# Модуль 1 «Общая и неорганическая химия»

## Вещества. Вещества простые и сложные. Физические и химические явления. Закон сохранения массы. Физические и химические свойства веществ. Смеси. Атом. Химический элемент. Аллотропия. Химические формулы. Химические уравнения. Закон постоянства состава. Молекула. Ион. Вещества молекулярного и немолекулярного строения. Относительные атомная и молекулярная масса.

**Что такое химия и почему она важна?** Любая форма материи в мире животных, растений и минералов состоят из элементов и их соединений. Известно более сотни химических элементов; далеко не все из них широко распространены. Подавляющее большинство элементов встречается в природе, но некоторые, такие как технеций или кюрий, получены искусственно.

Задача химии – изучить свойства элементов, т.е. узнать, как они взаимодействуют друг с другом, и какие химические превращения претерпевают их соединения.

Живые (биологические) системы состоят в основном из углерода, водорода, азота и кислорода. Правильное понимание биологии, и в частности молекулярной биологии, должно быть основано на детальном знании структур, свойств и реакционной способности биомолекул. Эти фундаментальные знания приобретаются при изучении химии.

Химическая и физическая наука также тесно взаимосвязаны. Например, сверхпроводники – соединения, обладающие ничтожно малым электрическим сопротивлением, проявляется это свойство в основном при очень низких температурах, вследствие этого использование сверхпроводников для широкого применения осложнено, и необходим синтез новых соединений обладающих данным свойством, работающих при обычных температурах. Таким образом, физик работает с данными соединениями и их свойствами, но прогресс в данной области науки возможен только благодаря химическому синтезу и изучению химического состава этих материалов.

Химия играет ключевую роль среди естественных наук. Она дает фундаментальные знания, необходимые для таких наук, как материаловедение, экология, физика, информатика. Вот почему надо изучать химию на первом курсе высших учебных заведений. В любой области науки необходимо понимание основных химических концепций.

Проследить возникновение химии у истоков цивилизации – задача крайне трудная. Согласно исследованиям Бертло и Штрунца химией в древности называли искусство превращать обыкновенные металлы в золото или серебро и их сплавы.

В соответствии с классификацией принятой большей частью историков химии, мы ожжем выделить следующие эпохи развития данной науки:

1. Период предалхимический от начала цивилизации до IV в. нашей эры (характеризуется отсутствием понятий обобщающих практические навыки).
2. Период алхимический от IV в. нашей эры до XVI в. (наличие философского камня, поиски эликсира долголетия и т.д.).
3. Период объединения химии XVI - XVIII вв. (развитие химии газов (Бойль, Лавуазье), медицинской химии (Парацельс)).
4. Период количественных законов химии охватывает первые 60 лет XIX в. (основные законы химии).
5. Современный период длится с 60х годов XIX в. по настоящее время. Это золотой период химии, когда менее чем за сто лет были разработаны периодическая таблица, теория валентности, теория ароматических соединений и стехиометрия, развились и углубились методы исследования строения веществ, огромные успехи достигнуты в синтетической химии.

Химия как наука родилась в 1660х годах 17 века начиная с работ Роберта Бойля. На химию Бойль имел совершенно особый взгляд; он считал ее наукой способной добиться самостоятельности и от алхимии, занимающейся извлечением и изучением металлов, и от медицины, использовавшей химию как метод получения лекарств. «Я смотрю на химию … не как врач, не как алхимик, а как должен смотреть философ…».

Концепцию химии как науки можно отразить в следующей схеме:

Предалхимический период

Алхимический период

1660

Учение о составе

Учение о структуре

Учение о химическом процессе

Эволюционная химия

**ИЮПАК.** Поскольку химия как наука постоянно развивается, совершенно необходимы определенные правила для структурирования материала по единому образцу. ИЮПАК – это Международный союз теоретической и прикладной химии. Данная организация занимается созданием единой номенклатуры химических соединений, решением организационных вопросов определением названий элементов и т.д. и т.п. Мы по мере изучения материала постоянно будем сталкиваться с рекомендациями ИЮПАК и выполнять их. Введем с вами первоначальные понятия. Без которых мы не можем начинать изучение химии.

*Материя* – это весь окружающий нас мир, все бесконечное множество су­ществующих в мире объектов и систем, форм движения, отноше­ний и взаимодействий. *Движение -* это свойство и способ существования материи. Движение происходит в *пространстве* и *времени,* которые являются всеобщими формами существова­ния материи. Пространство и время не существуют вне материи независимо от нее.

Человек может изучать только движущуюся материю, так как только движу­щаяся материя дает сигналы и информацию о своих свойствах. Это позволяет описывать материю и движение при помощи пространствен­ных и временных характеристик.

**Пространственные характеристики** вещества: положение тел относительно друг друга, их размеры, тип симметрии, межъядер­ные расстояния, углы между связями и т. п.

**Временные характеристики**: длитель­ность процессов, продолжительность между моментами совершения событий, ритмичность процессов, период полупревращения, константа скорости и т. п.

Любой материальный объект обладает *пространственно-временными свойствами.* Можно выделить следующие общие харак­теристики известных в настоящее время элементарных частиц: масса, заряд, спин, время жизни.

*Масса - одна* из основных характеристик материи. *Те виды материи, дискретные частицы которых имеют конечную массу покоя, называются веществом.* Веществом явля­ются такие элементарные частицы, как протон, нейтрон, элек­трон и др.

Таблица 1.

Свойства субатомных частиц.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Свойства | протон | электрон | нейтрон |
| Заряд, Кл | +1,602⋅10-19 | -1,602⋅10-19 | 0 |
| Относительный заряд | 1 | -1 | 0 |
| Масса покоя, кг | 1,673⋅10-27 | 9,109⋅10-31 | 1,675⋅10-27 |
| Относительная масса | 1837 | 1 | 1839 |

*Те виды материи, дискретные частицы которых не имеют массы покоя, называются полями.* Таковы электромагнитное и гравитационное поля. Квант электромагнитного поля называ­ется *фотоном.* Масса покоя фотона равна нулю, а скорость равна скорости света, и невозможно найти систему отсчета, в которой фотон покоится. Поле и вещество находятся в неразрывной связи друг с дру­гом. Так, частицы вещества связаны между собой при помощи поля, будь то ядерное поле, связывающее протоны и нейтроны в ядре, электромагнитное поле, притягивающее два магнита, или же поле тяготения.

*Заряд* элементарных частиц определяет их электромагнитное взаимодействие. Имеется два вида электрических зарядов, кото­рые по из взаимному притягиванию или отталкиванию условно считают положительными и отрицательными. Электрону припи­сывают отрицательный заряд, а заряды других частиц определя­ются по их отношению к заряду электрона. Электроны имеют наименьший электрический заряд *е* = - 1,602·10-19 Кл. Заряд протона положителен и численно равен заряду электрона. Эле­ментарная частица и ее античастица имеют заряды противопо­ложных знаков.

*Спин - определяет* собственный момент количества движения элементарной частицы, не связанный с ее перемещением как целого. Спин измеряется в единицах по­стоянной Планка, и равен некоторому характерному для каждого сорта частиц целому или полуцелому числу, называемому *спино­вым квантовым числом,* умноженному на постоянную Планка. Спин фотона равен единице; спины электрона, нейтрона и прото­на равны половине.

Стабильность частицы - ее время жизни (τ) - количественно характеризует ее устойчивость в различных состояниях. Так, все перечисленные, за исключением нейтрона, частицы являются ус­тойчивыми. Среднее время жизни электрона в свободном состоя­нии τ > 5 . 1021 лет, а протона τ > 2 . 1030 лет. Нейтрон устойчив только в составе стабильных атомных ядер. Свободный, находящийся в вакууме нейтрон нестабилен. Среднее время его жизни τ ≈ 16 мин; он распадается на протон, электрон и антинейтрино.

