

Получение органических веществ. Тушение пожаров, получение металлов из оксидов газированных напитков, использование «сухого льда» для заморозки продуктов.

Угарный газ CO обладает токсическим действием, при вдыхании он соединяется с гемоглобином крови, образуя устойчивое соединение карбоксигемоглобин, в результате чего нарушается перенос кислорода: $\text{Hb-Fe} + \text{CO} \rightarrow \text{Hb-CO-Fe}$
Если концентрация CO во вдыхаемом воздухе составляет 0,1 % по объёму, то это опасно для жизни, а если 1 % – смертельно.

Синильная (циановодородная) кислота HCN является сильным ядом. Её соли – цианиды – также ядовиты, смертельная доза калий цианида составляет 0,05 г. Эти вещества относят к клеточным ядам. CN^- -ионы взаимодействуют с ионами Fe^{3+} в окислительных ферментах тканей, образуя каталитически неактивные комплексные соединения. Отравление происходит вследствие тканевой асфиксии.

Лекарственные препараты. Большое значение имеет активированный уголь, который за счёт развитой активной поверхности способен адсорбировать газы, токсины микроорганизмов, яды. Его используют при отравлениях и пищевых интоксикациях. CO_2 («сухой лёд») применяют для замораживания, NaHCO_3 – питьевая сода, применяется при изжоге и повышенной кислотности желудочного сока, для полосканий горла. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – мочевина – как средство для уменьшения отёков мозга и лёгких и понижающее внутриглазное давление, для приготовления веронала, люминала.

3. Азот и его соединения. Их свойства и биологическая роль

Азот в природе существует в свободном виде и входит в состав неорганических и органических соединений, в частности, белков. Его распространение в природе показано на рис. 36.



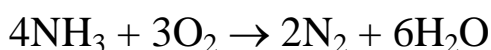
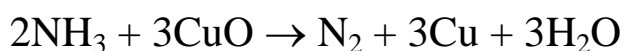
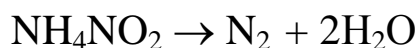
Рис. 36. Распространение азота в природе

Электронная формула азота: $1s^2 2s^2 2p^3$. Он может проявлять различные степени окисления от -3 до $+5$. Наиболее характерными являются: -3 (NH_3), 0 (N_2), $+1$ (N_2O), $+2$ (NO), $+3$ (N_2O_3 , HNO_2), $+4$ (NO_2), $+5$ (HNO_3).

Молекула азота очень устойчива: $E_{\text{св.}} = 940$ кДж/моль. Это связано с наличием в молекуле тройной ковалентной связи. Азот химически инертен, его часто используют вместо инертных газов (например, в хроматографии как газ-носитель).

При обычных условиях N_2 – газ без цвета, запаха и вкуса, $t_{\text{кип.}}^{\circ} = -195,8^{\circ}\text{C}$.

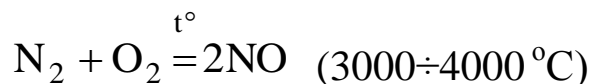
Азот получают в промышленности сжижением воздуха, в лаборатории – различными способами:



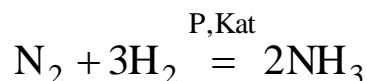
Химические свойства

В реакциях с простыми веществами азот может проявлять окислительно-восстановительную двойственность:

а) восстановительные свойства:



б) окислительные свойства:

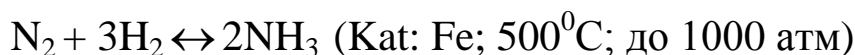


Аммиак и его соединения

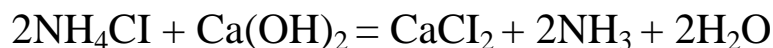
NH_3 – бесцветный газ с резким специфическим запахом. При температуре -33°C он легко сжижается, так как образуются межмолекулярные водородные связи.

Получение аммиака:

а) в промышленности:



б) в лаборатории:



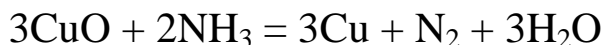
Химические свойства:

а) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH}$ (максимальная концентрация 25%)

б) $\text{NH}_3 + \text{HCl} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$

в) $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

г) в ОВР аммиак – всегда восстановитель:



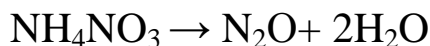
NH₄OH – ***аммоний гидроксид*** – слабое основание, неустойчивое. Аммиак и его водные растворы хорошо образуют комплексные соединения – аммиакаты:



Соли аммония. Их водные растворы вследствие гидролиза имеют слабокислую реакцию среды:



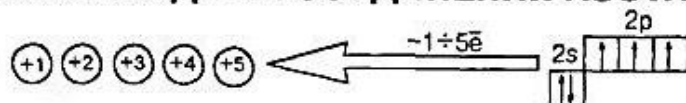
Термическое разложение солей аммония идет по-разному в зависимости от природы аниона: если анион – окислитель (например, NO_3^-), то реакция разложения идёт необратимо:



Соединения с положительными степенями окисления

Кислородные соединения азота (оксиды, кислоты, соли), их получение и свойства представлены на с. 154.

КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА



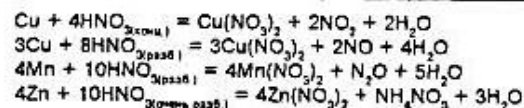
строение молекулы азотной кислоты

Положительные степени окисления

<p>+① Оксид азота (I), N₂O Получение: $\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ бесцветный газ со сладковатым запахом, заметно растворяется в H₂O</p> <p>несолеобразующий</p> <p>>500°C — разлагается $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ поэтому окисляет вещества, реагирующие с O₂ $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{N}_2\text{O} + \text{C} = \text{CO}_2 + 2\text{N}_2$</p>	<p>+② Оксид азота (II), NO Получение: в промышленности (стадия производства HNO₃) Pt $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ в лаборатории $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3(30-35\%) = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$</p> <p>бесцветный газ, трудно сжижаемый, плохо растворим в H₂O</p> <p>несолеобразующий окислительно-восстановительная двойственность</p> <p>восстановитель: $2\text{NO} + \text{O}_3 = 2\text{NO}_2$ $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$</p> <p>окислитель: $2\text{NO} + 2\text{SO}_2 = 2\text{SO}_3 + \text{N}_2$</p> <p>в водном растворе: $2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$</p>	<p>+③ Оксид азота (III), N₂O₃ Получение: $\text{NO}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$, нестойк</p> <p>Кислотный оксид со щелочами $\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ нитрит натрия</p> <p>HNO₂ — кислота средней силы, неустойчивая кислота диспропорционирует</p> <p>$2\text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{NO}$ хранение</p> <p>окислительно-восстановительная двойственность</p> <p>окислитель: $2\text{HI} + 2\text{HNO}_2 = \text{I}_2 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$</p> <p>восстановитель: $2\text{KMnO}_4 + 6\text{HNO}_2 = 2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{KNO}_3 + \text{KNO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$</p> <p>Соли азотистой кислоты — нитриты (KNO₂, NaNO₂)</p>	<p>+④ Оксид азота (IV), NO₂ Получение: 1. $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ 2. $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ конц. 3. $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ -112°C</p> <p>$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ бурый газ +140°C бесцв. кристалл.</p> <p>кислотный оксид</p> <p>При растворении в воде — $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$</p> <p>со щелочами: $2\text{NO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>сильный окислитель: $\text{NO}_2 + \text{CO} = \text{NO} + \text{CO}_2$ $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{SO}_3$ (нитрозный способ получения серной кислоты)</p>	<p>+⑤ Оксид азота (V), N₂O₅ Получение: 1. $6\text{HNO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 = 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{N}_2\text{O}_5$ дегидратация HNO₃ 2. $2\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$ бесцветные нестойкие кристаллы >0°C</p> <p>$2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$</p> <p>Кислотный оксид $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3$</p> <p>сильный окислитель</p> <p>Азотная кислота HNO₃ Получение: В лаборатории $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_3\uparrow$ В промышленности Pt 1) $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ 2) $2\text{NO} + \text{O}_3 = 2\text{NO}_2$ (при охлаждении) 3) $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$ (под давлением O₂)</p>
---	--	--	---	---

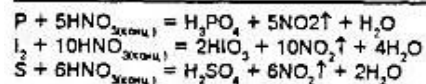
Химические свойства HNO₃

сильная кислота, окислитель: $\text{HNO}_3 \Rightarrow \text{NO}_2 \Rightarrow \text{N}_2\text{O}_3 \Rightarrow \text{NO} \Rightarrow \text{N}_2\text{O} \Rightarrow \text{N}_2 \Rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$



Смесь продуктов в зависимости от активности металла и концентрации HNO₃. Концентрированная HNO₃ пассивирует (на холоду) Fe, Al, Cr

Неметаллы: окисляются до соответствующих кислот, $\text{HNO}_3 \Rightarrow \text{NO}_2$ или NO (в зависимости от разбавления)

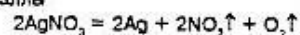


1 объем HNO₃ + 3 объема HCl → «царская водка»
 $\text{Au} + \text{HNO}_3 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}[\text{AuCl}_4]$

Нитраты — хорошо растворимы в воде. Разлагаются при сильном нагревании.

Щелочные и щелочноземельные металлы
 $2\text{NaNO}_3 = 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2\uparrow$

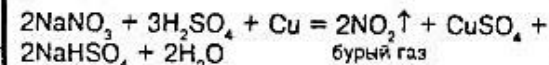
Малоактивные металлы



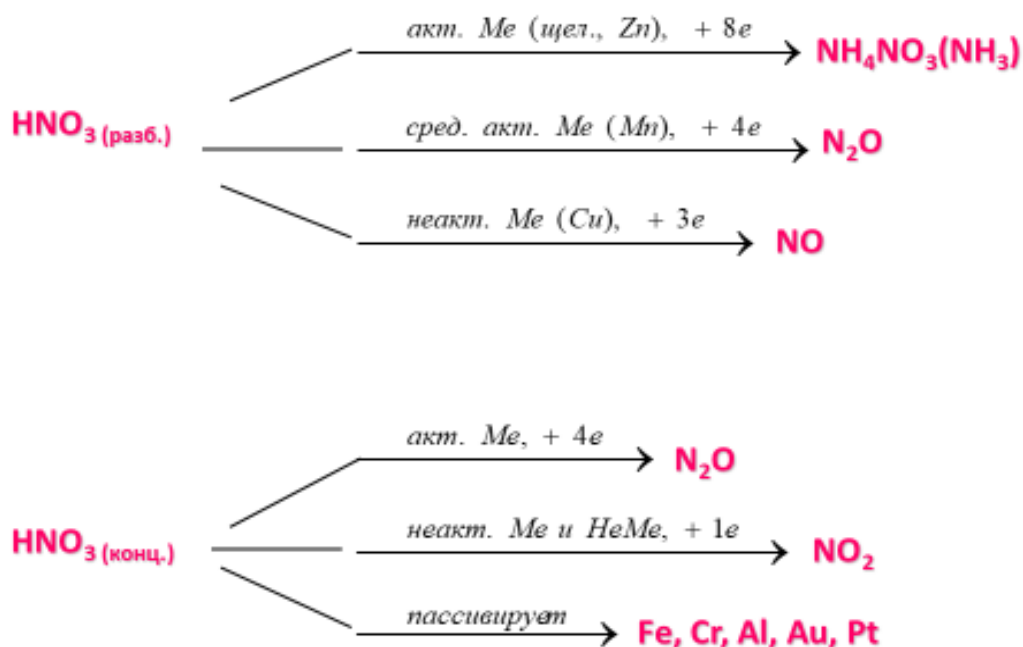
Физические свойства

Бесцветная жидкость, при -42°C переходит в кристаллическое состояние, с H₂O смешивается в любых соотношениях

Качественная реакция на ион NO₃⁻



Металлы разной степени активности и неметаллы по-разному реагируют с разбавленной и концентрированной азотной кислотой.



Чем более разбавлена азотная кислота и чем более активный металл, тем глубже идёт процесс её восстановления (тем большее количество электронов принимает азот).

Биологическая роль азота и его соединений

Азот играет важную роль в обмене веществ. Он является обязательной частью белков (15÷17,6 % в составе аминокислот), входит в состав гемоглобина, хлорофилла, нуклеотидов, некоторых витаминов и гормонов, ферментов. В организм азот поступает из воздуха, а его соединения – с растительной и животной пищей, а выводится в виде аммиака, мочевины и других веществ.

В медицине широко применяются как сам азот, так и его соединения. Жидкий азот используют наружно для удаления бородавок, папиллом, сосудистой сетки и местного замораживания. Азот (I) оксид (N_2O) – «веселящий газ» – входит в состав смеси для общего наркоза. Другие оксиды обладают токсическими свойствами.

В 1998 г. была получена Нобелевская премия в области фармакологии за выяснение особой роли NO в сердечно-сосудистой системе. NO регулирует тонус кровеносных сосудов и является передающим веществом в мозге. Он расширяет сосуды, регулирует их давление и эластичность, участвует в образовании новых сосудов (ангиогенез), заживляет раны и укрепляет сосудистые стенки.

Органические и неорганические нитриты применяются для расширения кровеносных сосудов (нитроглицерин, нитриты калия и натрия) при сердечных заболеваниях. Раствор аммиака NH_4OH – «нашатырный спирт» – применяют для возбуждения дыхательного центра, а в хирургии – для мытья рук. Аммоний хлорид NH_4Cl – «нашатырь» – используется как мочегонное и отхаркивающее средство. Азотная кислота HNO_3 применяется для прижигания мозолей и бородавок, а также в производстве нитроглицерина.

4. Фосфор и его соединения.

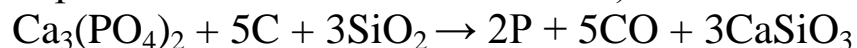
Их свойства и биологическая роль

Фосфор – «светоносный», в темноте его пары окисляются, выделяется энергия, близкая к видимому свету.

Фосфор является составной частью растительных и животных белков. У растений фосфор сосредоточен в семенах, у животных – в нервной ткани, мышцах, скелете.

Организм человека содержит около 0,7 кг фосфора, в костях, мышцах и в нервной ткани. Содержание фосфора в организме человека составляет приблизительно 1% от массы тела. Суточное потребление фосфора – около 1,5 г.

В природе в свободном виде он не встречается, так как легко окисляется кислородом воздуха. Встречается в виде фосфоритов и апатитов, в которые входит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, его используют и как фосфорное удобрение. Это соединение используется в качестве исходного сырья для получения фосфора по реакции, которая протекает при температуре 1500°C (фосфорит прокаливают с коксом и песком):



Фосфор является элементом VA группы и имеет электронную формулу $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

Наиболее характерные степени окисления: -3 (фосфин PH_3), 0 , $+3$ (P_2O_3 , H_3PO_3), $+5$ (P_2O_5 , H_3PO_4).

У фосфора есть 3 аллотропные модификации: белый фосфор (очень активный), красный, черный (неактивный). Они отличаются взаимным расположением атомов.

На рис. 37 показаны внешний вид, структура и физические свойства аллотропных модификаций фосфора.

<p>Фосфор белый</p> 	<p>Имеет молекулярную кристаллическую решетку кубического типа, состоящую из молекул P_4, которые могут свободно вращаться, связаны очень непрочными связями и имеют форму тетраэдра.</p>	<p>На холоду хрупок, мягкий при темп. выше 15°C Цельсия, с характерным запахом. Очень ядовит. Не растворяется в воде, но хорошо растворяется в сероуглероде. Светится в темноте. В порошке самовоспламеняется. При темп. 34°C. Поэтому его хранят под водой.</p>
<p>Фосфор красный</p> 	<p>Имеет аморфное строение или атомную кристаллическую решетку, полимерное строение: тетраэдры P_4 связаны в бесконечные цепи. Несколько отличен «фиолетовый фосфор», состоящий из группировок P_8 и P_9, уложенных в длинные трубчатые структуры с пятиугольным сечением.</p>	<p>Порошок красно-бурого цвета, не ядовит. Не растворяется ни в воде, ни в сероуглероде. Не светится в темноте. Загорается лишь при поджигании, а самовоспламеняется при темп. более 200°C.</p>
<p>Фосфор чёрный</p> 	<p>Кристаллическая форма. Построен из объёмных шестиугольников с атомами фосфора в вершинах, связанных друг с другом в слои (напоминает графит)</p>	<p>Наименее активная форма. Внешне похожа на графит. При нагревании без доступа воздуха переходит в пар, из которого конденсируется белый фосфор</p>

Рис. 37. Аллотропные модификации фосфора

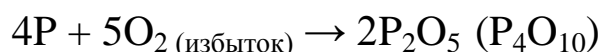
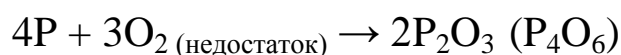
Химические свойства фосфора

В химическом отношении белый фосфор сильно отличается от красного.