Нейтрино и фотон - устойчивые элементарные частицы. Некото­рые другие частицы живут только около 10-20 с. Соотношением чисел протонов и нейтронов в ядре определя­ется его устойчивость и, в конечном счете распространенность элемента в природе.

Количественно движение измеряется *энергией.* **Закон сохранения и превращения энергии формулируется так: *энергия не творится и не исчезает, любая форма энергии способна превращаться в эквивалентное количество энергии любой другой формы.***

**Закон сохранения материи в применении к химическим про­цессам формулируется так: *масса веществ, вступающих в хими­ческую реакцию, всегда равна массе веществ, образующихся в ре­зультате реакции.***

А. Эйнштейн показал, что между массой тела и его энергией существует взаимосвязь, выражаемая формулой Е=mc2; где Е-энергия; m-масса; с-коэффициент пропорциональ­ности, равный скорости света в вакууме. Это уравнение может быть представлено в виде ∆m = ∆Е/с2, что можно сформулировать так: **каждое тело, изменяющее энер­гию*,* одновременно изменяет в эквивалентном количестве свою массу*.* Если тело теряет (испускает) энергию, то одновременно имеет место эквивалентное уменьшение массы и наоборот.**

Ввиду чрезвычайно большого численного значения с2-квад­рата скорости света - даже крайне малые изменения массы должны привести к огромным изменениям энергии. При сообщении телу энергии в 1 Дж его масса увеличивается на 1,11⋅10-14 г (что не обнаруживается современными измери­тельными приборами). Если же произошло уменьшение массы продуктов реакции на 1 г по сравнению с массой исходных веществ (в ядерных реакциях или в реакциях между элементарны­ми частицами), то выделилось эквивалентное количество энер­гии, равное 9·1013 Дж:

1 г = 9·1013 Дж = 5,62·1023 эВ; 1 Дж = 1,11·10-14 г.

В спектроскопии и в атомной физике принято энергии выражать в электрон­вольтах (эВ). Электрон вольт-единица энергии, равная энергии, которую приоб­ретает частица с зарядом, равным заряду электрона, проходя разность потенци­алов 1 В. 1 эВ = 1,60219 .10- 19 Дж. 1 эВ на 1 моль соответствует 96,48 кДж.

Способность частиц к взаимодействию приводит к образова­нию агрегатов частиц и материальных объектов, которые всегда обладают упорядоченностью и системной организацией. Упоря­доченность любых объектов проявляется во взаимодействии их элементов, что вызывает взаимное изменение исходных тел. Это мы наблюдаем, в частности, при прохождении химических реак­ций. При взаимодействиях образуются системы, в которых связь между составными частями - элементами - более прочна, чем связь элементов системы с окружающей средой или с элементами других систем. Человек может познавать только объекты, об­ладающие системной организацией, и изучать процессы, совер­шающиеся между системами или между элементами систем.

**Строение вещества.**

Свойства вещества, как вида материи, состоящего из дискретных частиц, имеющих массу покоя, определяются типом и коли­чеством объединившихся частиц и описываются периодическим законом: ***свойства химических элементов являются пе­риодической функцией положительного заряда ядра атомов элементов.***Напомним, что *химический элемент-это* вид атомов с положительным одинаковым зарядом ядра. Отсюда вытекает важней­шее положение химии: *свойства элементов определяются заря­дом ядра.* Заряды ядер, в свою очередь, связаны с их строением, так как только определенное сочетание числа протонов и нейтро­нов может приводить к существующим устойчивым ядрам с из­вестной атомной массой. А том представляет собой сложную систему находящихся в дви­жении и взаимодействии элементарных частиц.

Экспериментально установлено, что каждый атом состоит из двух областей, несущих противоположные заряды. Заряд области, где сосредоточена поч­ти вся масса атома, условно принято считать положительным. Эта область названа *ядром* атома. На некотором расстоянии от ядра располагаются области с противоположным зарядом - так называемые электронные ор­битали. Орбитали - это области определенной вероятности на­хождения электрона. Заряд электронов принято считать отрица­тельным. Область положительного заряда атома – ядро - не­смотря на преобладание ее массы очень невелика по размерам. Носителем положительного заряда ядра является *протон.* За исключением ядра атома водорода, ядра состоят не только из протонов. Согласно протонно-нейтронной теории атомных ядер они содержат также и *нейтроны.* Нейтрон и протон­ы - частицы, почти одинаковые по массе, но нейтрон не обладает зарядом. Число протонов в ядре равно заряду ядра, если выражать заряд в единицах заряда электрона. Сумма числа протонов и чис­ла нейтронов равна массовому числу *А,* т. е. массе атома, выра­женной в единицах атомных масс и округленной до целых еди­ниц. **Масса одного атома может быть определена делением мас­сы 1 моль атомов элемента на постоянную Авогадро.** Масса атома чрезвычайно мала. Обычно ее выражают в *атомных еди­ницах массы* (а. е. м.). В качестве атомной единицы массы приня­та 1/12 массы атома изотопа углерода 12С.

Ядра с одинаковым числом протонов Z, но различным числом нейтронов называются *изотопами.* Например, бор состоит из двух изотопов 105В И 115В. Атомная масса бора равна 10,811. Вычислим содержание в боре каждого изотопа, приняв процентное содержание 105В за *а1,* а 115В за *а2* и зная, что *а1+а2=* 100%. Получаем 18,9% 105В и 81,1% 115В.

Протоны и нейтроны в ядре атома связаны между собой ядерными силами; природа этих сил не выяснена, но количествен­но их можно оценить. Энергия разрозненных протонов и нейтро­нов больше их энергии в составе атомного ядра. Образование ядра из этих частиц сопровождается выделением энергии. В соответствии с. соотношением Эйнштейна Е = mс2 масса ядра должна быть меньше суммы масс составляющих его частиц. Эта разность называется ***дефектом массы.***Чем больше дефект массы, т. е. чем больше выделилось энергии при образовании ядра, тем оно устойчивее. Например, ядро атома лития 7Li образовано из четырех нейтронов и трех протонов. Сумма масс частиц равна: 4⋅1,008665+3 ⋅1,007276=7,056488 а. е. м. Масса ядра атома лития равна 7,01601 а. е. м., откуда дефект массы 0,04048 а. е. м.

В расчете на 1 моль ядер атомов лития это соответствует выделению энергии: Е=0,04048 а. е. м. ⋅1,49⋅10-10 Дж ⋅ 6,02⋅1023 =0,36⋅1013 Дж/моль.

Образование атомного ядра из нейтронов и протонов сопро­вождается выделением энергии. По количеству выделившейся энергии можно судить об энергии связи между частицами: чем больше выделяется энергии, тем устойчивее ядра. ***Энергию связи***вычисляют делением величины энергии, определенной по дефекту массы, на массовое число. Энергия связи показывает, какая часть дефекта массы и соот­ветствующей ему выделившейся энергии приходится на одну частицу. Устойчивость атомного ядра связана с соотношением в нем числа нейтронов и протонов. Массовые числа атомов до 42 почти вдвое больше заряда ядра, число нейтронов в них равно числу протонов или меньше его. У более тяжелых элементов число нейтронов преобладает над числом про­тонов. Несмотря на то что нейтрон не имеет заряда, взаимодействие протонов и нейтронов играет ог­ромную роль при образовании устойчивых ядер.

Распростра­ненность атомов в земной коре связана с устойчивостью атом­ных ядер: чем устойчивее ядро, тем больше содержание атомов в земной коре. Сопоставление числа протонов и нейтронов в ядре с содержа­нием атомов в земной коре позволило обнаружить интересные закономерности.