Белый фосфор легко окисляется и самовоспламеняется на воздухе, поэтому его хранят под водой. *Красный фосфор* не воспламеняется на воздухе, но воспламеняется при нагревании свыше 240°C . При окислении белый фосфор светится в темноте – происходит непосредственное превращение химической энергии в световую.

Фосфор взаимодействует со многими простыми веществами – кислородом, галогенами, серой и некоторыми металлами, проявляя окислительные и восстановительные свойства.

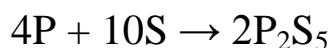
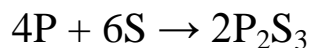
1. *С кислородом* при горении фосфора образуется белый густой дым. Белый фосфор самовоспламеняется на воздухе, а красный горит при поджигании. Фосфор сгорает в кислороде ослепительно ярким пламенем:



2. *С галогенами.* С элементами, обладающими большей, чем у фосфора, электроотрицательностью, фосфор реагирует очень энергично. Если в сосуд с хлором внести красный фосфор, то через несколько секунд он самовоспламеняется в хлоре. При этом обычно получается хлорид фосфора (III):

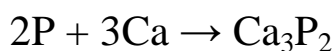


3. *С серой* при нагревании:

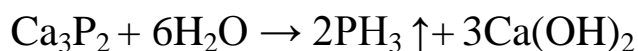


В вышеприведённых реакциях фосфор проявляет восстановительные свойства.

4. Фосфор взаимодействует при нагревании с активными металлами, образуя *фосфиды* и проявляя при этом окислительные свойства:



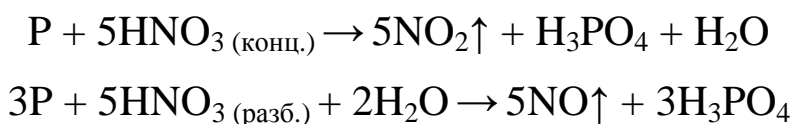
Фосфиды металлов легко гидролизуются водой:



5. *Концентрированная серная кислота* окисляет при нагревании фосфор до ортофосфорной кислоты:



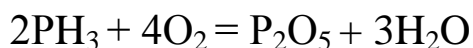
6. *Азотная кислота* при нагревании окисляет фосфор до ортофосфорной кислоты:



Соединения фосфора

Степень окисления -3

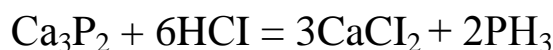
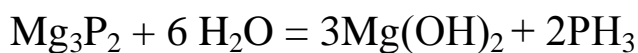
Фосфин PH_3 – ядовитый газ с чесночным запахом, горит:



С очень сильными кислотами он образует соли фосфония:



Фосфиды металлов хорошо гидролизуются и взаимодействуют с кислотами:



Степень окисления $+1$

H_3PO_2 или $\text{H}[\text{PO}_2\text{H}_2]$ – **фосфорноватистая кислота**, сильная; её соли – **гипофосфиты** – хорошо растворимы, хорошие восстановители.

Степень окисления $+3$

P_2O_3 – **фосфористый ангидрид**, бесцветные ядовитые кристаллы; имеет несколько модификаций $(\text{P}_2\text{O}_3)_n$.

H_3PO_3 или $\text{H}_2[\text{PO}_3\text{H}]$ – **фосфористая кислота**, средней силы.

Галогениды довольно активны:

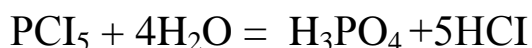


Степень окисления $+5$

P_2O_5 – **фосфорный ангидрид**, белый порошок, сильное водоотнимающее средство: $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HPO}_3$

HPO_3 – **мета-**, **H_3PO_4** – **орто-**, **$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$** – **пирофосфорная кислоты**, средней силы, образуют соли: мета-, орто-, пирофосфаты.

Галогениды фосфора являются ангидридами двух соответствующих кислот и хорошо гидролизуются:



Биологическая роль фосфора и его соединений

Фосфор играет важную роль в обмене веществ. Основное количество фосфора (85 %) находится в костях и зубах, также он содержится в крови, головном мозге, нервных волокнах. Он входит в состав белков, жиров, ферментов в виде фосфат-иона PO_4^{3-} . Ионы HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- являются компонентами буферной системы крови.

Почти все физиологические процессы в организме связаны с превращениями фосфорорганических веществ, так как фосфор легко и энергично реагирует с органическими веществами, а ортофосфорная кислота H_3PO_4 легко образует эфиры со спиртами, которые очень реакционноспособны. Поэтому первой стадией биохимических процессов является образование сложного эфира фосфорной кислоты.

Биохимические реакции, требующие затраты энергии, идут одновременно с сопряжённой им реакцией гидролиза АТФ и АДФ, при этом выделяется энергия.

Фосфаты натрия и калия важны для поддержания кислотно-щелочного равновесия в организме. Обмен фосфора тесно связан с обменом кальция, для его полного усвоения нужен витамин D. Потребность организма в фосфоре удовлетворяется за счет молока и рыбопродуктов.

В медицине применяют в основном органические соединения фосфора при заболеваниях сердца, нервной системы, мышечных дистрофиях, малокровии (кальций глицерофосфат, фитин, фитоферролактол), в стоматологии также используют H_3PO_4 и фосфаты в составе пломбирующих жидкостей.

Недостаток фосфора в организме ведет к разрушению скелета и снижению умственной деятельности.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Дайте общую характеристику *p*-элементов.
2. Назовите аллотропные модификации углерода. В чём состоит их различие?
3. Каковы перспективы применения фуллеренов в медицине?

4. В каких реакциях углерод проявляет окислительные, а в каких – восстановительные свойства?
5. Какие соединения углерода играют важную биологическую роль в организме? Приведите примеры лекарственных препаратов.
6. Перечислите степени окисления азота. Приведите примеры соединений с соответствующими степенями окисления.
7. Каковы химические свойства азота?
8. Какими характерными свойствами обладают аммиак и его соединения?
9. Как изменяются кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений азота с ростом степени окисления?
10. Как реагирует азотная кислота разной концентрации с металлами различной активности?
11. В чём заключается биологическая роль азота и его соединений? Приведите примеры лекарственных препаратов.
12. Назовите аллотропные модификации фосфора. В чём состоит их различие?
13. Перечислите наиболее характерные степени окисления фосфора. Приведите примеры соединений с соответствующими степенями окисления.
14. В каких реакциях фосфор проявляет окислительные, а в каких – восстановительные свойства?
15. Перечислите все возможные кислоты фосфора (V). Как называются их соли?
16. В чём заключается биологическая роль фосфора и его соединений? Приведите примеры лекарственных препаратов.

ЛЕКЦИЯ 13

ТЕМА: *p*-ЭЛЕМЕНТЫ VI И VII ГРУПП

ПЛАН:

1. Введение
2. Кислород и его соединения. Их свойства и биологическая роль
3. Сера и её соединения. Их свойства и биологическая роль
4. Галогены и их соединения. Их свойства и биологическая роль

1. Введение

К элементам VI группы, главной подгруппы относятся элементы O, S, Se, Te, которые называют *халькогенами* – «рождающие руды».

Электронное строение внешних уровней их атомов: $\dots ns^2 np^4$, т.е. они имеют 6 валентных электронов. Отсюда возможные степени окисления (кроме кислорода): -2, 0, +2, +4, +6.

К элементам VII группы, главной подгруппы относятся элементы F, Cl, Br, I, At, которые называют *галогенами* – «рождающие соли».

Электронное строение внешних уровней их атомов: $\dots ns^2 np^5$, т.е. они имеют 7 валентных электронов. Отсюда возможные степени окисления (кроме фтора): -1, 0, +1, +3, +5, +7.

2. Кислород и его соединения. Их свойства и биологическая роль

Кислород в природе содержится в свободном виде в атмосфере (приблизительно 21 % по объёму) и в различных соединениях (вода, соли и другие). Он имеет три изотопа. Изотопы кислорода показаны на рис. 38.

Изотопы кислорода

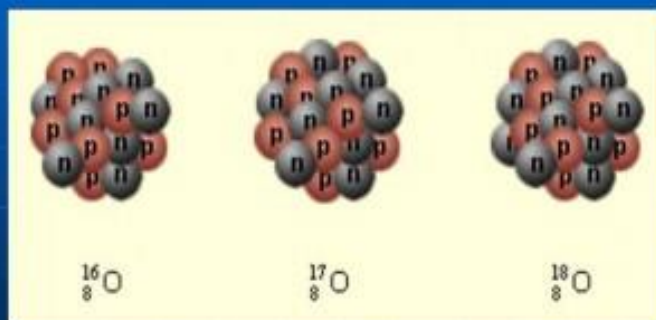


Рис. 38. Изотопы кислорода

Аллотропная модификация *озон* O_3 (рис. 39) образуется из молекулярного кислорода под действием ультрафиолета или грозových разрядов, высоких температур (2000°C). $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$ – «озоновый щит планеты» (тонкий слой, около 3 мм, на высоте $22\div 25$ км).

Аллотропия кислорода. Кислород и озон

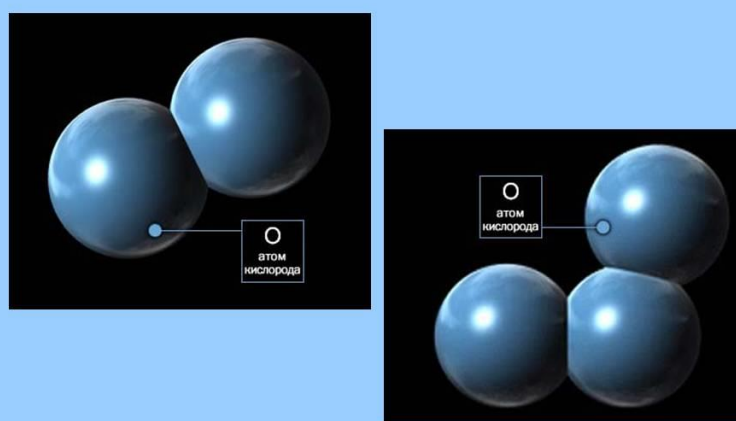
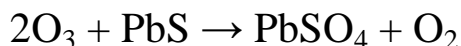
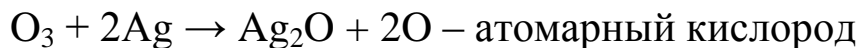


Рис. 39. Аллотропные соединения кислорода

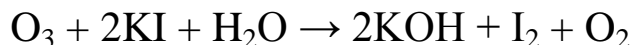
Озон сжижается при -112°C в тёмно-синюю жидкость. Кислород сжижается при -186°C в бесцветную жидкость. Его

получают перегонкой сжиженного воздуха при -200°C . Озон разлагается, образуя атомарный кислород: $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$.

O_3 – сильный окислитель, его токсическая концентрация – 0,01 % (по объёму).



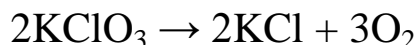
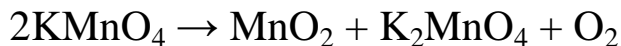
Качественная реакция на озон:



(фильтровальная бумага, пропитанная растворами KI и крахмала, в присутствии озона в воздухе синее). Озон применяется для обеззараживания воды.

Получение кислорода

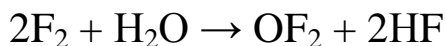
а) в лаборатории – термическим разложением солей:



б) в промышленности – из воздуха или воды.

Химические свойства кислорода

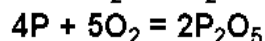
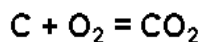
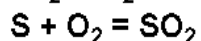
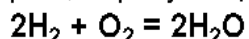
Практически во всех соединениях (кроме соединений с фтором и пероксидов) кислород проявляет постоянную валентность II и степень окисления -2 . Атом кислорода не имеет возбуждённых состояний, так как на втором внешнем уровне нет свободных орбиталей. Отрыв электронов требует очень большой энергии; только фтор способен окислять кислород из воды с образованием дифторида кислорода:



Во всех остальных реакциях кислород – окислитель. Скорость реакции с участием кислорода зависит от природы реагирующих веществ, от доступа и концентрации кислорода и от температуры. Кислород взаимодействует:

1- С неметаллами.

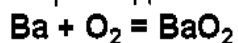
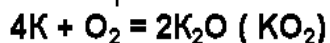
При нагревании кислород взаимодействует с водородом, серой, углеродом, фосфором, образуя воду и оксиды:



С галогенами кислород в реакцию не вступает.

2- С металлами.

Очень активно взаимодействуют с кислородом щелочные и щелочноземельные металлы с образованием оксидов и пероксидов:



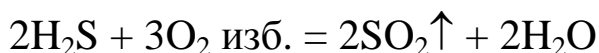
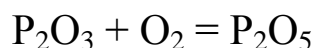
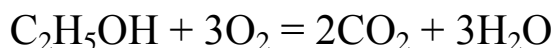
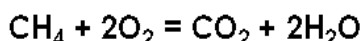
С остальными металлами кислород реагирует при нагревании, выделяя большое количество теплоты и света:



Некоторые металлы в обычных условиях окисляются лишь с поверхности, так как образующаяся пленка оксида защищает металл. При повышении температуры окисление ускоряется. Например, в нормальных условиях железо окисляется довольно медленно, а при температуре красного каления ($\sim 400^\circ\text{C}$) железные стружки сгорают в кислороде:



3- В кислороде горят также **сложные вещества** с образованием соответствующих оксидов:



Биологическая роль кислорода

Общее содержание кислорода в организме человека составляет 62,4 %. В состоянии покоя взрослый человек потребляет 264 см^3 кислорода в минуту, который участвует во всех видах обмена веществ. В количестве 21,3÷23,5 % входит в состав белков, витаминов, гормонов, ферментов и других веществ. В организме кислород связывается с гемоглобином крови в оксигемоглобин Hb-Fe-O_2 . Если не хватает кислорода, то защитные функции клеток падают.

Биороль кислорода в значительной мере определяется способностью связывать электроны молекул веществ, входящих в

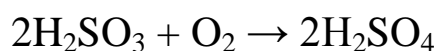
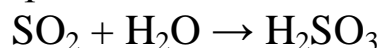
состав пищи, в результате чего организму доставляется необходимая энергия.

В медицине обогащенные кислородом газовые смеси применяют для вдыхания при кислородной недостаточности, в анестезиологии кислород применяется в смеси со средствами для ингаляционного наркоза, также его назначают в послеоперационном периоде.

3. Сера и её соединения. Их свойства и биологическая роль

Сера – аналог кислорода: $S...3s^23p^4$, но менее сильный окислитель, т.к. имеет больший атомный радиус, чем кислород.

В природе существует в самородном состоянии (вулканическая сера и в месторождениях). Кроме природной серы, она входит в состав сульфатов и сульфидов (Na_2SO_4 ; CuS , FeS_2), образуется в вулканических газах в виде ядовитых паров серы. На Земле за сутки вулканы выбрасывают более 100 тысяч тонн SO_2 , который превращается в кислоты:



Существует несколько аллотропных модификаций серы, способных переходить из одной формы в другую: S_8 – ромбическая → моноклинная сера → жидкая сера → пластическая сера. При высоких температурах сера становится вязкой, бурой жидкостью, при более высоких температурах она переходит в пары; если их охладить, то получится модификация тонкого серого порошка – «серный цвет». Аллотропные модификации представлены на рис. 40.

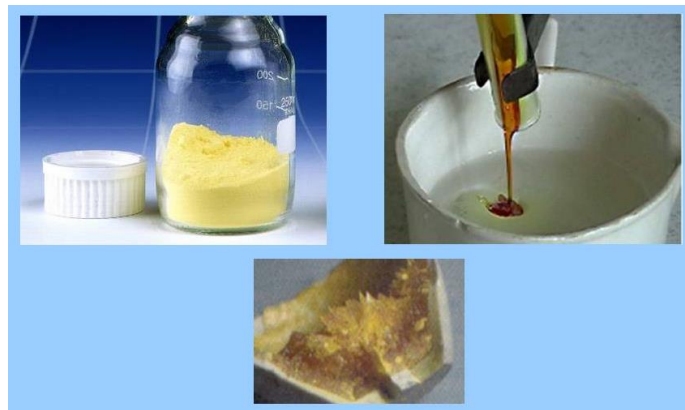


Рис. 40. Аллотропные модификации серы – кристаллическая, пластическая и моноклинная

Сера существенно отличается от кислорода способностью образовывать устойчивые *гомоцепи*. Наиболее стабильны циклические молекулы S₈, имеющие форму короны, образующие ромбическую и моноклинную серу. В воде сера нерастворима, некоторые её модификации растворяются в органических растворителях, например, в сероуглероде.