**Оказалось, что в земной коре наи­более распространены изотопы с четным зарядом ядра и четным массовым чис­лом, т. е. содержащие четные числа про­тонов и нейтронов. На втором месте находятся изотопы с нечетным зарядом ядра и нечетным массовым числом, т. е. содержащие четное число нейтронов и не­четное число протонов. На долю осталь­ных атомных ядер приходится около 1 %.**

Чрезвычайно ярко подобная за­кономерность проявляется в семействе лантаноидов. У лантаноидов ясно обнаруживается большая распространенность элементов с четными порядковыми но­мерами. Это свойство ядер объясняется такой моделью ядерных обо­лочек, когда они строятся по аналогии с электронными оболоч­ками или энергетическими электронными уровнями. Согласно этой модели в ядре существуют энергетические уровни протонов и нейтронов, заполняемые парами протонов и нейтронов с анти­параллельными спинами. Поэтому при четном числе протонов и нейтронов ядро более стабильно.

**Исторические модели строения атома.**

1. Модель атома Дальтона (1805): атомы элемента представлялись одинаковы­ми шарообразными частицами; гипотеза без экспериментального обоснования.

2. Модель атома «сливовый пудинг» Томсона (1904): атом как шарообразная частица, заряжен­ная положительным электричеством, в которой равномерно распределены отрицательно заряженные электроны; экспериментальные основания­, электрический заряд частиц (изучение потока электронов, каналовых лучей).

3. Модель атома Резерфорда (1911): атом состоит из положительно заря­женного ядра и отрицательно заряженных электронов, которые вращаются вокруг ядра в оболочке атома; экспериментальные основания - опыты с рассеянием а-частиц в золотой фольге.

4. Модель атома Бора (1913): атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, которые имеют определенную энергию и без потери энергии могут двигаться в оболочке атома только по определенным орбитам; экспериментальные основания - спектры атомов водорода, использование первоначальной квантовой теории.

5. Модель атома Бора-Зоммерфельда (1916): усовершенствование моде­ли атома Бора: движение электронов происходит не по круговым, а по эл­липтическим орбитам; экспериментальные основания - тонкая структура атомных спектров.

6. Квантово-механическая модель атома (1926): описывает состояние ато­ма посредством математических функций; электроны находятся в атомной оболочке в соответствии с уровнем их энергии в местах наибольшей вероят­ности их пребывания - на орбиталях; возникла после исследований Гейзен­берга, Бора, Шрёдингера и др.; экспериментальные основания – волновая природа электрона, дуализм волна-частица.

**КОЛЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЗАКОНЫ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ**

Количественное (по массе или объему) изучение многих реак­ций и объяснение результатов эксперимента приводит к так называемым *стехиометрическим законам,* подтверждающим атомно-молекулярное учение. Исторически именно эти законы утвердили в химии атомно-молекулярное учение. Изучение массовых соотношений, в которых одни вещества соединяются с другими, привело к **закону эквивалентов *отношения масс, вступающих в химическую реакцию веществ, равны или кратны мольным массам их эквивалентов.*** *Эквивалентом* называется некоторая реальная или условная химическая частица, которая может присоединять или выделять в реакции один атом или ион водорода. Единица количества эквивалента - моль. Масса 1 моль эквивалента - это мольная молярная масса эквивалента. *Мольной массой эквивалента* (или *эквивалентной массой эле­мента)* называют массу элемента, которая присоединяет или замещает в соединении 1,008 массовых частей водорода или 8,000 весовых частей кислорода (или 12 массовых частей углерода).

Экспериментально найти мольную массу эквивалента неслож­но: следует определить массовое количество элемента, соединя­ющегося или с *1,008* массовыми частями водорода, или с 8 мас­совыми частями кислорода. Например, при окислении 0,253 г металлического магния получено *0,420* ок­сида магния. Следовательно, 0,253 г Mg прореагировало с 0,420-0,253=0,167 г кислорода. Узнаем количество магния, которое прореагирует с 8 г кислорода, воспользовавшись пропорцией:

0,253 г магния - 0,167 г кислорода

*х* « » - 8 « » г, х = 12,1. Полученное число и есть мольная масса эквивалента магния.

Многие химические элементы образуют друг с другом более одного соединения. **Закон кратных отношений следует формулировать следу­ющим образом: *если два элемента образуют друг с другом не­сколько соединений* с *молекулярной структурой, то на одно и тоже массовое количество одного из них приходятся такие количе­ства другого, которые относятся между собой как целые числа.***Этот закон подтверждает дискретность вещества, а также то, что все атомы одного химического элемента одинаковы и об­ладают строго определенной массой.

**Закон объемных отношений: *объемы вступающих в ре­акцию газов относятся друг к другу, а также к объемам получа­ющuхся газообразных продуктов как небольшие целые числа****.* Так, один объем водорода без остатка реагирует с одним объемом хлора, образуя два объема хлороводорода. Объемы прореагировавших и получающегося газов относятся друг к дру­гу как 1:1:2. На основании закона кратных отношений можно предполо­жить, что одинаковые объемы разных газов (при равных темпе­ратурах и давлении) содержат одинаковое число атомов. Это предположение объясняет, почему один объем водорода реагиру­ет с одним объемом хлора, но совершенно непонятно, почему образуется не один объем хлороводорода, а два, т. е. почему в данной реакции объем системы не изменяется. Такое проти­воречие возникает для большинства реакций между газами, будь-то реакции между водородом и кислородом или реакции между азотом и кислородом с образованием различных оксидов азота.

Для объяснения противоречий закона объемных отношений Авогадро предположил, что простые газы - водород, кислород, азот, хлор и др.- со­стоят не из отдельных атомов, а из молекул, в каждую из которых входят по два одинаковых атома *(это* гипотеза Авогад­ро, ее идея была высказана еще Ломоносовым). **Закон Авогадро: *в равных объемах любых газов* (независи­мо от того, из какого числа атомов состоят молекулы) *при одинаковой температуре и одном и том же давлении содержится равное число молекул.***Во всех реакциях с водородом, кислородом, азотом, хлором и другими простыми газами объем продукта никогда не бывает больше, чем удвоенный объем про реагировавшего газа. Из этого следует, что молекулы простых газов состоят из двух атомов каждая. Основываясь на законе Авогадро, можно определить, во сколько раз молекула одного газообразного вещества тяжелее молекулы другого. **D = M1/M2.**Отношение D называется *относительной плотностью* первого газа по второму и показывает, во сколько раз одна молеку­ла первого газа тяжелее молекулы второго. Для разных веществ массы 1 моль вещества различны, но число молекул в - каждом моле вещества одно и то же и составляет постоянную Авогадро **N=6,02⋅1023.** Отсюда следует, что для веществ в газообразном состоянии при одинаковых условиях *(Т, р)* объемы 1 моль вещества одинаковы. Объем, занимаемый молем газа при нормальных условиях *(Т=* 273 К, *р=* 101 325 Па), равен **22,4 л.**

Обычно определяют плотность газа по воздуху. Молярная масса 28,9 *г/моль.*

**Закон постоянства состава** его исторически устаре­вшей формулировке утверждает количественную определенность каждого химического соединения: *каждое химическое соединение независимо от способа его получения всегда имеет один и тот же состав.* Сейчас трудно оценить значение этого закона для развития химии. Первое время после его открытия этот закон несомненно способствовал развитию препаративной химии, однако впослед­ствии сильно затормозил изучение большого класса веществ, ему не подчиняющихся. Только в последнее время началось широкое исследование и практическое использование достижений химии соединений переменного состава.