Химические свойства

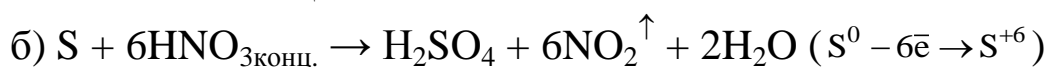
Возможные степени окисления серы и примеры соединений приведены на рис. 41.

-2	0	+2	+4	+6
H ₂ S – слабая двухосновная кислота, соли – сульфиды металлов (K ₂ S) и неметаллов (CS ₂)	S Взаимодействует с простыми веществами: O ₂ (SO ₂ , SO ₃); H ₂ (H ₂ S); Cl ₂ (SCl ₂ , SCl ₄ , SCl ₆); Me (Na ₂ S, CuS) и сложными: H ₂ SO _{4(конц.)} , HNO _{3(конц.)} , NaOH	SCl ₂ Соединения встречаются редко	SO ₂ , H ₂ SO ₃ – двухосновная кислота средней силы, неустойчива (разлагается на SO ₂ и H ₂ O) Соли – сульфиты, хорошо гидролизуются.	SO ₃ , H ₂ SO ₄ – двухосновная сильная кислота, устойчива. H ₂ SO _{4(конц.)} обладает дегидратирующими свойствами.
Восстановительные свойства	<u>Восстановитель</u> , окислитель		Redox-амфотерные (окислители и восстановители)	H ₂ SO _{4(конц.)} – окислитель
Слабые кислотные свойства				Кислотные свойства
Восстановительные свойства				Окислительные

Рис. 41. Соединения серы

Сера может проявлять окислительные свойства (присоединяя 2 электрона) в реакциях с металлами, водородом, углеродом и восстановительные свойства (отдавая 4 или 6 электронов) в реакциях с кислородом, фтором.

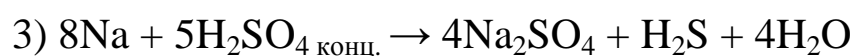
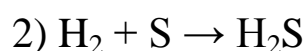
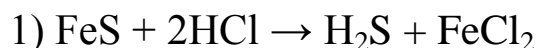
Взаимодействуя со сложными соединениями, сера по-разному меняет свою степень окисления:



реакция диспропорционирования $\left(\begin{array}{l} S^0 - 4e^- \rightarrow S^{+4} \\ S^0 + 2e^- \rightarrow S^{-2} \end{array} \right)$

Сероводород H_2S – газ с запахом тухлых яиц, токсичен. Является ингибитором цитохромоксидазы, которая переносит электроны в дыхательной цепи и действует на центральную нервную систему.

Получение:



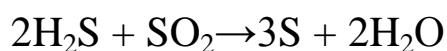
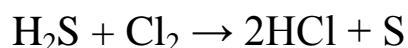
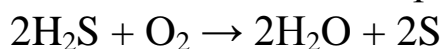
Химические свойства

H_2S при растворении в воде дает слабую сероводородную кислоту:



В природе это продукт гниения, поскольку сера содержится в органических соединениях и выделяется при их разложении бактериями, а также при разложении сульфидов.

Является сильным восстановителем в реакциях:



При пропускании H_2S через раствор сульфата меди образуется чёрный осадок: $H_2S + CuSO_4 \rightarrow CuS \downarrow + H_2SO_4$

Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов хорошо растворимы, гидролизуются; сульфиды *p*- и *d*-металлов практически не растворимы.

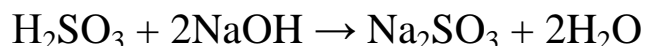
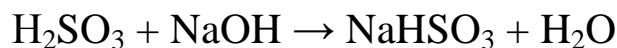
Кислородсодержащие соединения серы

Оксид серы (IV) SO_2 – сернистый газ, являющийся одним из главных загрязнителей атмосферного воздуха. Является кислотным оксидом, хорошо растворим в воде, образует слабую сернистую кислоту.

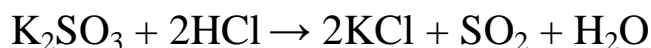
Сернистая кислота H_2SO_3 – средней силы, диссоциирует ступенчато:



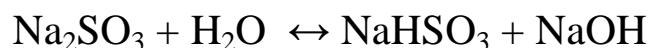
Она неустойчива, легко разлагается на сернистый газ и воду (является аналогом угольной кислоты). Соли её – водородсульфиты и сульфиты:



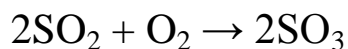
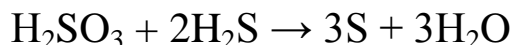
Растворимы из них только соли щелочных металлов. Сульфиты и водородсульфиты реагируют с сильными кислотами с образованием сернистого газа:



Сульфиты хорошо гидролизуются:



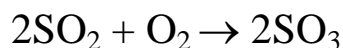
В окислительно-восстановительных реакциях соединения серы (IV) проявляют двойственность:



Оксид серы (VI) SO_3 – серный ангидрид, кислотный оксид, энергично реагирует с водой:



Образуется при окислении сернистого газа:



Химические свойства SO_3 похожи на свойства сернистого газа.

Данный оксид образует сильную, двухосновную серную кислоту:



Серная кислота H_2SO_4 – бесцветная маслянистая жидкость, сильный электролит.

Производство серной кислоты

Сырьём для получения серной кислоты служат сера, сульфиды металлов, сероводород, отходящие газы теплоэлектростанций, сульфаты железа, кальция и др.

Основные стадии получения серной кислоты:

- Обжиг сырья с получением SO_2
- Окисление SO_2 в SO_3
- Абсорбция SO_3

В промышленности применяют два метода окисления SO_2 в производстве H_2SO_4 : контактный — с использованием твердых катализаторов (контактов), и нитрозный — с оксидами азота.

Для получения H_2SO_4 контактным способом на современных заводах применяют ванадиевые катализаторы, вытеснившие Pt и оксиды Fe.

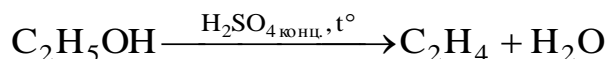
Реакции по производству H_2SO_4 из минерала пирита на этом катализаторе:

- $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$
- $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 (\text{V}_2\text{O}_5) \rightarrow 2\text{SO}_3$
- $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

Нитрозный метод получения серной кислоты:

- $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{NO}\uparrow$
- $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$
- $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

Концентрированные растворы серной кислоты обладают сильными дегидратирующими свойствами:



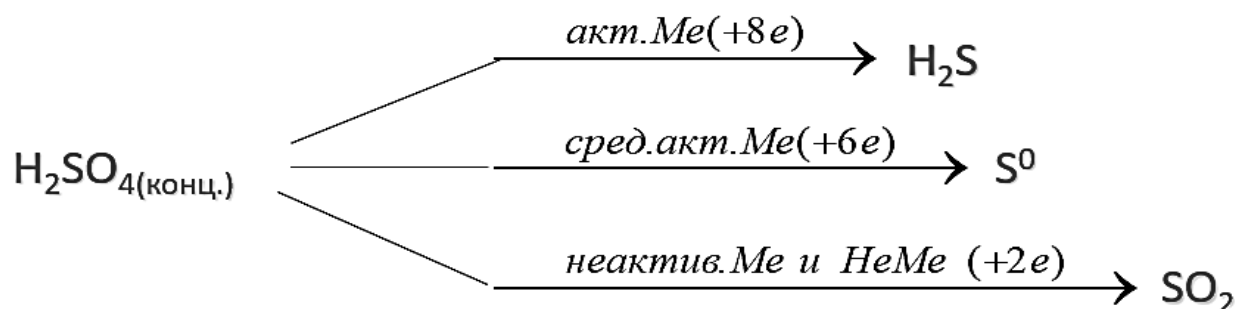
Они способны обугливать бумагу и различные объекты растительного и животного происхождения.

Химические свойства

- **Разбавленная H_2SO_4** проявляет общекислотные свойства:
 - $\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
 - $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$
 - $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuO} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{HCl}$
 - Образование с хлоридом или нитратом бария белого мелкокристаллического осадка — *качественная реакция на серную кислоту и растворимые сульфаты.*
- **Концентрированная H_2SO_4** — сильный окислитель. реагирует с металлами, стоящими в ряду напряжений после водорода, с неметаллами:
 - $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu} \rightarrow \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2\uparrow$
 - $2\text{P} + 5\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- ! Разбавлять концентрированную серную кислоту нужно, приливая небольшие порции кислоты в воду и тщательно перемешивая!

Индивидуально поведение концентрированной серной кислоты с металлами:

- 1) при обыкновенной температуре со многими металлами не взаимодействует («пассивирует» Cr, Fe, Al, ...);
- 2) при повышенной реагирует почти со всеми металлами, кроме Au и Pt. В зависимости от активности элементов концентрированная серная кислота восстанавливается до различных продуктов:



Серная кислота образует соли: средние – сульфаты (K_2SO_4); кислые – гидросульфаты (KHSO_4); двойные соли – квасцы (алюмокалиевые $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, железоаммонийные $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$); купоросы ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Квасцы и купоросы являются кристаллогидратами.

Сера образует и другие кислоты, поскольку её атомы могут образовывать цепочки H_2S_n : тиосерную $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$; тетраатионовую $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$, пиросерную $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и перекисные: H_2SO_5 – мононадсерную, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – надсерную и другие.

Биологическая роль серы и её соединений

Как органоген сера входит в состав многих органических веществ, в том числе белков и аминокислот (цистин, цистеин, метионин), гормонов (инсулин), витаминов (B_1). Много серы в кератине волос, шерсти, костях, нервной ткани. В организме сера окисляется с образованием серной кислоты, которая участвует в обезвреживании ядовитых соединений. Элементарная сера фармакологически не активна, но при её взаимодействии с органическими веществами в организме образуются соединения, обладающие выраженным фармакологическим действием.

При наружном использовании серы происходит образование сульфидов и пентатионовой кислоты, которые оказывают противомикробное и противопаразитарное действие. При

употреблении внутрь часть серы (10÷40 %) превращается в кишечнике в сульфаты и сульфиды, которые оказывают слабительный эффект. Элементарная сера входит в состав мазей и присыпок для лечения кожных заболеваний.

Большое значение имеет сероводород, содержащийся, например, в минеральных источниках. Сероводородные ванны применяют для лечения различных заболеваний.

В медицине используются также соединения, куда сера входит в составе сульфатов: BaSO_4 (рентгеноконтрастное вещество при рентгеноскопии пищевода, желудка, кишечника), $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (наложение повязок в травматологии), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – горькая соль, магnezия (спазмолитик, слабительное), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – купоросы (антисептики), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – глауберова соль (слабительное).

Из органических соединений серы широко применяются сульфаниламидные препараты для лечения инфекционных заболеваний.

4. Галогены и их соединения.

Их свойства и биологическая роль

Галогены – это *p*-элементы VII группы главной подгруппы: ${}^9\text{F}$, ${}^{17}\text{Cl}$, ${}^{35}\text{Br}$, ${}^{53}\text{I}$, ${}^{85}\text{At}$ (радиоактивен). В свободном состоянии существуют в виде двухатомных молекул.

На внешнем энергетическом уровне имеют 7 валентных электронов: $\dots ns^2 np^5$. Их возможные степени окисления: -1 , 0 , $+1$, $+3$, $(+4)$, $+5$, $(+6)$, $+7$. Фтор имеет только одну степень окисления -1 и является самым электроотрицательным элементом. Сверху вниз по подгруппе с увеличением атомного радиуса окислительные свойства уменьшаются, а восстановительные – возрастают.





В природе галогены в свободном виде не встречаются (кроме как в вулканических газах), так как все они окислители. Галогены входят в состав различных солей: CaF_2 – плавиковый шпат; $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \text{F}$ – фторапатит; NaCl – галит; $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ – сильвинит. KI , KBr , NaCl находятся в солёной воде озёр и морей и в нефтяных водах.

Получение галогенов:

- **1. Электролиз растворов и расплавов галогенидов:**
- $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2 + 2\text{NaOH}$
- $2\text{KF} = 2\text{K} + \text{F}_2$ (единственный способ получения F_2)
- **2. Окисление галогенводородов:**
- $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ –
Лабораторный способ получения хлора
- $14\text{HBr} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{KBr} + 2\text{CrBr}_3 + 3\text{Br}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$
- $\text{MnO}_2 + 4\text{HNaI} = \text{MnI}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ – Лабораторный
- (Для получения хлора, брома, иода)
- **3. Промышленный способ – окисление хлором (для брома и йода):**
- $2\text{KBr} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{Br}_2$
- $2\text{KI} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{I}_2$

Галогены ядовиты, с резким запахом: F_2 – бледно-жёлтый газ, $t^\circ_{\text{кип.}} = -188,2^\circ\text{C}$; Cl_2 – зелёно-жёлтый газ, $t^\circ_{\text{кип.}} = -34,1^\circ\text{C}$; Br_2 – красная жидкость, $t^\circ_{\text{кип.}} = +59,2^\circ\text{C}$; I_2 – фиолетовые кристаллы, $t^\circ_{\text{кип.}} = +185,5^\circ\text{C}$.

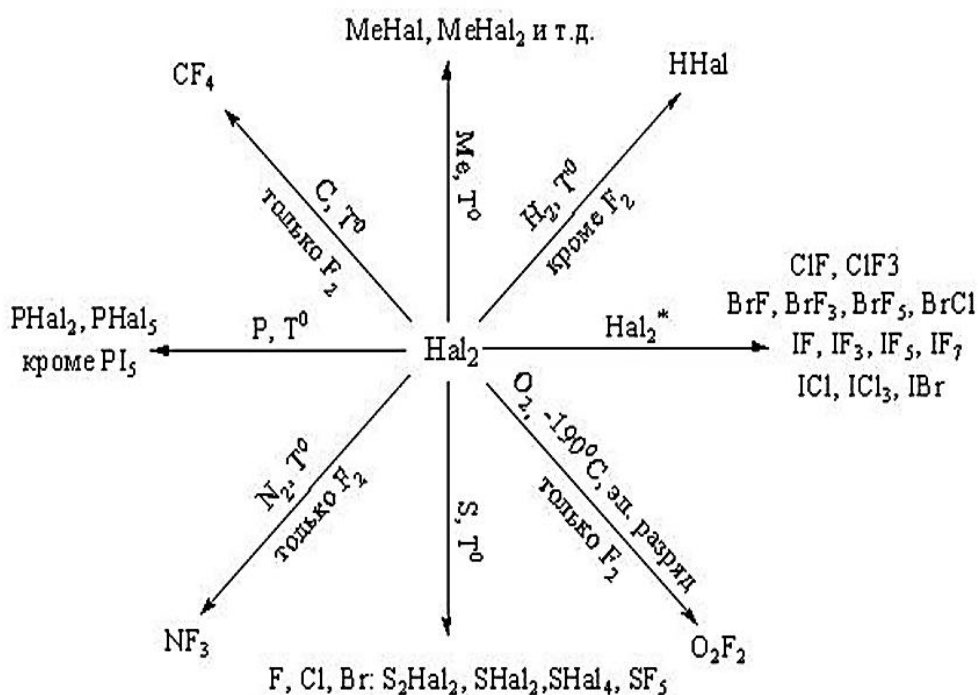
На рис. 42 представлены некоторые физические свойства галогенов.

Цвет простого вещества	VII	Агрегатное состояние
стема эл	И. Менделеева	
	F 9	газ
	Cl 17	газ
	Br 35	жидкость
	I 53	твёрдое

Галогены – простые вещества, состоящие из двухатомных молекул. Сильно ядовиты!

- Усиливается интенсивность окраски.
- Увеличивается плотность.

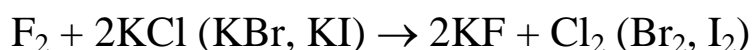
Обобщение химических свойств галогенов



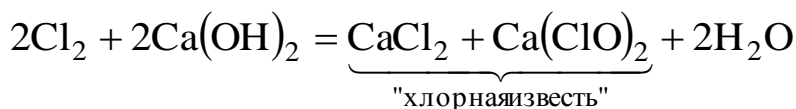
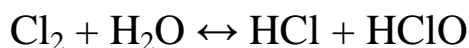
Самый активный – F₂, в его атмосфере горят даже стекло и вода:



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



Галогены взаимодействуют с металлами и неметаллами. При растворении галогенов в воде и в растворах щелочей идут реакции диспропорционирования; в зависимости от температуры получают разные продукты реакции:



Сравнительные свойства галогенов представлены на рис. 43.

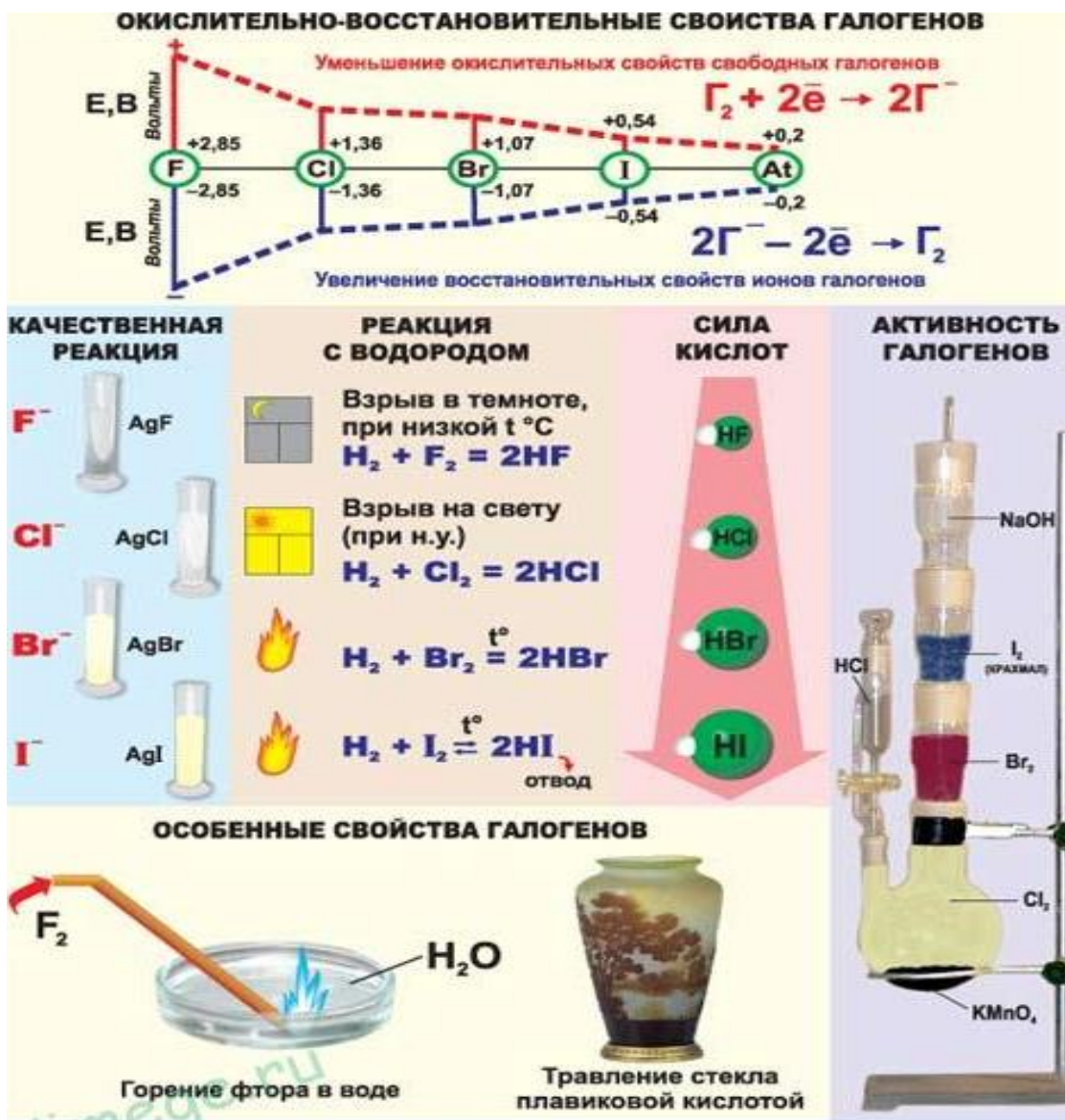


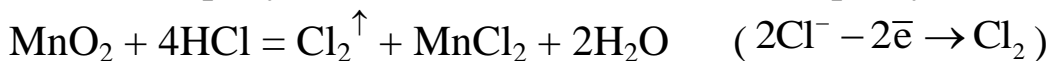
Рис. 43. Сравнительные свойства галогенов

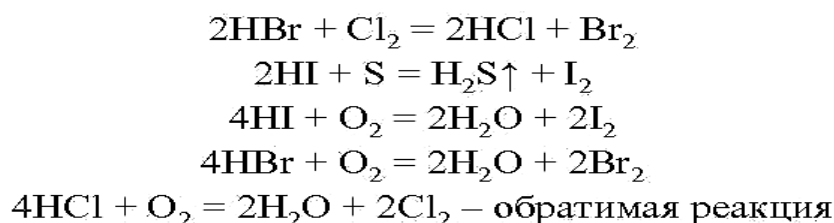
Галогеноводороды – бесцветные газы (HF благодаря водородным связям образует ассоциаты $(HF)_x$).

Сила галогеноводородных кислот возрастает по ряду: $HF - HCl - HBr - HI$, так как возрастает межъядерное расстояние и уменьшаются энергия и прочность связи. Способность к диссоциации увеличивается. При растворении в воде получают сильные кислоты, HI – самая сильная. Исключение составляет слабая фтороводородная кислота, существующая в виде димера:



В этом же ряду восстановительные свойства растут.

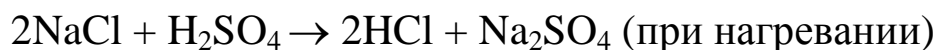
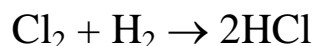




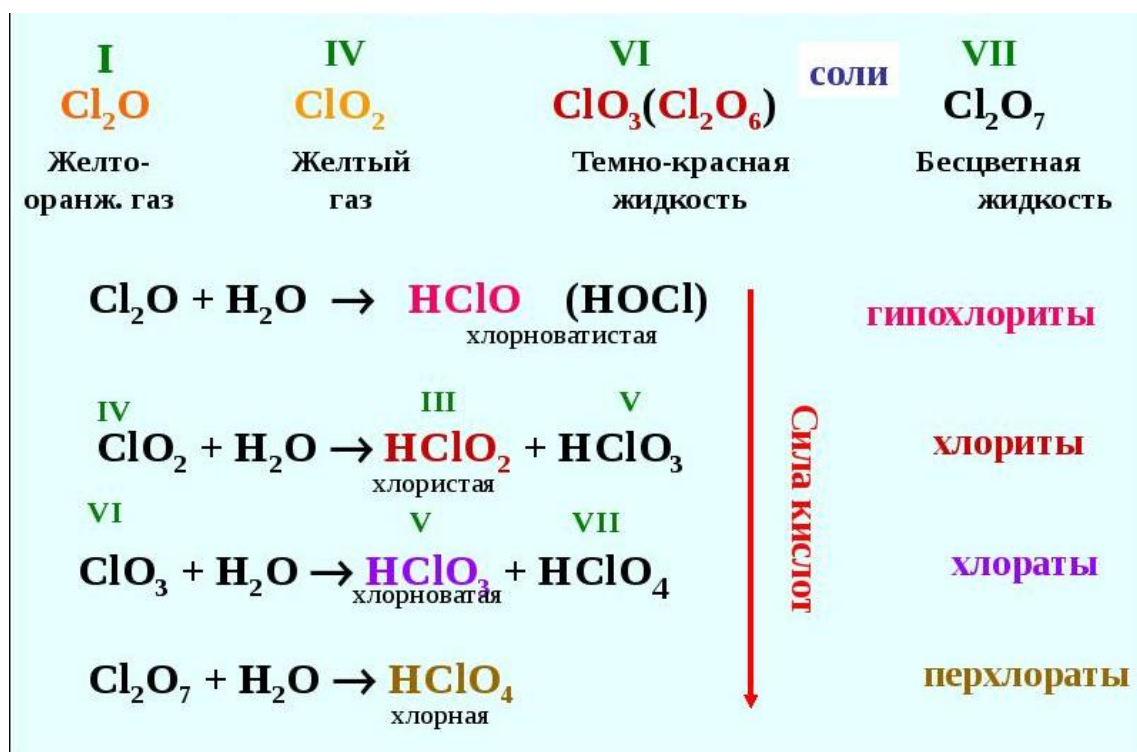
Химические свойства соляной кислоты:



Галогеноводороды можно получить непосредственным взаимодействием галогена и водорода, а также из солей при воздействии на них кислот-неокислителей:

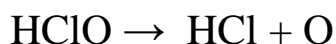


Кислородсодержащие соединения

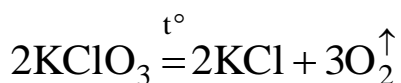


Сила кислородсодержащих кислот возрастает в ряду: $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$, а окислительная способность кислот падает, что можно объяснить увеличением прочности связи галоген-кислород, а способность к диссоциации – уменьшением прочности связи водород-кислород, вследствие её сильной поляризации.

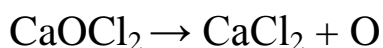
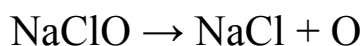
HClO является самым сильным окислителем за счёт атомарного кислорода:



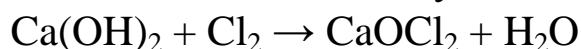
Кислоты и их соли при нагревании разлагаются:



Гипохлориты неустойчивы и выделяют атомарный кислород:



Смесь $\text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$ называется «жавелевой водой» и применяется для отбеливания тканей и бумаги.



CaOCl_2 – соль соляной и хлорноватистой кислот, хлорная или белильная известь, применяется для дезинфекции.

Биологическая роль галогенов

Фтор. Важный микроэлемент, содержится во всех органах и тканях (примерно 7 мг), концентрируется в костях, зубах и волосах. Суточная потребность 1÷2 мг. Основная его биороль связана с участием в процессах костеобразования и формирования тканей зуба. Поступает в организм с питьевой водой. При недостатке фтора развивается кариес зубов, при избыточном содержании – флюороз. Введение фтора в организм увеличивают за счёт использования фторированной воды, а также зубных порошков и паст с фтором. Для профилактики кариеса используют органические препараты: фторурацил, фторофеназин, фторотан.

HF – протоплазматический яд, так как осаждает кальций в костях.

Хлор. Является важным макроэлементом. Суточная потребность 4÷6 г. В организме находится в основном во внеклеточной жидкости. Свободный хлор (Cl_2) токсичен,

вызывает кашель, воспаление и отёк легких, а ионы Cl^- – непременная составляющая биологических жидкостей. Они активируют ферменты, влияют на электропроводность клеточных мембран, участвуют в регуляции осмотического давления и водно-солевого обмена, входят в состав соляной кислоты, необходимой для пищеварения. В желудочном соке здорового человека содержится около 0,5 % HCl .

Хлор входит в состав органических препаратов, обладающих обезболивающим и успокаивающим действием (хлороформ, хлорэтан, хлоралгидрат). Бактерицидные свойства хлора используют в санитарно-гигиенической практике (применение хлорной извести CaOCl_2 , хлорамина, хлорирование воды для обеззараживания).

HgCl_2 – сулема – яд, применяется для дезинфекции медицинских приборов и одежды.

COCl_2 – фосген, боевое отравляющее вещество, имеет запах свежескошенного сена.

HCl (8,2÷8,4 %) – назначается при гипо- и антацидных состояниях желудка.

NaCl (0,9 %) – изотонический раствор – поддерживает осмотическое давление. NaCl (10%) – гипертонический раствор – для лечения гнойных ран.

LiCl – для электрофореза при артрозах и при лечении воспалительных заболеваний в гинекологии.

CaCl_2 вводят внутривенно при плохой свёртываемости крови, как противоаллергическое средство.

Бром. Микроэлемент, в организме содержится в крови, спинномозговой жидкости, мозговой ткани (в гипофизе) – примерно 7 мг. В чистом виде Br_2 чрезвычайно ядовит, раздражает слизистые оболочки.

Препараты брома оказывают успокаивающее действие, т.к. ионы Br^- воздействуют на ЦНС (на процессы торможения в коре головного мозга, усиливая и концентрируя их). На обмен бромид-ионов влияет содержание хлоридов и наоборот. В медицине применяются успокаивающие средства, как неорганические (NaBr , KBr), так и органические (бромкамфора, карбомал,

бромизовал). Но при длительном употреблении бромидов возможно отравление – бромизм.

Иод. Жизненно необходимый микроэлемент. В организме содержится 15÷20 мг иода. Из них 10 мг в щитовидной железе. В крови иода $10^{-5} \div 10^{-6} \%$ – «иодное зеркало крови». При тиреотоксикозе содержание повышается до $10^{-4} \%$. Суточная потребность 50÷60 мкг. Иод содержится в пище и воде. Одна тонна морской воды содержит 20÷30 мг I_2 .

Участвует в синтезе гормона щитовидной железы – тироксина и является его незаменимым структурным компонентом. В свою очередь тироксин служит важным регулятором окислительно-восстановительных процессов в тканях. Недостаток или избыток иода вызывает заболевания щитовидной железы. Нарушение формирования щитовидной железы ведет к эндемическому зобу, что может привести к кретинизму. Свободный I_2 обладает противомикробными свойствами, его местное действие обусловлено способностью осаждать тканевые белки; он влияет также на липидный и белковый обмен и снижает содержание холестерина в крови.

Различают 4 группы препаратов иода:

- 1) содержащие элементарный иод: спиртовой (10 %) раствор I_2 – антисептик; водный раствор I_2 в KI – раствор Люголя для обработки горла при ангине;
- 2) неорганические препараты: KI, NaI – применяют при гипертиреозе, заболеваниях дыхательных путей, бронхиальной астме; KI – для лечения катаракты;
- 3) органические препараты, отщепляющие иод: кальцийиодин – при атеросклерозе, бронхите; иодоформ (CHI_3) – антисептик; иодиол (1 % I_2) – противовоспалительное средство; иодонат (3 % I_2) – заменитель настойки иода;
- 4) рентгеноконтрастные органические вещества: триомбраст, этиотраст, иодамид, билигност, пропилиодон, иодолипид и другие, их применяют при рентгенографии почек, мочевого и желчного пузыря, кровеносных сосудов, бронхов. Также используют радиоактивные изотопы иода-137 для диагностики и лечения тиреотоксикоза и рака щитовидной железы.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Дайте общую характеристику *p*-элементов VI и VII групп.
2. Назовите аллотропные модификации кислорода. В чём состоит их различие?
3. Охарактеризуйте свойства озона.
4. Как получают кислород?
5. Приведите примеры реакций с участием кислорода.
6. Какую биологическую роль играет кислород в организме?
7. Перечислите степени окисления серы. Приведите примеры соединений с соответствующими степенями окисления.
8. Назовите аллотропные модификации серы. В чём состоит их различие?
9. Каковы химические свойства серы?
10. Какими характерными свойствами обладают сероводород и его соединения?
11. Как изменяются кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений серы с ростом степени окисления?
12. Как реагирует серная кислота разной концентрации с металлами различной активности?
13. В чём заключается биологическая роль серы и её соединений? Приведите примеры лекарственных препаратов.
14. Перечислите наиболее характерные степени окисления галогенов. Приведите примеры соединений с соответствующими степенями окисления.
15. Какими способами получают галогены?
16. Охарактеризуйте физические и химические свойства галогенов.
17. Как изменяются свойства галогеноводородных кислот в ряду: HF – HCl – HBr – HI?
18. Какие химические свойства характерны для соляной кислоты?
19. Перечислите все возможные кислородсодержащие кислоты галогенов. Как называются их соли?
20. В чём заключается биологическая роль галогенов и их соединений? Приведите примеры лекарственных препаратов.