Все газообразные вещества действительно имеют определенный состав неза­висимо от способа их получения. Например, диоксид углерода, полученный любым способом:

С (к)+02 (г)=С02 (г) 2СО (г) + 02 (г) = 2С02 (г)

2СН4 (г)+402 (г)=4Н2О (г)+ 2С02 (г)

СаСО3 (к)=СаО(к)+С02 (г)

СаСО3 (K)+2HCI (р-р) =CaCI2 (р-р)+ Н2О(Ж)+С02 (г)

С02 (к)=С02(г)

всегда имеет один и тот же состав и обладает всегда одними и теми же свойствами. Если получить оксид железа FeO - его обычно называют вюститом - различными методами, то обнаружится, что продукт будет иметь состав и свойства (например, плотность, электрическую проводимость, цвет, реакционную способность, температуру плавления и т. п.), разные в зависимости от способа получения. При этом состав оксида железа может изменяться в интер­вале FeOl,02 - FeOl.19.

Открытие и исследование соединений переменного состава потребовало введения ограничивающих условий в закон кратных отношений и закон постоянства состава. Теперь **закон постоян­ства состава следует формулировать следующим образом: *хими­ческие соединения* с *молекулярной структурой имеют один и тот же состав и свойства независимо от способа получения; химичес­кие соединения в кристаллическом и жидком состояниях имеют один и тот же состав только при строгом соблюдении постоян­ными всех условий эксперимента.***

**Закон изоморфизма Митчерлиха. Одинаковое число атомов соединенное одним и тем же способом, дает одну и ту же кристаллическую форму, которая не зависит от химической природы атомов, а зависит лишь от их числа и положения.**

**Закон удельных теплоемкостей Дюлонга и Пти. Атомы элементов имеют одинаковую теплоемкость, или же атомные теплоемкости элементов имеют одну и туже величину. Для определения атомных весов элементов надо было разделить определенную удельную теплоемкость элемента на константу 6,25.**

**Закон электролиза Фарадея. Количество вещества разлагающегося при прохождении электрического тока через раствор электролита, пропорционально количеству электричества.**

**Закон постоянства количества тепла Гесса. При химическом процессе выделяется всегда одно и то же количество тепла не зависимости от того, протекает ли процесс в одну стадию или в две и более; т.е. количество тепла выделяющегося при химическом процессе не зависит от пути процесса, а зависит лишь от конечного и начального состояния системы.**

**Закон атомов Канницаро. Различные количества одного и того же элемента, содержащегося в различных молекулах, являются целыми кратными одного и того же количества, которое выступая всегда не раздельно, должно с полным основанием называться атомом.**

***Валентность.*** *В*алентность есть количественная характерис­тика химического поведения атома. Ее можно определить как способность атома элемента присоединять к себе (или замещать в молекулах различных соединений) определенное число атомов других элементов.

Валентность элемента в данном соединении можно определить, если известны его атомная масса и мольная масса эквивалента, из соотношения:

Валентность = Атомная масса/мольная масса эквивалента.

Роль стехиометрических законов в науке исключительно вели­ка, так как они исторически явились базой современного учения о строении вещества. Благодаря им, мы имеем представление об атомах как пределе делимости вещества и о молекуле как предель­ном количестве вещества, обладающем теми же химическими свойствами, что и все вещество. Следует иметь в виду, что молекуле можно приписать на основании общности состава те же свойства, что и у всего вещества, но большинство свойств вещест­ва определяется именно благодаря объединению в нем большого количества молекул. Мы уже знаем, что нельзя говорить о темпе­ратуре одной молекулы. Точно так же нельзя говорить о размерах одной молекулы, ее плотности, ее теплоемкости, цвете и т. п.

Даже такие главнейшие характеристики молекулы, как межъя­дерные расстояния, энергии связей, углы между связями и др., существенно изменяются в зависимости от того, изолирована молекула (в газовой фазе) или находится во взаимодействии (в жидкости или в кристалле). Заметим, что термин «атомная масса» неточен. Правильнее говорить мольная масса атомов элемента *или,* сокращенно, «мольная масса данного элемента».

**ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОНА В АТОМЕ**

Стехиометрические законы и вытекающие из них представле­ния о валентности дают косвенное указание на сложность атома. Атом представляет собой систему из ядра и некоторого числа электронов, равного числу протонов, распределенных в пространстве вокруг ядра. Современная теория строения атома основана на законах, описывающих поведение микрообъектов. Представление о поведении электронов как микрочастиц ос­новано на следующих трех главнейших положениях: 1) квантовый характер энергетических изменений; 2) двойственное кор­пускулярно-волновое поведение; 3) неопределенность положения и скорости (если их измерять одновременно).

**Атомы и атомная структура.**

Классическое описание строения атом, (на основании законов Ньютона) было сформулировано во всех исторических моделях строения атома, включая модель Резерфорда. Начиная с модели Нильса Бора, мы говорим уже о квантовой теории строения атома. В атоме Бора электроны вращаются вокруг ядра по кольцевым, планетарным орбитам. Основное предположение, отличавшее модель Бора от предыдущих моделей в том, что энергия электрона на орбите остается постоянной и единственно возможной для данной орбиты и каждой орбите соответствует своя энергия. В рамках классической механики, электрон не может двигаться по кольцевой орбите, если нет силы удерживающей его на ней; если нет силы притяжения, он сойдет с орбиты (мячик на веревке). В атоме Бора центробежная силы, пытающаяся увести электрон с орбиты, точно равна силе притяжения между отрицательно заряженным электроном и положительно заряженным ядром. Таким образом электрон остается на некотором расстоянии от ядра. В модели Бора заложено несколько орбит с определенным дискретным значением энергии. Данная модель во многом упрощала понимание природы электрона и атома, и соответствовала новейшим открытиям того времени. Дискретность значений внутренней энергии электронов и поглощение и испускание квантов энергии - были сформулированы Бором (1913) в виде двух постулатов.

**Первый постулат Бора**. Атомы могут существовать, не изменяя своей энергии, т. е. не излучая и не поглощая ее, только в определенных состояниях, которые образуют дискретный ряд значений энергии Е1, Е2, Е3, Ен причем атом, испуская или поглощая энергию, скачкообразно переходит из одного состоя­ния в другое.

**Второй постулат Бора.** При переходе из одного состоя­ния в другое атом испускает или поглощает один квант энергии, частота которого определяется из уравнения ∆E=hv

Постулаты Бора были сформулированы для модели вращающегося электро­на, от которой сейчас отказались.

В это время Макс Планк приходит к идее дискретных, квантованных энергий электромагнитного излучения и установил соотношение между энергией и частотой электромагнитного излучения Е = hν. В 1927 году Луи де Бройль доказал, что электрон, как и любая движущаяся частица, обладает корпускулярно-волновым дуализмом, т.е. обладает рядом свойств, которые одновременно присущи и волнам и частицам. Дифракция и интерференция света говорят о его волновом харак­тере, а явление фотоэффекта - о его поведении как потока час­тиц. Соотношение де Бройля показывает, что частица с моментом mv (m – масса частицы, v – скорость частицы) является также волной с длиной λ:

λ = h/ mv, где h – постоянная Планка.

Для частиц относительно большой массы волновые свойства несущественны, и ее координаты и направление движения могут быть определены и измерены относительно точно. Однако для электрона с крошечной массой это не так. Если бы электрон был просто классической частицей, то двигался бы по траектории как брошенный мячик, но он обладает еще и волновыми свойствами, довольно значительными. И вследствие этого становится невозможным определить одновременно с одинаковой точностью его координаты и момент количества движения. **Согласно принципу неопределенности Гeйзенберга произведение неопределенности скорости и неопреде­ленности положения не может быть меньше чем h/2πm:**

**∆uх∆х≥ h/2πm,** где **h –** постоянная Планка, **m –** масса частицы, **∆uх**  - неопределенность скорости (составляющей скорости по оси х), **∆х –** неопределенность положения электрона (на оси х).