ЛЕКЦИЯ 14

ТЕМА: *d*-ЭЛЕМЕНТЫ ПОБОЧНЫХ ПОДГРУПП I, II И VI ГРУПП

ПЛАН:

1. Введение. Общая характеристика *d*-элементов
2. *d*-Элементы I группы побочной подгруппы (подгруппа меди). Их свойства и биологическая роль
3. *d*-Элементы II группы побочной подгруппы (подгруппа цинка). Их свойства и биологическая роль
4. *d*-Элементы VI группы побочной подгруппы (хром и молибден). Свойства и биологическая роль

1. Введение. Общая характеристика *d*-элементов

К *d*-элементам относятся элементы побочных подгрупп I – VIII групп ПСЭ. У элементов побочных подгрупп последним заполняется *d*-подуровень предвнешнего уровня. Заполнение происходит с опозданием на один уровень, что объясняется принципом наименьшей энергии – возрастанием сумм главного и орбитального квантовых чисел. Например, у *3d*- и *4s*-подуровней суммы ($n+l$) равны соответственно (3+2) и (4+0), поэтому вначале заполняется *s*-подуровень внешнего уровня с меньшей суммой ($n+l$), а затем *d*-подуровень предвнешнего уровня.

Особенности свойств *d*-элементов:

- валентные электроны находятся на *s*-орбитали внешнего уровня и *d*-орбиталях предвнешнего уровня;
- большинство элементов проявляют различную степень окисления (исключение – Zn и Cd с постоянной степенью окисления), поэтому для них характерно участие в окислительно-восстановительных реакциях;
- если элемент проявляет различные степени окисления, то его соединения обладают ОВ свойствами; в зависимости от степени окисления элементов в ОВР их окислительно-восстановительная способность различна;
- для *d*-элементов характерно образование комплексных соединений (хорошие комплексообразователи);

- многие соединения имеют окраску;
- в низших степенях окисления *d*-элементы проявляют основные свойства, а с увеличением степени окисления усиливаются неметаллические (кислотные) свойства.

В природе *d*-элементы находятся как в виде бинарных соединений – солей, оксидов (ZnS, CuS, FeS₂, HgS, AgCl, MnO₂, Cr₂O₃), так и в самородном состоянии (Au, Ag, Cu, Hg), в зависимости от их активности, которая отражена в ряду напряжений металлов. Металлы, стоящие после водорода, малоактивны и могут существовать в природе в свободном виде, а стоящие до водорода – активные, существуют только в виде соединений.

В организме человека *d*-элементы составляют более трети всех микроэлементов. Они существуют в виде комплексных соединений или гидратированных ионов. В биохимических реакциях *d*-элементы в основном ведут себя как комплексообразователи с биолигандами. Они входят в состав ферментов (биокатализаторов), например, каталазы, карбоангидразы, пероксидазы, цитохромов и др.

d-Элементы играют важную биологическую роль в жизнедеятельности организмов, их соединения применяются в медицинской практике.

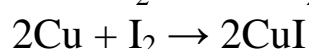
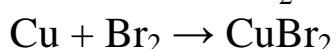
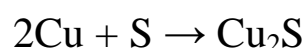
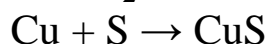
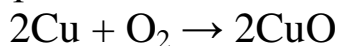
2. *d*-Элементы I группы побочной подгруппы (подгруппа меди)

Медь

Электронное строение меди с учётом проскока электрона: Cu⁰ ...4s¹3d¹⁰. Степени окисления: +1, +2. По последним данным, получены соединения Cu⁺³.

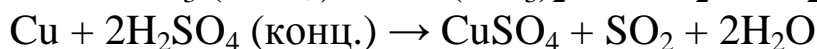
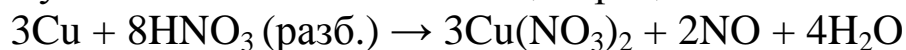
Химические свойства

Медь реагирует с простыми веществами:

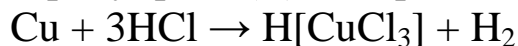


Медь не реагирует с водородом, азотом, углеродом и кремнием.

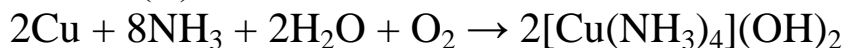
Взаимодействие меди с кислотами-окислителями протекает по-разному в зависимости от их концентрации:



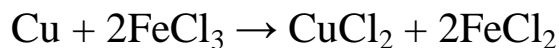
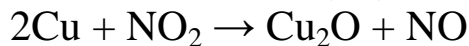
С концентрированной соляной кислотой медь реагирует с образованием трихлорокупрата (II) водорода:



Медь растворяется в водном растворе аммиака в присутствии кислорода воздуха с образованием гидроксида тетраамминмеди (II):



Медь окисляется оксидом азота (IV) и хлоридом железа (III):



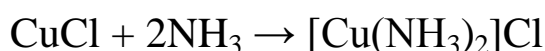
Соединения меди

I. Cu^{+1}

Медь (I) оксид Cu_2O (закись меди) – красный порошок, проявляет слабые амфотерные свойства. Оксиды и соли Cu^{+1} малоустойчивы, диспропорционируют (самоокисление-самовосстановление):

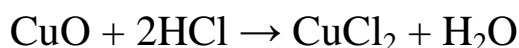


Cu^{+1} образует растворимые и устойчивые комплексные соединения:



II. Cu^{+2}

Медь (II) оксид CuO – черный порошок. Проявляет основные свойства:

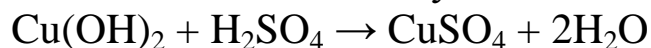


Медь (II) гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – соединение голубого цвета.

Амфотерные свойства проявляются очень слабо, реакция с трудом протекает только с концентрированным раствором щелочи:

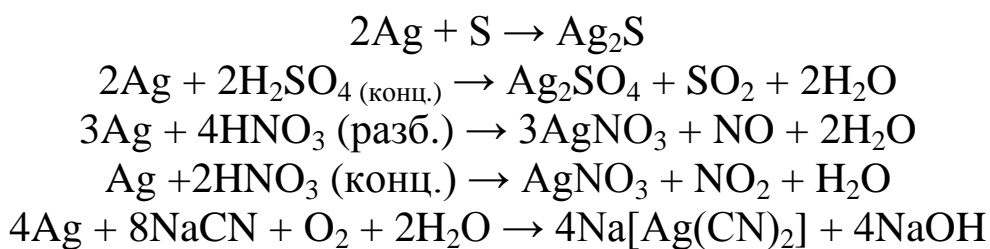


А с кислотой реакция идёт в обычных условиях:



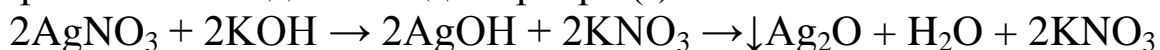
Соли устойчивы, чаще всего сине-зелёного цвета.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – медный купорос ярко-голубого цвета,

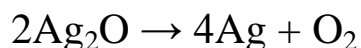


Соединения серебра

Гидроксид серебра (I) AgOH – сильное основание, но неустойчивое, при попытке его получить выпадает тёмно-коричневый осадок оксида серебра (I):

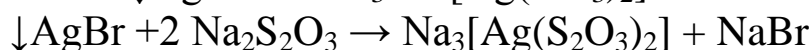
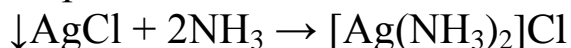


Оксид серебра (I) Ag₂O – устойчив, но при температуре разлагается:



Соль AgNO₃ не гидролизуеться по катиону.

Большинство солей серебра в воде не растворяются, но растворяются при переходе в комплексные соединения:



Биологическая роль серебра и его соединений

В организме взрослого человека обнаруживается около 1 мг серебра. В клинической медицине применяют препараты, содержащие серебро (протаргол, колларгол, сульфаргин и др.). Для прижигающего действия при кожных заболеваниях (эрозиях, язвах) в качестве бактерицидного средства используют ляписный карандаш, в состав которого входит серебро нитрат. Микроколичеств ионов серебра достаточно для получения практически стерильной воды («серебряная вода»), так как серебро инактивирует определённые участки молекул ферментов микроорганизмов, действуя как ферментный яд.

Золото

Золото Au – самый малоактивный металл; мягкий, пластичный, электропроводный. 1 грамм чистого золота можно протянуть в проволоку длиной 3,5 км и толщиной с волосок. Оно растворяется в ртути, образуя амальгаму, которая рассыпается в порошок. Применяется в ювелирной промышленности только с добавлением других металлов (серебро, платина).

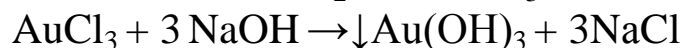
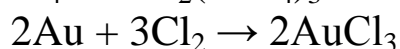
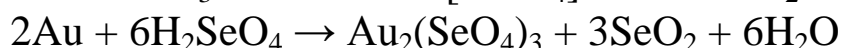
Электронное строение золота с учётом проскока электрона:
 $\text{Au}^0 \dots 6s^1 4f^{14} 5d^{10}$.

Степени окисления: +1, +3.

$\text{Au}^{+1} \dots 6s^0 4f^{14} 5d^{10}$; $\text{Au}^{+3} \dots 6s^0 4f^{14} 5d^8$.

Химические свойства

Золото растворяется только в смеси концентрированных азотной и соляной кислот – «царской водке» и селеновой кислоте, а также взаимодействует со всеми галогенами, образуя соли – галогениды:

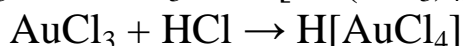
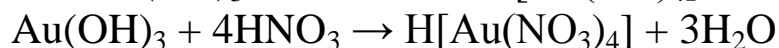
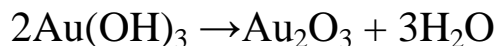


Соединения золота легко восстанавливаются до Au^0 .

Гидроксид AuOH – неустойчив, проявляет только основные свойства.



Оксид и гидроксид Au_2O_3 , $\text{Au}(\text{OH})_3$ при нагревании неустойчивы, амфотерны, но преобладают кислотные свойства, образуют комплексы:



Биологическая роль золота и его соединений

В организме человека может быть до 10 мг золота. Препараты золота (кризанол, кризолган, миокризин, тауредон и др.) применяют для лечения ревматоидного артрита, туберкулёза, волчанки. Лечение соединениями золота называется хризотерапией. Изотоп ^{198}Au используют для диагностики и лечения в онкологии.

3. d-Элементы II группы побочной подгруппы (подгруппа цинка)

Цинк

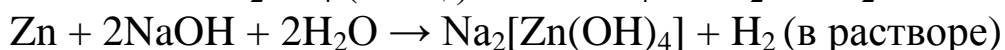
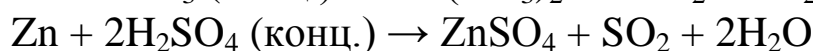
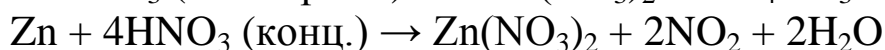
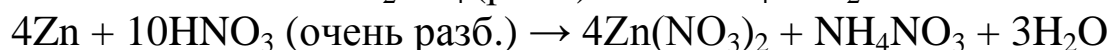
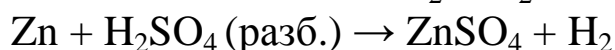
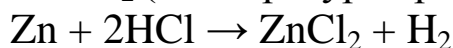
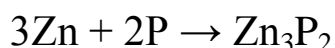
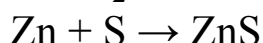
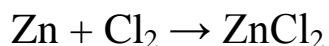
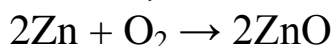
Электронное строение цинка: $\text{Zn}^0 \dots 4s^2 3d^{10}$.

Во всех соединениях проявляет степень окисления +2:

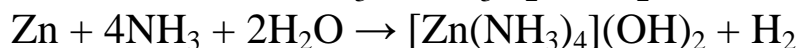
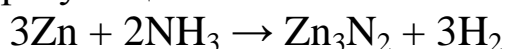


Химические свойства

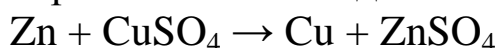
Цинк – самый активный металл подгруппы. С водородом, азотом, бором, кремнием, углеродом цинк не взаимодействует. Цинк реагирует как с простыми, так и со сложными веществами:



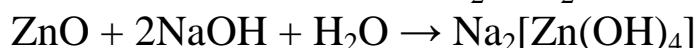
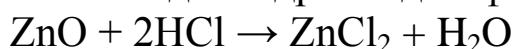
При сплавлении образует цинкаты: $\text{Zn} + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2$



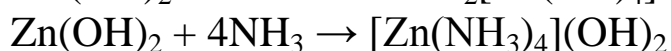
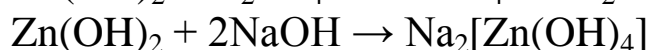
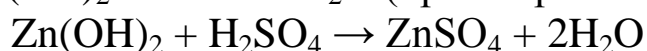
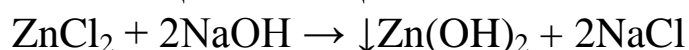
Цинк восстанавливает металлы, стоящие в ряду напряжения правее него, из растворов солей и оксидов:



Цинк, а также его оксид и гидроксид амфотерны.



Гидроксид цинка образуется в виде осадка белого цвета при взаимодействии солей цинка со щелочами:



Цинк (II) – хороший комплексообразователь.

Биологическая роль цинка и его соединений

В организме человека содержится до двух граммов цинка: в мышцах (65 %), костях (20 %), а также в плазме крови, печени, предстательной железе. Он входит в состав более 40 ферментов, которые катализируют гидролиз белков и эфиров. Цинк содержится в карбоангидразе, которая способствует гидратации диоксида углерода и обеспечивает нормальное дыхание. Цинк активирует биосинтез витаминов С и В, положительно влияет на секрецию инсулина – гормона поджелудочной железы.

При недостатке цинка в растениях нарушается белковый и углеводный обмен, а повышенное его содержание в тканях может привести к злокачественному процессу.

Оксид цинка ZnO входит в состав мазей и присыпок при лечении кожных болезней (например, дустундан, микосептин, цинкундан).

Цинк-инсулин, протамин-цинк-инсулин применяют для лечения сахарного диабета.

Сульфат цинка $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,1–0,2 %) используют наружно при конъюнктивитах, воспалениях мочевой системы.

ZnO , $ZnSO_4$ входят в состав цементов, используемых в стоматологии.

Кадмий

Электронное строение: $Cd^0 \dots 5s^2 4d^{10}$.

Во всех соединениях степень окисления только +2: $Cd^{+2} \dots 5s^0 4d^{10}$.

В отличие от цинка кадмий *не проявляет амфотерных свойств*.

Биологическая роль кадмия и его соединений

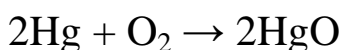
В организме взрослого человека содержится до 50 мг кадмия. Он, в основном, обнаруживается в почках, а также в печени, легких, поджелудочной железе. Кадмий обладает большой токсичностью. Он связывается с ДНК и нарушает её функционирование, так как связывает в организме серу белков. Также он может замещать кальций в костной ткани, что приводит к её разрушению.

Ртуть

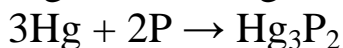
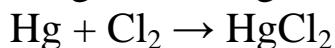
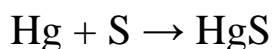
Электронное строение: $Hg^0 \dots 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$; $Hg^{+2} \dots 6s^0 \dots 5d^{10}$.

Ртуть всегда двухвалентна, но степень окисления может быть +1 вследствие наличия ковалентной связи между атомами ртути. При этом образуются кластеры ($-Hg-Hg-$).

Химические свойства

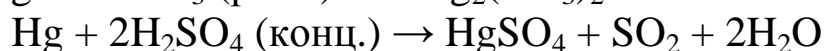
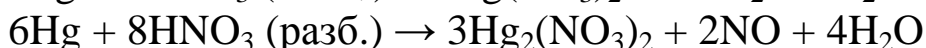


(при 300°C , а при 500° идёт обратная реакция – разложение оксида). Ртуть реагирует с некоторыми неметаллами при нагревании:



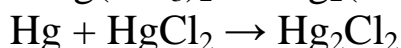
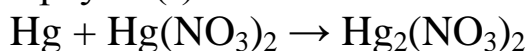
С водородом, азотом, бором, кремнием, углеродом ртуть не взаимодействует.

Реакции с кислотами-окислителями протекают по-разному:



Hg^0 легко образует с металлами амальгамы – сплавы переменного состава (кроме Fe). Чтобы исключить окисление, при хранении ртуть заливают разбавленной HCl. Так как она легко испаряется (пары её токсичны), то при работе со ртутью в лаборатории необходимо соблюдать правила техники безопасности.

Металлическая ртуть взаимодействует с солями ртути (II) с образованием солей ртути (I):



Для многих солей ртути характерно диспропорционирование:



В ОВР соли ртути (I) проявляют окислительно-восстановительную двойственность:



Соединения ртути

Соединения ртути (Hg_2O , HgO , HgCl_2) токсичны.

Hg_2O – оксид ртути (I), закись ртути, черного цвета.

Hg_2Cl_2 – хлорид ртути (I), каломель, белого цвета. Ранее её применяли для лечения желудочных заболеваний.

HgO – оксид ртути (II), желтого цвета.

HgCl_2 – хлорид ртути (II), сулема, крайне токсична, её раствор использовали раньше для дезинфекции больничных помещений.

HgS – сульфид ртути (II), киноварь, природное соединение. Соответствующих оксидам Hg_2O и HgO оснований не существует из-за их неустойчивости:



Соединения $Hg(II)$ более устойчивые, чем соединения ртути (I).

Биологическая роль ртути и её соединений

В организме взрослого человека содержится до 13 мг ртути. Около 70 % ртути находится в жировой и мышечной ткани. Соединения ртути и пары металлической ртути при попадании в организм вызывают отравление. Токсичность ртути связана с агглютинацией (слипанием) эритроцитов и ингибированием ферментов. Она может замещать кальций в костях, что ведёт к разрушению костной ткани.

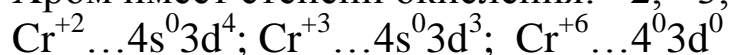
В медицине применяют содержащие ртуть препараты, при лечении глазных и кожных болезней (HgO , Hg_2Cl_2 , $Hg(NH_2)Cl$), а также некоторых желудочных заболеваний. Новурит и промеран являются ртуть-органическими мочегонными средствами. Для дезинфекции и обработки хирургических инструментов используют водный раствор сулемы (1:1000). В качестве дезинфицирующего средства при венерических заболеваниях применяют $Hg(CN)_2$ (водный раствор 1:5000).

Ртуть используют в приборах (термометры, манометры, тонометры), так как металл имеет большое поверхностное натяжение и большой термический коэффициент расширения.

5. d-Элементы побочной подгруппы VI группы (хром и молибден)

Хром. Электронное строение хрома с учётом проскока электрона $Cr^0 \dots 4s^1 3d^5$.

Хром имеет степени окисления: +2, +3, +6:



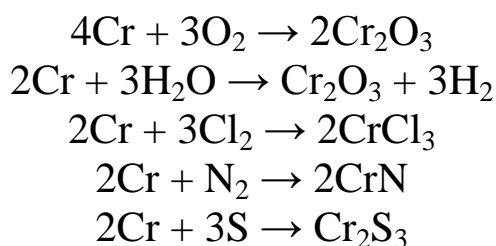
Сверху вниз по подгруппе у элементов (Cr, Mo, W) усиливаются металлические свойства и ослабевают кислотные свойства в высших степенях окисления элементов. В природе в свободном виде не встречаются, так как относятся к активным металлам.

В природе хром входит в состав $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ (хромистый железняк), PbCrO_4 (крокоит).

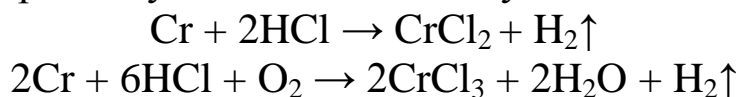
Для всех *d*-элементов характерны: переменная степень окисления, участие в ОВР и в реакциях комплексообразования. Хром на воздухе покрыт оксидной пленкой, которая защищает его от дальнейшего окисления.

Химические свойства

Реакции хрома с простыми веществами протекают при нагревании:

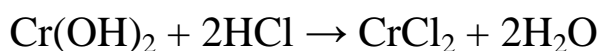


Хром не реагирует с концентрированными растворами кислот-окислителей. С хлороводородной кислотой хром реагирует по-разному в зависимости от условий:

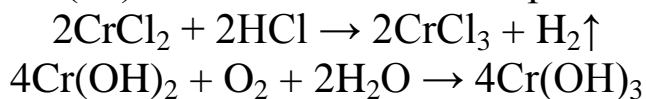


Соединения хрома

Оксид и гидроксид хрома (II) CrO , $\text{Cr}(\text{OH})_2$ имеют основные свойства:



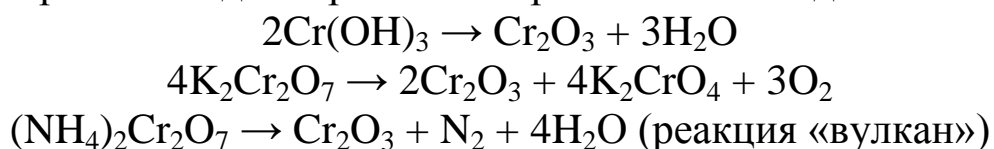
Соединения хрома (II) – сильные восстановители; переходят в соединения хрома (III) под действием кислорода воздуха.



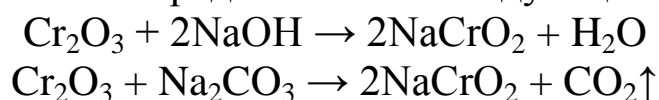
Оксид и гидроксид хрома (III) Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ амфотерны.

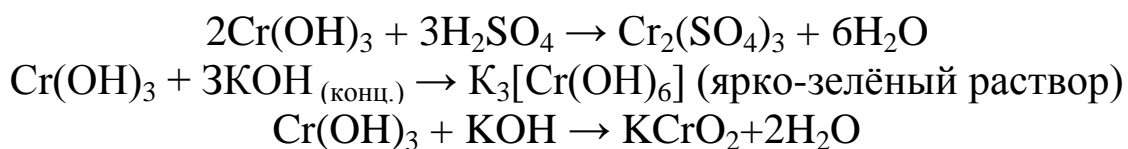
Cr_2O_3 – зелёный, нерастворимый в воде порошок (краска «зелёный крон»).

При нагревании идёт термическое разложение соединений:



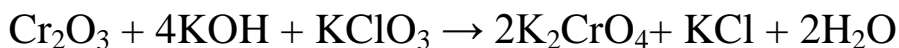
Амфотерные свойства представлены в следующих реакциях:



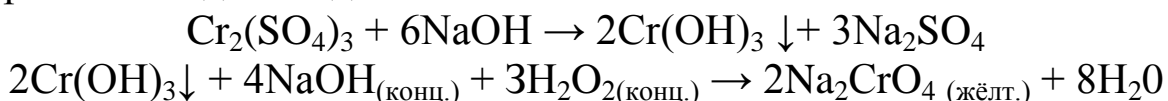


Соединения хрома (VI) проявляют кислотные свойства и являются окислителями.

Их получают сплавлением оксида хрома (III) со смесью щёлочи и окислителя:



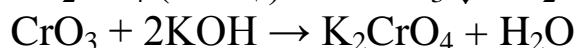
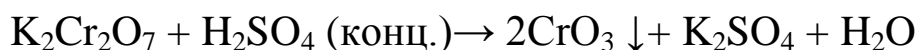
В растворе окисление соли хрома (III) до хромат-иона может протекать в две стадии:



Или в одну стадию:



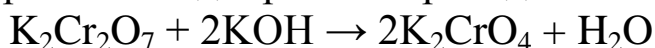
Оксид хрома (VI) CrO_3 — ярко-красные кристаллы, растворимые в воде.



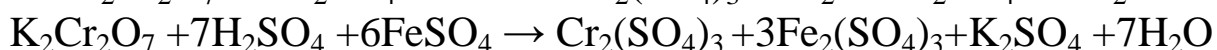
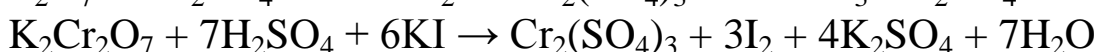
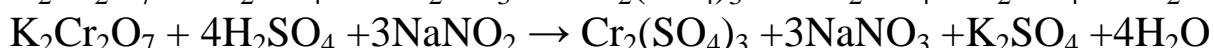
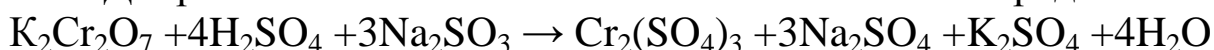
В кислой среде жёлтый хромат-ион CrO_4^{2-} переходит в оранжевый дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



В щелочной среде эта реакция протекает в обратном направлении: оранжевый дихромат переходит в жёлтый хромат:

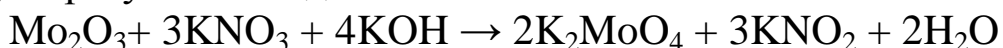


Дихромат калия – сильный окислитель в кислой среде:



Молибден. Химические свойства молибдена и хрома во многом похожи. Молибден проявляет степени окисления: +2, +3, +4, +6, но наиболее устойчивы соединения со С.О. +4 и +6 (элемент окисляется кислородом при нагревании до MoO_3).

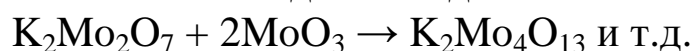
В отличие от хрома, молибден не взаимодействует с разбавленными HCl и H_2SO_4 ; растворяется в кислотах-окислителях: HNO_3 и H_2SO_4 (конц.), не амфотерен. Аналогично хрому образует молибдаты:



А в кислой среде получают полимолибдаты – соли полимолибденовых кислот (аналогично хрому):



димолибдат



тетрамолибдат

Биологическая роль хрома и молибдена

Хром является необходимым микроэлементом для животных и растительных организмов. В организме взрослого человека содержится примерно 6 мг хрома, он входит в состав ферментов (трипсин участвует в метаболизме глюкозы, активирует гормон инсулин). При диабете в дрожжевой напиток добавляют CrCl_3 для улучшения усвоения глюкозы.

Суточная потребность до 200 мкг.

Металлический хром нетоксичен, но соединения хрома (III) и хрома (VI) токсичны, они могут вызывать дерматит, а 0,3 г дихромата калия являются смертельной дозой. Соединения хрома (VI) применяют в качестве фунгицидов, а оксид хрома (VI) используют в медицине как прижигающее средство. CrO_3 применяется для определения степени опьянения (он восстанавливается до Cr_2O_3 с изменением окраски).

Сплавы на основе Cr, Co, Ni применяются в стоматологии.

Изделия из нержавеющей стали («нержавейка») содержат 18% Cr и 8% Ni. Их применяют для изготовления хирургических инструментов. При 37°C хром резко меняет свои физические свойства (уменьшается упругость, внутренние силы трения) и это имеет значение при изготовлении протезов с памятью формы).

Некоторые соединения обладают противоопухолевой активностью. Cr^{51} – радиоактивная «метка» в гематологии.

Молибден – один из 10 металлов металлов жизни, входящих в состав ферментов: нитрогеназы, фиксирующей азот в организме, альдегидоксидазы. Молибдена в организме содержится около 9 мг, из них 5 мг – в костях, 2 мг – в печени. Суточная потребность 0,2–0,3 мг/сутки. Избыток молибдена в пище приводит к вытеснению меди из печени, а фосфора из костей, что приводит к развитию подагры. Токсическое действие Mo можно уменьшить добавлением солей, содержащих ионы Cu^{2+} и SO_4^{2-} .

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Дайте общую характеристику d-элементов побочных подгрупп I, II и VI групп.
2. Охарактеризуйте физические и химические свойства меди.
3. Перечислите степени окисления меди. Приведите примеры соединений с соответствующими степенями окисления.
4. Приведите качественную реакцию на ион Cu^{2+} .
5. В чём заключается биологическая роль меди?
6. Перечислите наиболее характерные степени окисления серебра и золота. Приведите примеры соединений с соответствующими степенями окисления.
7. Каковы химические свойства серебра и золота и их соединений?
8. Какова биологическая роль серебра и золота? Приведите примеры лекарственных препаратов.
9. Укажите возможные степени окисления элементов подгруппы цинка. Охарактеризуйте свойства соответствующих соединений.
10. В чём заключается биологическая роль цинка, кадмия и ртути? Как проявляется их токсичность?
11. Перечислите степени окисления хрома. Приведите примеры соединений с соответствующими степенями окисления.
12. Каковы химические свойства хрома? Как изменяются кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений хрома с ростом степени окисления?
13. Приведите примеры соединений хрома (VI). Как осуществить переход хроматов в дихроматы и наоборот?
14. В чём заключается биологическая роль хрома и молибдена?

ЛЕКЦИЯ 15

ТЕМА: *d*-ЭЛЕМЕНТЫ ПОБОЧНЫХ ПОДГРУПП VII и VIII ГРУПП

ПЛАН:

1. Введение. Общая характеристика *d*-элементов VII и VIII групп.
2. Марганец и его соединения. Их свойства и биологическая роль.
3. Железо и его соединения. Их свойства и биологическая роль.
4. Кобальт и никель. Их соединения, свойства и биологическая роль.

1. Введение. Общая характеристика *d*-элементов VII и VIII групп

К *d*-элементам побочной подгруппы VII группы относятся Mn, Tc, Re. Сверху вниз по группе усиливаются их металлические свойства и кислотные свойства высших оксидов. Электронная конфигурация их валентного состояния: $\dots ns^2(n-1)d^5$.

В природе марганца в свободном виде нет, он содержится в пиролюзите в виде MnO_2 (до 15 %), гаусманите Mn_3O_4 и других минералах. Применяется MnO_2 как осветлитель стекла. На дне Тихого океана его достаточно много – до 25 % в так называемых конкрециях.

В природе Tc не существует, Re – рассеянный элемент.

К *d*-элементам побочной подгруппы VIII группы относят подгруппу железа (триаду): железо, кобальт и никель, вследствие сходства их свойств.

В природе эти элементы содержатся в рудах в виде оксидов, сульфидов, арсенидов: $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ – гаусманит; $FeO \cdot Fe_2O_3$ – магнитный железняк; FeS_2 – пирит; $CoAsS$; $CoAs_2$; $CoAs$ – кольбатовый блеск; $CuNiS$ – купферникель.

Co и Ni – очень рассеянные элементы, их открыли только в 18 веке. Кроме рудного железа есть метеоритное железо. Природное железо обнаружено также у берегов Гренландии. Железо на поверхность Земли прорывается из ядра Земли,

которое состоит в основном из железа, а также с примесью никеля и кобальта.

2. Марганец и его соединения.

Их свойства и биологическая роль

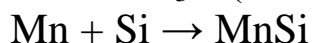
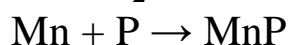
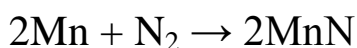
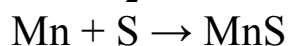
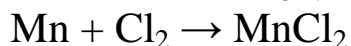
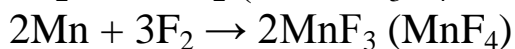
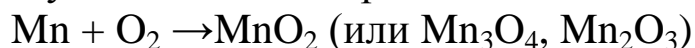
Электронное строение марганца: $\text{Mn} \dots 4s^2 3d^5$.

Степени окисления: +2, +3, +4, +6, +7.

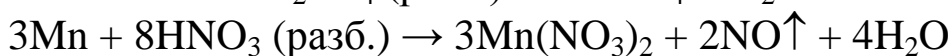
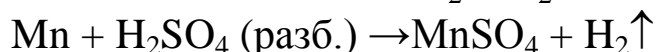
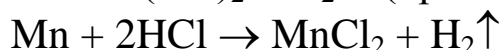
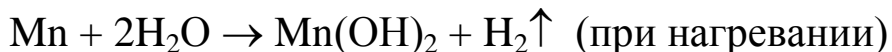
Марганец – тяжёлый, серебристо-белый металл, плотность 7,44 г/см³; $t^{\circ}\text{пл.} = 1245^{\circ}\text{C}$. Это активный металл, в ряду напряжений стоит левее водорода, на воздухе покрыт оксидной пленкой, которая его защищает.

Химические свойства

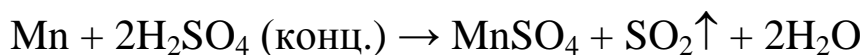
1. Взаимодействует со многими простыми веществами:



2. Реакции со сложными веществами:



Концентрированная азотная и серная кислоты пассивируют марганец. Марганец растворяется в них лишь при нагревании:



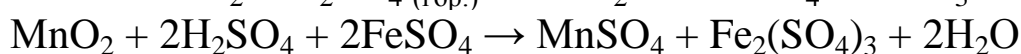
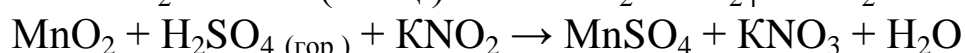
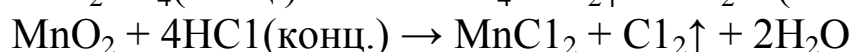
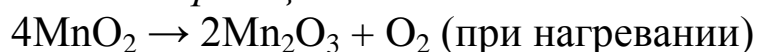
Соединения марганца

Так как у марганца имеются различные степени окисления, он способен образовывать оксиды, гидроксиды, кислоты и различные соли. С ростом степени окисления ослабевают

основные и восстановительные, а усиливаются кислотные и окислительные свойства.