Таким образом микрочастицы вообще не имеют точных положений и скоростей.. Следовательно, если нельзя точно определить координаты и скорость электронов, то нельзя точно описать формы и размеры их орбиталей, а также форму и размер атома. Все что можно сказать об электроне, это только вероятность нахождения его в определенной области пространства вблизи ядра. Эта вероятность описывается квадратом волновой функции ψ2. волновая функция – математическое выражение, определяющее поведение электрона-волны согласно волновому уравнению Шредингера.

Ηψ = Еψ, где Н – это оператор Гамильтона (гамильтониан), применяемый к функции, выполняющий сложную операцию дифференцирования. ψ - это волновая функция, Е – энергия. Волновая функция является решением уравнения Шредингера и описывает поведение электрона в пространстве, называемом атомной орбиталью. Развернутое уравнение имеет вид: ∂2ψ/∂х2 + ∂2ψ/∂y2 + ∂2ψ/∂z2 + 8π2m/h(Е – Епот)ψ = 0

Где первые три члена – это сумма вторых производных волновой функции по координатам х, y, z; m – масса электрона; h - постоянная Планка.

Решение уравнения Шредингера связано с большими математическими трудностями. Оно точно решено для атома водорода и для одноэлектронных ионов He+, Li+2, H+2.

Однако все решения данного уравнения можно разделить на три серии, которые объединяются значениями связанных между собой квантовых чисел. С помощью этих чисел можно описать атомную орбиталь атома (набором из 3 чисел) и любой электрон атома (набором из 4 чисел).

Главное квантовое число n может принимать значения любых целых чисел от 1 до бесконечности. Нам понадобятся только первые семь.

Побочное (орбитальное) квантовое число l может принимать значения от нуля до n-1.

Необходимость введения побочного квантового числа под­тверждается изучением спектра атома водорода. Спектральные линии, отвечающие переходам с одного уровня на другой, часто состоят из нескольких очень близко расположенных отдельных линий. Причем линия n = 1 состоит только из одной линии, линия n = 2 состоит из двух линий, или, как говорят, расщеплена на две линии, линия n = 3 расщеплена на три близко распо­ложенные линии и т. д. Это указывает на незначительное раз­личие в энергии электронов одного и того же энергетического уровня. Поэтому уровни, кроме первого, разделяют на под­ уровни, которые обозначают буквами s, р, d, f соответственно значениям l=0, 1, 2, 3.

При n=2 побочное квантовое число принимает значения 0 и 1; это означает, что уровень n=2 состоит из двух подуровней: s и р. При n= 3 [принимает три значения: о, 1 и 2-третий энергетиче­ский уровень состоит из трех подуровней: s, р и d. Четвертый энергетический уровень состоит из четырех подуровней: s, р, d и f. Число подуровней в каждом данном уровне равно главному квантовому числу.

Орбитальное квантовое число определяет форму поверхности максимальной вероятности нахождения электрона и ее симмет­рию. Только s-орбитали имеют вид сферической поверхности, у других орбиталей форма иная. Их возможное число на каждом подуровне задается третьим квантовым числом.

Магнитное квантовое число m зависит от побочного квантового числа l и может принимать значения от -l, проходя через нуль, до + l. Число орбиталей с данным значением l равно (2l+ 1). Физический смысл магнитного квантового числа заключается в следующем. В спектрах атомов, помещенных во внешнее магнит­ное поле, обнаруживается дополнительное расщепление спект­ральных линий. Возникновение новых близколежащих линий сви­детельствует о том, что в магнитном поле энергия электронов изменяется. Но это возможно только в случае различной взаимной ориентации электронных облаков. Обнаружилось, что все s-под­уровни в несильном постоянном магнитном поле не расщепляют­ся. Это говорит о том, что s-электронное облако имеет шаровую симметрию. р-Подуровни расщепляются в магнитном поле на три близкие линии. Это указывает на три различных типа ориентации р-облаков в пространстве. Расчеты показывают, что область максимального значения квадрата волновой функции р­-орбиталей имеет форму, напоминающую гантель.

Так как возможны три различных направления р-орбиталей в пространстве, то удобно их расположить вдоль координатных осей и обозначить рх, ру и pz.

d-Подуровень дает в магнитном поле пять близколежащих линий, что указывает на пять различных способов их ориентации в пространстве. Форма d-облаков значительно сложнее формы р-облаков. Четыре d-облака схожи по внешнему виду между собой - каждое из них как бы составлено из двух рас­положенных под прямым углом гантелей.

Принято три такие d-орбитали располагать в трех плоскостях xz, yz и ху между координатными осями. Четвертую орбиталь располагают вдоль осей х и y и обозначают dх2 – у2 Форма пятой отличается от остальных это гантель с кольцом расположенным перпендикулярно гантели и обозначается dz2.

Для описания поведения одного электрона в атоме водорода вполне достаточно трех квантовых чисел. Для двухэлектронного атома и остальных многоэлектронных атомов необходимо введение четвертого квантового числа.

s - спиновое квантовое число. Характеризует собственное вращение электрона. Принимает значения ½ (стрелки вверх, левовращающий) и -½ (стрелки вниз, правовращающий).

**ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ**

Электронная конфигурация элемента - это запись распределения электронов в его атомах по оболочкам, подоболочкам и орбиталям. Электронная конфигурация обычно записывается для атомов в их основном состоянии. Электронная конфигурация атома, у которого один или несколько электронов находятся в возбужденном состоянии, называется возбужденной конфигурацией. Для определения конкретной электронной конфигурации элемента в основном состоянии существуют следующие три правила:

Правило 1: принцип заполнения, принцип наименьшей энергии. Согласно принципу заполнения, электроны в основном состоянии атома заполняют орбитали в последовательности повышения орбитальных энергетических уровней. Низшие по энергии орбитали всегда запол­няются первыми.

Прuмер

Водород; атомный номер = 1; число электронов = 1

Этот единственный в атоме водорода электрон должен занимать s-орбиталь К-обо­лочки, поскольку из всех возможных орбиталей она имеет самую низкую энергию. Электрон на этой s-орбитали называется Is-электрон, Водород в основном состоянии имеет электронную конфигурацию Is1.

Правило 2: принцип запрета Паули. Согласно этому принципу, на любой орбитали может находиться не более двух электронов и то лишь в том случае, если они имеют противоположные спины (неодинаковые спиновые числа).

Орбиталь с самой низкой энергией -это 1s-орбиталь. Она может принять на себя только два электрона. У этих электронов должны быть неодинаковые спины. Если обозначать спин + 1/2 стрелкой, направленной вверх, а спин -1/2 -стрелкой, направ­ленной вниз, то два электрона с противоположными (антипараллельными) спинами на одной орбитали схематически можно представить записью разрешенное расположение спинов На одной орбитали не могут находиться два электрона с одинаковыми (параллель­ными) спинами. Третий электрон в атоме лития должен занимать орбиталь, следующую по энергии за самой низкой орбиталью, т. е. 2S-орбиталь. Таким образом, литий имеет электронную конфигурацию 1s22sl.

Правило 3: правило Гунда. Согласно этому правилу, заполнение орбиталей одной подоболочки начинается одиночными электронами с параллельными (одинаковыми по знаку) спинами, и лишь после того, как одиночные электроны займут все орбитали, может происходить окончательное заполнение орбиталей парами электронов с проти­воположными спинами. Суммарное спиновое число должно быть максимально.

Правило Клечковского:

1. Заполнение электронных орбиталей осуществляется в порядке увеличения суммы n+l.
2. Если сумма одинакова, то первым заполняется то подуровень n которого меньше.

Обнаружено, что подуровни не заполненные, заполненные на половину и заполненные полностью обладают повышенной устойчивостью.