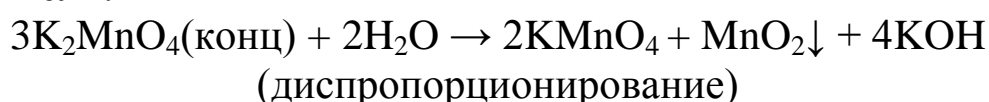
НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА						
+2		+3	+4		+6	+7
Основной характер		Амфотерные свойства (преобладают кислотные)		Кислотный характер		
MnO Mn(OH) ₂ – неустойчивый MnSO ₄ – бесцветный раствор	Mn ₂ O ₃ Mn(OH) ₃ MnOOH ↑ HMnO ₂ слабые амфотерные свойства (преобладают основные)	MnO ₂ – бурый осадок Mn(OH) ₄ Mn(SO ₄) ₂	MnO(OH) ₂ ↓ H ₂ MnO ₃ ↓ K ₄ MnO ₄ ↓ K ₂ MnO ₃ манганиты	MnO ₃ H ₂ MnO ₄ K ₂ MnO ₄ манганаты (зеленый раствор)	Mn ₂ O ₇ HMnO ₄ KMnO ₄ перманганаты (малиново- фиолетовый раствор)	
Mn ²⁺ – восстановитель		MnO ₂ – redox-амфотерен		MnO ₄ ²⁻ и MnO ₄ ⁻ – окислители		

Свойства диоксида марганца:

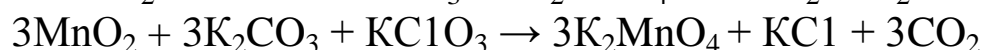
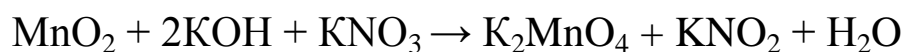


Свойства и получение манганатов и перманганатов.

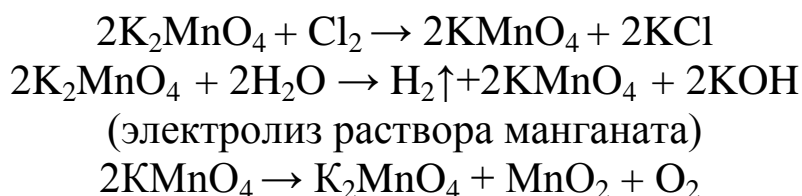
Манганаты и перманганаты участвуют в ОВР как активные окислители:



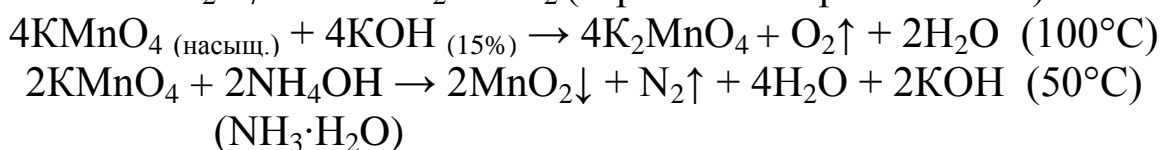
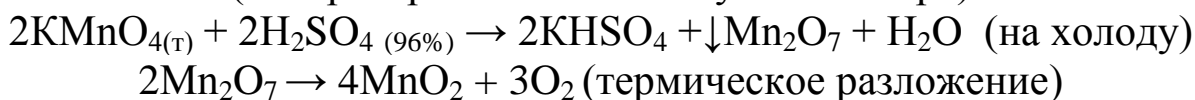
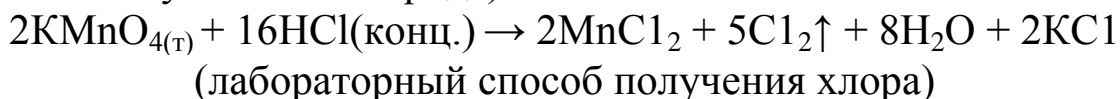
Получение манганата из диоксида сплавлением:



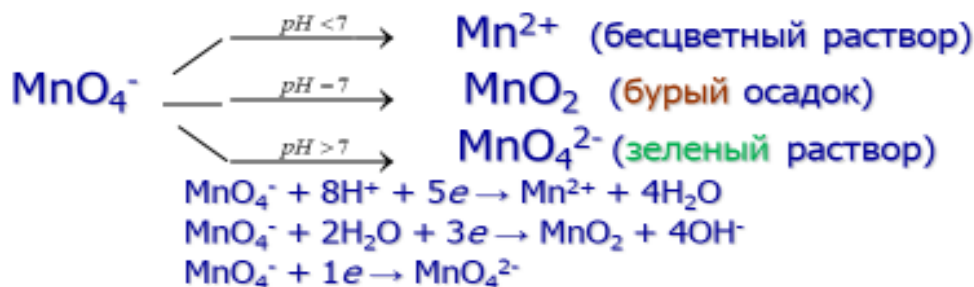
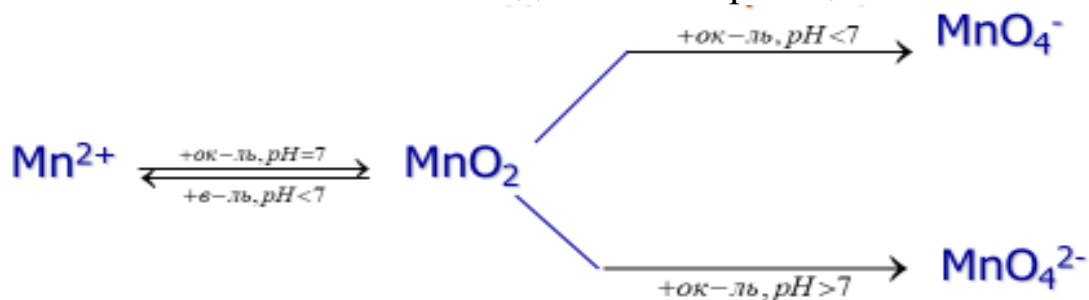
Получение перманганата из манганата:



(термическое разложение калий перманганата – лабораторный способ получения кислорода)

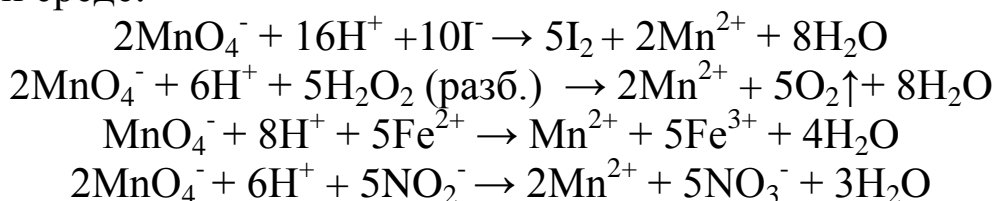


Ниже схематично приведены окислительно-восстановительные свойства соединений марганца.



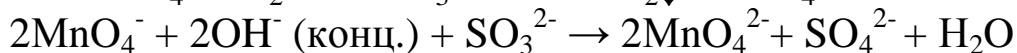
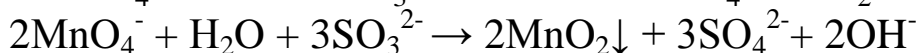
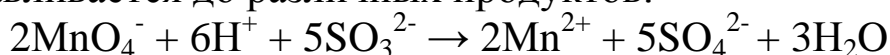
Перманганат-ион как окислитель применяется на практике, в основном, в кислой среде, так как в данном случае его ОВП имеет наибольшее значение ($E^0 \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1,51\text{В}$).

Примеры реакций восстановления перманганат-иона в кислой среде:



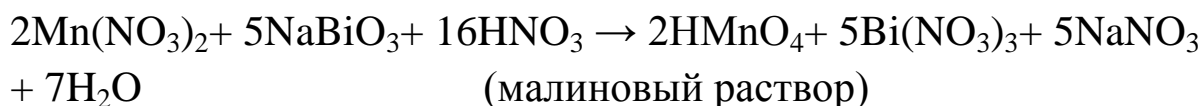


Калий перманганат с восстановителями в разных средах восстанавливается до различных продуктов:

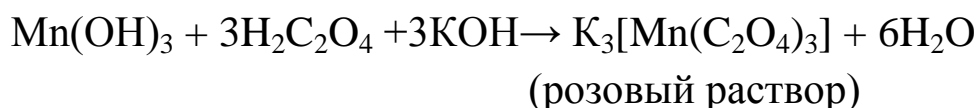
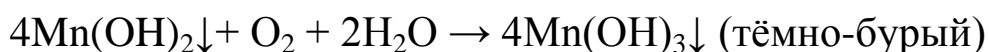


Реакции обнаружения Mn^{2+} :

1) в кислой среде:



2) в щелочной среде:



Биологическая роль марганца и его соединений

Марганец – элемент жизни, содержится в ферментах, входит в состав гипофиза, костей, тканей, нужен для эритропоэза, способствует образованию гемоглобина, влияет на процессы размножения и клеточного деления; участвует в основных нейрохимических процессах в центральной нервной системе; участвует в регуляции жирового и углеводного обмена, обмене витаминов С, Е, холина и витаминов группы В; нормализует содержание сахара в крови, является важным компонентом при образовании тироксина – главного гормона щитовидной железы, оказывает влияние на процессы кроветворения и иммунную защиту организма.

Недостаток марганца приводит к анемии и нарушению костеобразования, а его избыток – к рахиту. Mn содержится в клетках, богатых меланином, его много в митохондриях.

В организме примерно 20 мг Mn, он накапливается в печени и почках. Суточная потребность взрослого человека составляет 3–5 мг Mn.

Марганец содержится в свёкле, помидорах, горохе, картофеле.

$MnSO_4$ и глюконат марганца используют при лечении анемий. Раствор $MnSO_4$ внутривенно вводится как противоядие от укуса каракурта.

Наркотик морфин под действием калий перманганата переходит в оксиморфин.

Калий перманганат применяют в медицине наружно в виде водных растворов различных концентраций (0,1–5 %) как антисептическое средство, а также слабо-розовый его раствор (0,02–0,1 %) для промывания желудка при отравлениях.

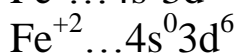
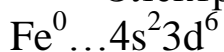
Сплавы Mn, Cu, Ni обладают памятью формы, то есть при $106^{\circ}C$ они «вспоминают» первоначальную форму.

3. Железо и его соединения.

Их свойства и биологическая роль

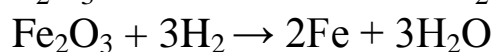
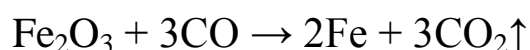
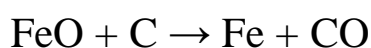
Для железа характерны степени окисления +2 и +3, хотя у него получены соединения со степенью окисления +6 и даже, по последним данным, +8.

Электронные конфигурации валентных уровней:



Fe – активный металл. В южных широтах железо особенно подвержено коррозии (ржавлению).

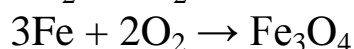
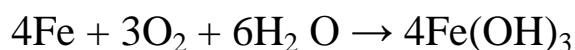
Получение железа



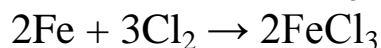
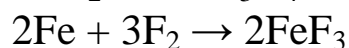
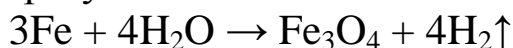
Все реакции протекают при высокой температуре.

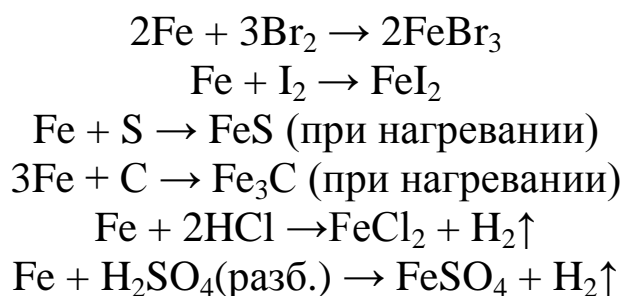
Химические свойства железа и его соединений

С кислородом во влажном воздухе образуется $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ или гидроксид:



(при нагревании образуется железная окалина, смесь $FeO \cdot Fe_2O_3$)



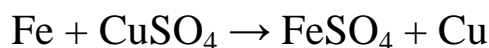


В концентрированных кислотах-окислителях железо растворяется только при нагревании:



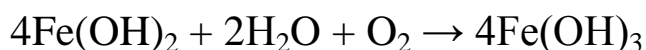
На холоду концентрированные азотная и серная кислоты пассивируют железо.

Железо восстанавливает малоактивные металлы из растворов их солей:

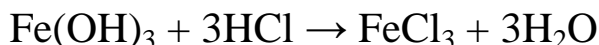


Наиболее важные соединения железа		
+2	+3	+6
FeO – основные свойства Fe(OH) ₂ – неустойчивый FeSO ₄	Fe ₂ O ₃ – в основном основные свойства, слабые амфотерные свойства проявляются при сплавлении Fe(OH) ₃ FeCl ₃ KFeO ₂ – феррит, трудно получить	FeO ₃ , H ₂ FeO ₄ – кислотные свойства K ₂ FeO ₄ BaFeO ₄ } ферраты, неустойчивые
Fe ²⁺ – восстановители	Fe ³⁺ – редок-амфолиты, с преобладающими окислительными свойствами	FeO ₄ ²⁻ – окислители
Соли Fe ²⁺ – желто-зеленые Соль Мора : (NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	Соли Fe ³⁺ – желто-оранжевые Железо-аммонийные квасцы (ЖАК): KFe(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	

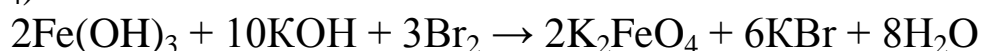
Гидроксид железа (II) Fe(OH)₂ проявляет типичные основные свойства, легко окисляется кислородом воздуха до бурого осадка Fe(OH)₃:



Гидроксид железа (III) Fe(OH)₃ – очень слабое основание (намного слабее, чем Fe(OH)₂). Проявляет заметные кислотные свойства. Таким образом, Fe(OH)₃ имеет слабый амфотерный характер:



В щелочном растворе Fe(OH)₃ может быть окислен до ферратов (солей не выделенной в свободном состоянии железной кислоты H₂FeO₄):



Железо (II) проявляет восстановительные свойства:



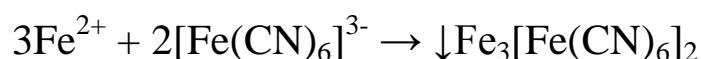
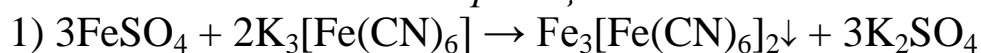
Железо (III) проявляет в большей степени окислительные свойства:



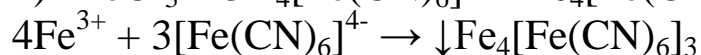
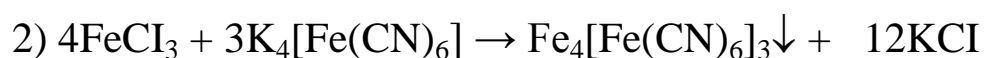
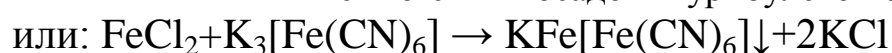
При взаимодействии с сильными окислителями при высокой температуре железо (III) может проявлять восстановительные свойства:



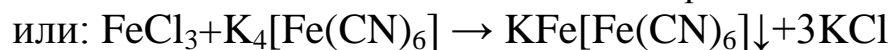
Качественные реакции катионов Fe²⁺ и Fe³⁺:



темно-синий осадок «турнбулевой сини»



темно-синий осадок «берлинской лазури»



красная окраска раствора

Биологическая роль железа и его соединений

Железо – это микроэлемент, жизненно необходимый организму:

- участвует в процессах кроветворения и внутриклеточного обмена;
- необходимо для образования гемоглобина и миоглобина;
- обеспечивает транспортировку кислорода в организме;
- нормализует работу щитовидной железы;
- влияет на метаболизм витаминов группы В;
- входит в состав некоторых ферментов (в том числе рибонуклеотид-редуктаз, которые участвуют в синтезе ДНК);
- необходимо для процессов роста организма;
- регулирует иммунитет (обеспечивает активность интерферона и клеток-киллеров);
- оказывает детоксикационное действие (входит в состав печени и принимает участие в обезвреживании токсинов);
- является компонентом многих окислительных ферментов;
- предупреждает развитие анемии;
- улучшает состояние кожи, ногтей, волос.