**Спектры поглощения и испускания**. Если единственный электрон на 1s-орбитали водорода возбудить, т.е. сообщить ему энергию, он может быть переведен на более высокий энергетический уровень. Возбужденное состояние неустойчиво, атом может находиться в нем очень короткое время, и в среднем уже че­рез 10-8-10-9 с электрон испускает энергию и перескакивает на ниже­ расположенный энергетический уровень или же, в конце концов, на уровень основного состояния. Испускать энергию, как и по­глощать ее, он может только квантами (hv). Так возникает спектр испускания (эмиссионный спектр). Если атом поглощает эл.-м. излучение, происходят дискретные электронные переходы и наблюдается спектр поглощения (абсорбционный спектр). Испускание: (высокоэнергетическое состояние)→(низкоэнергетическое состояние); поглощение: (высокоэнергетическое состояние)←(низкоэнергетическое состояние). Конечно же не все переходы в спектрах разрешены. Существуют правила отбора: 1)переходы с изменением величины главного квантового числа не запрещены; 2) при переходе l (побочное квантовое число) должно меняться только не единицу.

**Валентные электроны и электроны внутренних оболочек.**

Валентные электроны в атоме это такие электроны, которые расположены на внешних (высокоэнергетических) квантовых уровнях; именно они определяют химические свойства элемента. Электроны внутренних оболочек – остовные электроны, электроны занятых полностью заполненных оболочек.

**Правило октета.**

При рассмотрении периодической таблицы мы явно наблюдаем повторяемость последовательностей заполнения на каждом уровне 8-ми электронной оболочки. Это правило октета. Атом удовлетворяет правилу октета, когда он путем присоединения, потери или обобществления электронов с другими атомами получает конфигурацию ns2np6, т.е. имеет 8 электронов на внешней электронной оболочке. Но правило октета являясь удобным инструментом предсказания возможности образования ионов или ковалентной связи имеет свои ограничения в связи с малым количеством элементов отвечающим ему (например, AlCl3 ему не отвечает, а соединение существует).

## Периодическая система химических элементов. Природа и типы химических связей. Связь между классами неорганических веществ. Классификация химических реакций. Учение о химическом процессе.

Порядок заполнения электронами орбиталей элементов и определяет их расположение в Периодической таблице Менделеева Д.И. (1869 г) – иллюстрации периодического закона. В настоящее время существует три формы периодической таблицы:

**Короткая форма таблицы** официально отменена ИЮПАК 1989 г. Состояла из 8 групп типических элементов, подгрупп, рядов и периодов элементов.

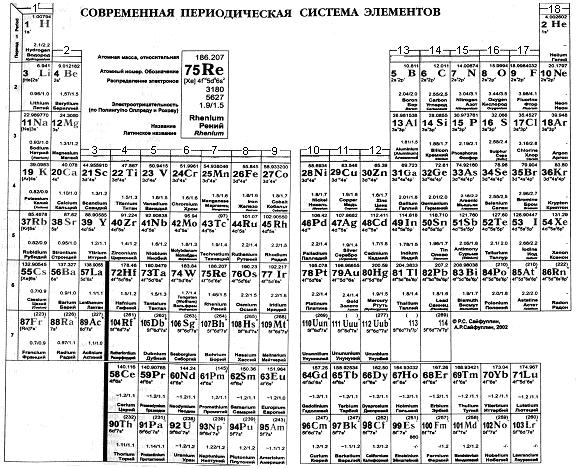
**Длинная форма таблицы** утверждена и рекомендована к всеобщему использования ИЮПАК в 1989 г. Состоит из 18 групп, обозначенных вместо римских арабскими цифрами и не содержит «типических» элементов, подгрупп и рядов.

Длинная форматаблицы содержит 18 групп и семь периодов. Отдельно имеется две группы по 14 элементов - лантаноиды и актиноиды. В данной форме таблицы четыре декады d-элементов относимые ранее к вставным декадам, подобной группе, в этой таблице стали полноправными членами новых 10 групп. С официальным принятием этой формы таблицы исчезли такие понятия как типические элементы, главная и побочная группы, триады, семейства. Таблицу характеризует двуязычность (трехязычность с наличием латинских названий), наличие сведений об электроотрицательности по двум шкалам, основных физических параметров простых веществ. Внесены исправления в названия элементов со 101 по 109. В таблице содержится 114 элементов.

**Сверхдлинная форма таблицы** официально не принята. Состояла бы из 32 групп, причем 18 из них содержали бы по 2 элемента.

Для получения полной информации об элементе из таблицы необходимо уметь пользоваться теми характеристиками, которые существуют для описания свойств элементов.

1. Радиус атома это расстояние от ядра до внешней орбитали атома. Хотя абсолютные размеры атомов точно определить невозможно, геометрию атомов можно получить пользуясь понятием эффективный радиус. Эффективный радиус – это межъядерное расстояние в молекулах и кристаллах. Изменение эффективного радиуса носит периодический характер. В периодах R убывает, в группах – возрастает. Это вызвано в периодах нарастанием сил электростатического взаимодействия, в группах увеличением числа энергетических уровней. У d и f-элементов наблюдается плавное уменьшение радиуса, так называемое d и f-сжатие.
2. Энергия ионизации – это энергия, которую необходимо затратить на отрыв 1 электрона, измеряется в Дж/моль. Изменение энергии ионизации носит периодический характер. В периодах возрастает, в группах – убывает. Это вызвано в периодах – с заполнением энергетического уровня устойчивость электронных конфигураций возрастает и на отрыв 1 электрона требуется больше энергии, в группах – с нарастание количества энергетических уровней увеличивается радиус и следовательно легче оторвать электрон. **Особенность** в том, что при переходе от конфигурации ns2 к s2p1, от s2p3 к s2p4 энергия ионизации резко падает, так как заполненные и полузаполненные орбитали обладают повышенной устойчивостью.
3. Энергия сродства к электрону – это энергия, которую необходимо затратить на принятие 1 электрона, измеряется в Дж/моль, или же, это энергия ионизации отрицательно заряженного иона находящегося в основном состоянии, с образованием нейтрального атома, также находящегося в основном состоянии. Положительный знак энергии сродства к электрону означает, что для ионизации аниона необходимо затратить энергию, т.е. данный анион устойчив в свободном состоянии. При отрицательном знаке энергии сродства к электронупроцесс ионизации протекает самопроизвольно и данный анион не существует в свободном состоянии.
4. Изменение энергии сродства к электрону носит периодический характер. В периодах убывает, в группах – возрастает. Это вызвано в периодах – с заполнением энергетического уровня устойчивость электронных конфигураций возрастает и на принятие 1 электрона требуется меньше энергии, в группах – с нарастание количества энергетических уровней увеличивается радиус и следовательно труднее принять электрон.
5. Электроотрицательность – способность атома в молекуле притягивать к себе пару электронов. Впервые понятие электроотрицательность ввел Полинг Л. в 1932 г. Изменение электроотрицательности носит периодический характер. В периодах возрастает с ростом количества электронов в атомах, в группах – убывает по мере накопления электронных слоев (возрастание радиуса атома). У d и f-элементов несколько падает по периоду. Это полусумма энергии ионизации и энергии сродства к электрону. Это определение ввел Малликен как определение абсолютной электроотрицательности. Электроотрицательность зависит от партнера: Li – H и F – H. Величина электроотрицательности делит таблицу на пополам по диагонали (величина электроотрицательности близка к 2 – это амфотерные элементы) и эта диагональ: бор, кремний, мышьяк, теллур, астат характеризуется проявлением амфотерных свойств. Уменьшение электроотрицательности в группе компенсируется увеличением в периоде энергии ионизации, вследствие этого возникает это диагональное сходство по химическим свойствам (литий – магний, бериллий – алюминий, бор – кремний, сера – бром).

****

**Водород**

Символ Н, порядковый номер 1, относительная атомная масса 1.008. Впервые получен в 17 в. фламандским химиком И. Ван Гельмонтом, тщательно изучен английским физиком и химиком Г. Кавендишем в конце 18 в. Название "hydrogen" (от греческих слов hydro - вода и genes - рождающий) ввел А- Лавуазье.

Согласно современным представлениям, этот элемент с электронной конфигурацией 1s1 нельзя отнести к какой-либо группе, а следует первым элементом Периодической системы.

Чисто условно его можно поместить как в первую группу (так как он обладает одним электроном), так и в седьмую (поскольку до полного заполнения уровня ему не хватает одного электрона). Дей­ствительно, водород, с одной стороны, может при определенных условиях проявлять металлические свойства, что роднит его со ще­лочными металлами, однако его энтальпия ионизации по сравнению с ними аномально высока (энергия диссоциации водорода = 1310 кДж/моль, для лития 520, а для натрия 500 кДж/моль). Это вызвано тем, что атом водорода обладает лишь одной электронной оболочкой, а следовательно единственный электрон не экранирован от действия заряда ядра внутренними электронами. К тому же атом водорода мал, его ра­диус составляет 0.37 А.

С другой стороны, атом водорода способен присоединять элек­трон, поэтому указывают на его сходство с элементами VII группы. Однако в отличие от них водород не является р-элементом. Это различие проявляется в разнице энтальпий присоединения элек­трона галогенов и водорода (энергия сродства к электрону = -73 кДж/моль для водорода, -333 и -350 кДж/моль для фтора и хлора, соответственно). Таким образом, водород уникален по свойствам и занимает особое место в Периодической системе.

***Уникальность водорода проявляется:***

в образовании водородной связи, величина энергии которой обычно близка к 20 кДж/моль.

в образовании особого ряда соединении – гидридов

единственный элемент, представляющий собой горючий газ.

атом водорода содержит 1 электрон

его электронной оболочке нужно потерять или приобрести 1 электрон и он достигнет устойчивой электронной конфигурации

т.к. он состоит лишь из 1 электрона и 1 протона, он имеет очень малые размеры.

Водород - самый распространенный элемент Вселенной. По ко­личеству в составе земной коры он стоит на девятом месте. Основная часть его находится в виде воды, меньшее количество присутствует в нефти и в составе природного газа.

Существуют водородные бактерии, которые получают энергию, утилизируя водород. В то же время имеются и микроорганизмы, выделяющие водород при метаболизме.

***Физические свойства. Разновидности водорода.*** Существуют три изотопных разновидности водорода: протий 1H, дейтерий D - 2H и тритий Т - 3H, отличающиеся количеством нейтронов. Содержание дейтерия в природном водороде составляет 0-015 %, а трития в земной коре находится не более 2 кг.

Различия в химических свойствах изотопов малы, однако они заметно различаются физическими свойствами. Так называемая тя­желая вода D2O кипит при 101,3° С, плавится при 3,813° С; сверх­тяжелая вода Т2О плавится при 4.5° С.

Нетоксичный газ без цвета, вкуса и запаха. Плотность его самая наименьшая – 0,0899 г/см3. Молекула водорода неполярна. Следовательно, межмолекулярное притяжение мало. Это проявляется в низких значениях температур кипения и плавления. Он обладает небольшой растворимостью в воде.

В обычных условиях водород представляет собой двухатомную молекулу Н2. Энергия ковалентной связи в этой молекуле составля­ет 436 кДж/моль, а следовательно образование атомарного водоро­да из молекулы происходит лишь при высоких температурах.

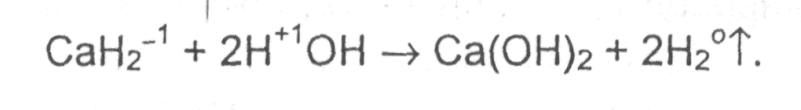
Атомарный водород, так называемый водород in situ, то есть в момент выделения, чрезвычайно активен, как и большинство ради­кальных частиц, имеющих неспаренные электроны. Атомарный во­дород получают действием металлов на кислоты, а также растворе­нием водорода в некоторых металлах (платине, палладии и др.).

Малые размеры водородных молекул позволяют им легко диф­фундировать внутрь металла и при этом переходить в атомарное со­стояние, включаясь в межатомные полости металлической кристал­лической решетки. К примеру, в одном объеме палладия можно растворить 850 объемов водорода. Высокая активность и большая концентрация атомарного водорода в таких металлах делают по­следние эффективными катализаторами гидрогенизации, что широко применяется при гидрировании непредельных органических соеди­нений, например, в случае жиров, что используется, в частности, при получении маргарина.

***Химические свойства.*** Относительная электроотрицательность водорода равна 2,2, а это означает, что водород способен реагировать как с электропо­ложительными, так и электроотрицательными элементами. Актив­ность водорода высока, и он энергично взаимодействует со многими элементами Периодической системы. В реакциях с более элек­троположительными элементами - щелочными и щелочноземельны­ми металлами - водород выступает в качестве окислителя, а по от­ношению к кислороду, галогенам, сере он проявляет свойства вос­становителя. В результате образуются гидриды, строение которых определяется природой входящего в их состав элемента.

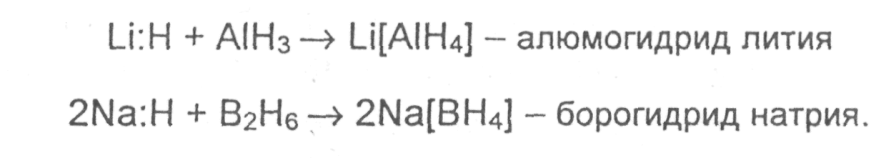
Так, с рядом переходных металлов водород дает; нестехиометрические соединения с переменным количеством водорода за счет встраивания атомов водорода в пространство между атомами ме­талла в кристаллической решетке. Для одних металлов количество водорода не велико, например, в случае соединения VH0,6. В некото­рых же случаях, как уже отмечалось, количество водорода по отно­шению к металлу может достигать многих сотен объемов. Следова­тельно, такие гидриды напоминают сплавы с их переменным соста­вом, а это в определенной мере роднит водород с металлами.

Солеобразные гидриды энергично реа­гируют с различными окислителями, восстанавливая их. В част­ности, они взаимодействуют с водой с выделением водорода, и эта реакция служит удобным методом получения водорода наряду, с другими, хорошо известными:



Гидрид кальция часто называют твердым источником водорода, по­скольку 1 кг СаН2 образует с водой около 1000 л Н2.

Гидрид-ион обладает высокой донорной активностью, что вызывает образование комплексных гидридов в реакциях с электронодефицитными гидридами бора и алюминия:



Эти гидриды как активные восстановители широко применяют в органической химии для гидрирования многих классов веществ, на­пример, для восстановления спиртов в углеводороды:



Комплексные гидриды - потенциальные источники водорода при взаимодействии с водой, при этом на одну молекулу комплексного гидрида выделяется сразу же несколько молей водорода. Например, при действии воды на 1 кг борогидрида алюминия Al[BН4]3 выделяет­ся около 3800 литров газообразного водорода.

При образовании гидридов с элементами правой части Периоди­ческой системы водород выступает в роли более электроположи­тельного партнера в образующейся ковалентной связи.

С электроотрицательными элементами, как фтор, кислород, хлор не образуются соединения ионного характера. Причина этого заключается в малой величине радиуса водородного атома, что приводит к достаточно сильному взаимодействию электронной пары химической связи с протоном-ядром атома водорода. Поэтому все гидриды этой группы, а следо­вательно и молекулы, содержащие в своем составе связи атома во­дорода с элементами-органогенами, представляют собой ковалентные соединения.

Н2 + S (кипящ.) = Н2S

2Н2 + О2 = 2Н2О

В свою очередь, степень полярности связи элемент-водород в ковалентных гидридах и ее способность к поляризации определяет свойства этих соединений. В частности, неполярная связь углерод-водород сообщает гидрофобный характер тем участкам органиче­ских молекул, в которых она находится. Таким образом, алкильные группы биомолекул, построенные посредством неполярных связей углерод-водород и углерод-углерод, ответственны за гидрофобные свойства водных растворов биосред.