Железо входит в состав гемоглобина (до 70 % в виде Fe^{+2}); содержится в миоглобине – до 10 %, в ферритине до 20–25 % в виде Fe^{3+} , а также входит в состав каталазы, пероксидазы, цитохромоксидазы – до 1 %. Организм взрослого человека содержит 4–5 г Fe. Суточная потребность – 10–30 мг. Железо присутствует в хлебе, гречке, капусте, в овощах, в сушеном черносливе, в мясе, говяжьей печени, яйцах, в NaCl как примесь (10 мг Fe на 100 г соли).

Еще в древности железо применяли для лечения анемии. Авиценна предлагал рецепт «стального вина» (железные опилки растворяли в виноградном вине и употребляли при малокровии). В настоящее время для лечения анемий используют железо восстановленное, его лактат и глицерофосфат, ферроцерон, ферковен, гемостимулин и др.

Изотопы железа (^{52}Fe , ^{55}Fe , ^{59}Fe) применяют в радиоизотопной диагностике для изучения обмена и всасывания железа в организме.

В избытке железо токсично, оно может образовывать камни в желчном пузыре и почках.

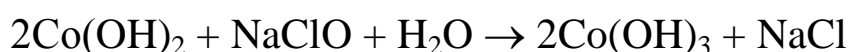
4. Кобальт и никель.

Их соединения, свойства и биологическая роль

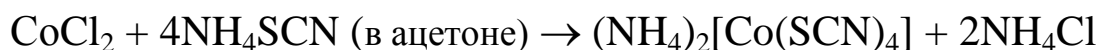
Электронные конфигурации валентных уровней кобальта: $\text{Co}^0 \dots 4s^2 3d^7$; $\text{Co}^{+2} \dots 4s^0 3d^7$; $\text{Co}^{+3} \dots 4s^0 3d^6$.

Кобальт по физическим и химическим свойствам похож на железо, но менее активен. В соединениях проявляет степени окисления +2, +3.

Соединения кобальта (II): CoO , Co(OH)_2 ; средние соли весьма устойчивы, как правило, розового цвета. Под действием сильных окислителей происходит переход $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$:



Реакция обнаружения Co^{2+} :



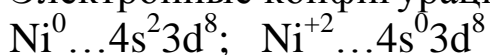
розовый

сине-зелёный

Соединения кобальта (III): Co_2O_3 , Co(OH)_3 ; средние соли малохарактерны, но известны комплексные соли, например, $[\text{Co(NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}_3[\text{Co(NO}_2)_6]$.

Co^{3+} сильный окислитель, в водном растворе окисляет кислород воды: $4\text{CoCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CoCl}_2 + 4\text{HCl} + \text{O}_2$

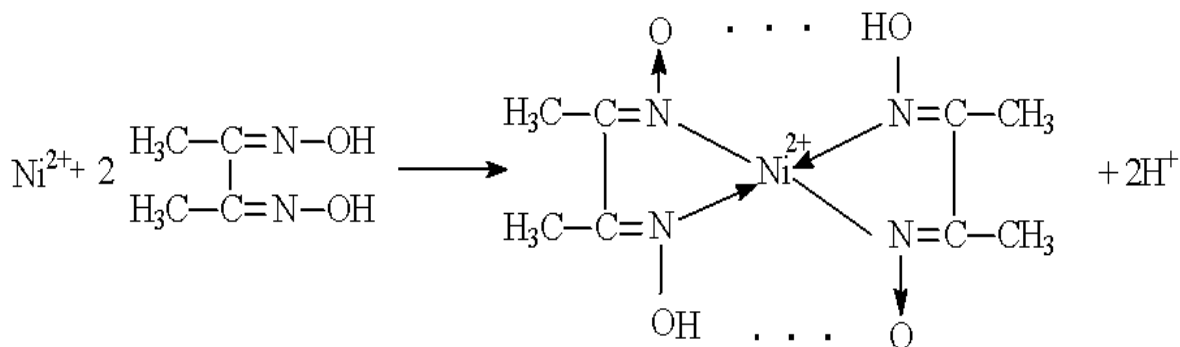
Электронные конфигурации валентных уровней никеля:



Никель по физическим и химическим свойствам похож на железо. В соединениях проявляет степени окисления +2, +3. Степень окисления +3 для никеля ещё менее характерна, чем для кобальта.

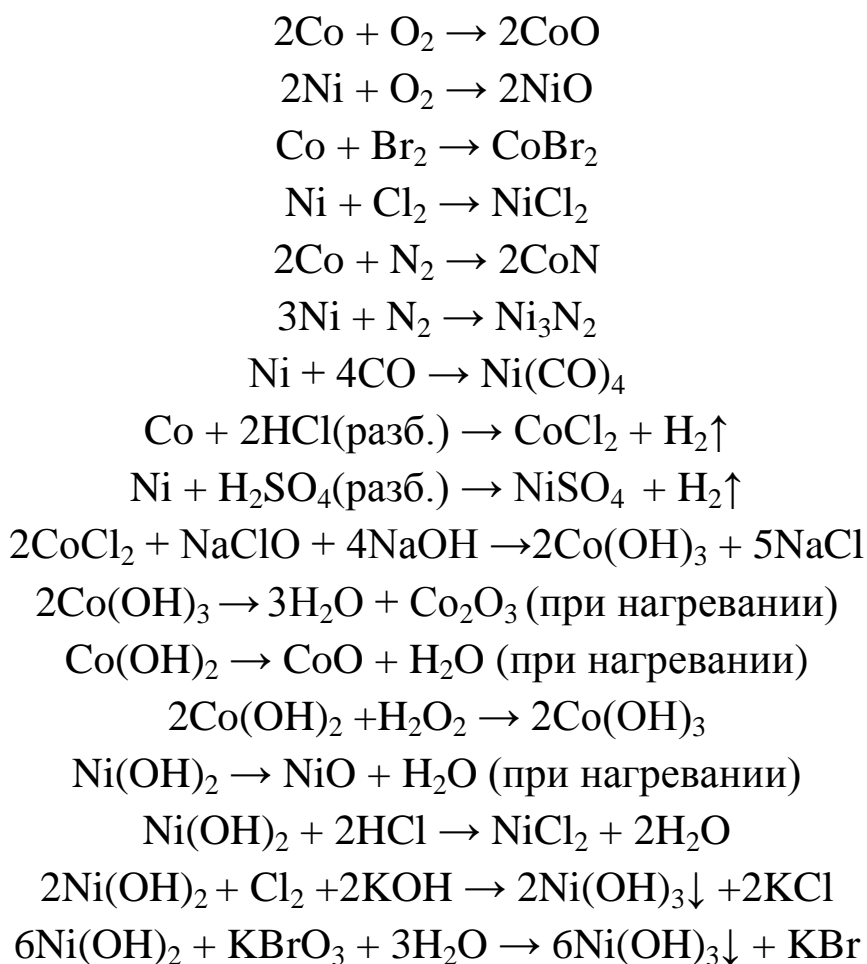
Соединения никеля (II): NiO , Ni(OH)_2 ; средние соли зелёного цвета, комплексные соли с к.ч. = 4, 6: $\text{K}_2[\text{Ni(CN)}_4]$; $[\text{Ni(NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.

Реакция обнаружения Ni^{2+} с диметилглиоксимом в аммиачной среде (реактив Чугаева) с получением ало-красного осадка – диметилглиоксимата никеля:



Это соединение входит в состав губной помады. Подсчитано, что за свою жизнь, примерно с 16 до 70 лет, женщина «съедает» до 2,5 кг губной помады.

Кобальт и никель вступают в реакции как с простыми, так и со сложными веществами:



Кристаллогидраты кобальта имеют разную окраску:

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – розовый,

$\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – сине-фиолетовый.

Сухой CoCl_2 – синий, что иногда используют для приблизительного определения влажности воздуха (гигроскоп).

Биологическая роль кобальта и никеля и их соединений

Кобальт – это важнейший микроэлемент, в организме человека содержится примерно 1–1,5 мг кобальта.

Кобальт вместе с железом участвует в кроветворении. Находится в костях, в мышцах. Входит в состав витамина В₁₂ (цианокобаламин С₆₃Н₈₈О₁₄Н₁₄СоР), который вырабатывается микрофлорой кишечника.

Англичанка Дороти Ходжкин выделила витамин В₁₂ из сырой говяжьей печени, за что получила в 1964 году Нобелевскую премию. У людей недостаток Со приводит к злокачественной анемии – лейкозу. Витамин В₁₂ в виде инъекций применяют для лечения анемий. Добавление солей Со в корм для рыб повышает массу рыбы.

В медицине применяют лекарственные препараты, содержащие кобальт: коамид, ферковен и др. Радиоактивный изотоп кобальта Со⁹⁰ применяют для лечения злокачественных образований («кобальтовая пушка»). Изотоп Со⁶⁰ используют для лучевой терапии опухолей и в радиодиагностике.

В организме человека около 5–10 мг никеля. Он содержится, в основном, в печени, почках, поджелудочной железе, гипофизе и влияет на углеводный обмен. Соли Ni ускоряют регенерацию белков плазмы крови, участвуют в кроветворении. У инфекционных больных никель нормализует содержание гемоглобина. Соединения никеля обладают высокой токсичностью.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Дайте общую характеристику *d*-элементов побочных подгрупп VII и VIII групп.
2. Охарактеризуйте физические и химические свойства марганца.
3. Перечислите степени окисления марганца. Приведите примеры соединений с соответствующими степенями окисления.
4. Как изменяются кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений марганца с ростом степени окисления?
5. Приведите способы получения калий перманганата.

6. Как проявляет себя KMnO_4 как окислитель в разных средах?
7. В чём заключается биологическая роль марганца? Приведите примеры лекарственных препаратов.
8. Перечислите наиболее характерные степени окисления железа. Приведите примеры соединений с соответствующими степенями окисления.
9. Каковы химические свойства железа? Как изменяются кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений железа с ростом степени окисления?
10. Приведите качественные реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .
11. Какова биологическая роль железа? Приведите примеры лекарственных препаратов.
12. Приведите возможные валентные состояния кобальта и никеля. В чём отличие свойств соединений кобальта и никеля от соединений железа?
13. Как обнаруживают ионы кобальта и никеля в растворах?
14. В чём заключается биологическая роль кобальта и никеля?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная:

1. Слесарев, В. И. Химия. Основы химии живого : учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным направлениям и специальностям / В. И. Слесарев. – 6-е изд., испр. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2015. – 784 с. – ISBN 978-5-93808-253-3. – Текст : непосредственный.
2. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учебник для вузов. В 2-х книгах. Книга 1 / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд ; ред. Ю. А. Ершов. – 10-е изд., испр. и доп. – Москва : Юрайт, 2020. – 215 с. – ISBN 978-5-9916-8659-4. – Текст : электронный // ЭБС "Юрайт" : [сайт]. – URL: <http://ezproxy.ssmu.ru:2048/login?url=https://www.urait.ru/book/obschaya-himiya-biofizicheskaya-himiya-himiya-biogennyh-elementov-v-2-kn-kniga-1-452203> (дата обращения: 01.03.2020). – Режим доступа: по подписке.
3. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учебник для вузов. В 2-х книгах. Книга 2 / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд ; ред. Ю. А. Ершов. – 10-е изд., испр. и доп. – Москва : Юрайт, 2020. – 360 с. – ISBN 978-5-9916-8660-0. – Текст : электронный // ЭБС "Юрайт" : [сайт]. – URL: <http://ezproxy.ssmu.ru:2048/login?url=https://www.urait.ru/book/obschaya-himiya-biofizicheskaya-himiya-himiya-biogennyh-elementov-v-2-kn-kniga-2-452204/> (дата обращения: 01.03.2020). – Режим доступа: по подписке.

Дополнительная:

1. Зейле, Л. А. Химия : учебное пособие. В 2 частях. Часть 1 : Общая химия / Л. А. Зейле, Н. И. Белоусова, Т. А. Шевцова. – 3-е изд., испр. и доп. – Томск : Сибирский государственный медицинский университет, 2018. – 112 с. – Текст : электронный // ЭБС "Электронная библиотека СибГМУ" : [сайт]. – URL: http://irbis64.medlib.tomsk.ru/cgi-bin/irbis64r_14/cgiirbis_64.exe?LNG=&C21COM=2&I21DBN=BOOK&P21DBN=BOOK&Z21ID=108117913A1AA19C82191114E132&Image_file_ИринаСергеевна=ft1586.pdf&IMAGE_FILE_DOWNLOAD=1 (дата обращения: 10.03.2020). – Режим доступа: для зарегистрированных пользователей.
2. Зейле, Л. А. Химия : учебное пособие. В 2 частях. Часть 2 : Неорганическая и аналитическая химия / Л. А. Зейле, Н. И.

Белоусова, Т. А. Шевцова. – 2-е изд., испр. и доп. – Томск : Сибирский государственный медицинский университет, 2019. – 110 с. – Текст : электронный // ЭБС "Электронная библиотека СибГМУ" : [сайт]. – URL: http://irbis64.medlib.tomsk.ru/cgi-bin/irbis64r_14/cgiirbis_64.exe?LNG=&C21COM=2&I21DBN=BOOK&P21DBN=BOOK&Z21ID=108117913A1AA19C82191114E132&Image_file_ИринаСергеевна=ft1586.pdf&IMAGE_FILE_DOWNLOAD=1

(дата обращения: 10.03.2020). – Режим доступа: для зарегистрированных пользователей.

3. Глинка, Н. Л. Общая химия : учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным направлениям : в 2 томах. Т. 1 / Н. Л. Глинка ; ред.: В. А. Попков, А. В. Бабков ; Московский медицинский университет им. И. М. Сеченова . – 20-е изд., перераб. и доп. – М. : Юрайт, 2020. – 357 с. – ISBN 978-5-9916-9354-7 – Текст : электронный. – Режим доступа: по подписке.

4. Глинка, Н. Л. Общая химия : учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным направлениям : в 2 томах. Т.2 / Н. Л. Глинка ; ред.: В. А. Попков, А. В. Бабков ; Московский медицинский университет им. И. М. Сеченова . – 20-е изд., перераб. и доп. – М. : Юрайт, – 2020. – 383 с. – ISSN 978-5-9916-9354-7 – Текст : электронный. – Режим доступа: по подписке.

5. Зейле, Л. А. Химия : учебное пособие к практическим занятиям для студентов 1 курса медико-биологического факультета медицинских вузов, обучающихся по специальностям: медицинская биохимия, медицинская биофизика, медицинская кибернетика : в 2 частях. Ч. 1 : Общая химия / Л. А. Зейле, Н. И. Белоусова, Т. А. Шевцова ; Сибирский медицинский университет (Томск). – 3-е изд., испр. и доп. – Томск : Издательство СибГМУ, 2018 – 112 с. – Текст : непосредственный.

6. Зейле, Л. А. Химия : учебное пособие к практическим занятиям для студентов 1 курса медико-биологического факультета медицинских вузов, обучающихся по специальностям: медицинская биохимия, медицинская биофизика, медицинская кибернетика : в 2 частях. Ч. 2 : Неорганическая и аналитическая химия / Л. А. Зейле, Н. И. Белоусова, Т. А. Шевцова ; Сибирский медицинский университет (Томск). – 2-е изд., испр. и доп. – Томск : Издательство СибГМУ, 2019 – 110 с. – Текст : непосредственный.

Учебное издание

**Зейле Любовь Андреевна
Белоусова Надежда Ивановна
Шевцова Татьяна Андреевна**

ХИМИЯ

КУРС ЛЕКЦИЙ

учебное пособие
для студентов 1-го курса медико-биологического факультета

Редактор Коломийцев А.Ю.
Технический редактор Забоенкова И.Г.
Обложка Забоенкова И.Г.

Издательство СибГМУ
634050, г. Томск, пр. Ленина, 107
тел. +7 (3822) 901–101, доб. 1760
E-mail: otd.redaktor@ssmu.ru

Подписано в печать 09.11.2022 г.
Формат 60x84 $\frac{1}{16}$. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Гарнитура «Times». Печ. л. 13,6 Авт. л. 6,8
Тираж 100 экз. Заказ № 31

Отпечатано в Издательстве СибГМУ
634050, Томск, ул. Московский тракт, 2
E-mail: lab.poligrafii@ssmu.ru