Восстановление оксидов и ненасыщенных органических соединений.

CuO + H2 = Cu + H2O при высоких температурах

Н2С=СН2 + H2 = Н3С-СН3 при температурах = 1800C и наличии катализатора Ni, Pt.

***Катион водорода***. В водном растворе не существуют свободные ионы Н+. поскольку они находятся полностью в гидратированном состоянии. В первую зону гидратации попадает одна молекула воды и образуется катион оксония Н3О+ (с тремя равноценными ковалентными связями Н-О). Во второй зоне гидратации этот катион окружается (при комнатной температуре) еще тремя молекулами воды, за счет водородных связей, и образуется тригидрат катиона оксония Н3О+⋅3H2O (иногда пишут Н9О, что представляется не вполне корректным). Свободные катионы водорода (фактически протоны - ядра атома протия) на ~ 80 % составляют первичное космическое излучение (остальные 20 % - это α-частицы ~He).

**Вода.** Наиболее значимым гидридом явля­ется **вода**. Ее количество на земле достигает 1018 т. Это единственное соединение, существующее в природных условиях в виде трех агрегатных состояний.

Лишь в 1860г. Станиславо Канницаро установил формулу воды Н2О; при обычных условиях вода ассоциирована за счет водород­ных связей, т. е. молекулы связаны в ассоциаты (1-120) (при 20 оС степень ассоциации составляет ~4).

Природные воды содержат различные примеси. Дождевая вода и снег несут в себе пыль растворенные газы - кислород, азот и диоксид углерода, а часто и следы нитрата аммония; ключевая (родниковая), речная и грунтовая воды содержат до 0.01-0,2 % растворенных веществ, например солей кальция и магния. В морской воде содержание растворенных веществ обычно составляет 3.5 % (в Балтийском море 1 %, в Мертвом море 30 %). Большие водные поверхности влияют на климат Земли, так как вода при нагревании на 1К поглощает и при охлаждении на 1 К выделяет больше теплоты, чем любое другое вещество. Почти 71 % поверхности Земли покрыто водой или льдом. Из всех запасов природной воды 97,2 % приходится на мировой океан, 2,15 % - на ледники и ледовые покрытия и только 0.63 % воды содержится в зонах вечной мерзлоты. Человеческий организм на 60-70 % состоит из воды. Питьевая вода вырабатывается из природных вод. Она должна быть прозрачной и бесцветной, не иметь запаха, содержать растворенный кислород и не содержать болезнетворных бактерий. Обезвреживание (стерилизация) питьевой воды проводят, либо хлорированием (старый способ), либо озонированием (современный. пока еще дорогой способ) с предварительной биоочисткой. Если в воде имеется примесь железа, то ее удаляют продуванием воздуха (иногда с добавлением известкового молока). Образующийся метагидроксид железа FeO(ОН) отделяется на гравийном фильтре; аналогично выделяют из воды примесь ионов Мn2+. Избыточный диоксид углерода СО, также необходимо удалять (при повышенной кислотности разрушается материал водопровод­ной системы). Для этого воду пропускают через слой негашеной извести СаО или слой смеси МgО+СаСО3. Для удаления неприятных запахов воду фильтруют через слой активного угля.

Кристаллизационная вода входит в состав кристаллогидратов солей, на­пример CuS04⋅5H2O. Природа химической связи между основ­ным веществом и водой изменяется от ковалентной связи в аквакомплексах (лигандом являются молекулы H2O) до водородной связи и межмолекуляр­ного взаимодействия в аддуктах - гидратах, таких как гидрат сульфата тет­рааквамеди(lI) [Сu(H2O)4]S04⋅H2O. Один из методов обнаружения воды основан на переходе под действием воды белого CuS04 в медный купорос, окрашенный в синий цвет.

***Физические свойства*.** Чистая вода не имеет цвета, вкуса и запаха, в толстых (бо­лее 5 м) слоях вода окрашена в голубой цвет. Вода – ковалентное молекулярное соединение, в каждой молекуле атом кислорода имеет две неподеленных пары электронов. Это объясняет изогнутую структуру молекулы воды с тетраэдрическим углом м/у связями. Вода прозрачная жидкость без цвета. Она обладает целым рядом аномальных свойств:

1. его совершенно невозможно получить в чистом виде. Чистая вода всегда является смесью легкой воды и малых количество тяжелой и сверхтяжелой воды.
2. при нагревании от 0 до 4оС объем воды не увеличивается, а уменьшается и, максимальная плотность достигается не точке замерзания, а при 4оС.
3. При замерзании вода расширяется, а не сжимается как все другие тела, плотность ее уменьшается.
4. Температура замерзания воды с увеличением давления понижается, а не повышается.
5. Удельная теплоемкость воды чрезвычайно велика по сравнению с удельной теплоемкостью других веществ.
6. Вследствие большой диэлектрической постоянной вода обладает большей растворяющей и диссоциирующей способностью в сравнении с другими жидкостями.
7. У воды самое большое поверхностное натяжение из всех жидкостей: 75х10-3 Дж/м2.

Одной из причин аномалий – являются особенности строения молекулы воды и способности к сильному взаимодействию. Именно благодаря аномальным свойствам воды обеспечивается сохранность жизни на земле. Вода может существовать в трех агрегатных состояниях. В жидком состоянии она существует именно в тех температурных интервалах, которые подходят для жизненных процессов. При замерзании вода превращается в лед и ее объем увеличивается на 10%. Замерзание идет сверху вниз, т.к. лед легче воды. Эта особенность имеет большое значение для жизни обитающих в водоемах организмов. Если бы лед был тяжелее воды, водоемы бы промерзали до дна, и жизнь бы в них прекращалась.

Высокая удельная теплоемкость воды, медленное нагревание и охлаждение наряду с другими факторами определяет суточные, годовые и часовые колебания температуры океанов и озер. Эти колебания определяют различия в температурном режиме почв, оказывают сильное влияние на жизнь водных и почвенных организмов. Присутствующий в атмосфере водяной пар играет роль фильтра для солнечной радиации, а поверхностные воды - буферной системой, смягчающей действие экстремальных температур. Вода является главным фактором определяющим климат на поверхности Земли. Главная роль воды состоит в том, что она является средой и источником водорода для жизненных процессов. Вода - единственный источник, выделяемый в атмосферу при фотосинтезе. Вода составляет 89-90% массы растений и 75% массы животных, 65% массы человеческого тела.

***Химические свойства*.** Прежде всего, она важна как универсальный раство­ритель, необходимый для протекания биохимических реакций. Вода прекрасно растворяет многие ионные и полярные ковалентные сое­динения. Кроме того, сама вода способна выполнять каталитические функции, на что уже давно обратили внимание. Например, сухой хлористый водород не реагирует с аммиаком и металлами. Метал­лический натрий не горит в сухом хлоре, а алюминий не взаимо­действует с иодом, однако добавление воды вызывает бурную реак­цию между ними. Таких примеров известно множество, и это по­зволяет считать воду самым универсальным катализатором. Далее, вода, с точки зрения кислотно-основных свойств, пред­ставляет собой истинный амфолит, так как содержит равное коли­чество катионов водорода и гидроксильных анионов.

2Н2О = Н3О+ + ОН-

НCl + Н2О = Н3О+ + Cl-

NH3 + Н2О = NН4+ + OH-

Вода вступает в химическое взаимодействие со многими про­стыми и сложными веществами. В частности, следует отметить ре­акции гидролиза, идущие без изменения степеней окисления.

Среди реакций гидролиза значимыми для биосистем являются гидролитические процессы с солями, входящими в состав биосред, а также гидролиз полипептидов, липидов, нуклеотидов. Обратимый гидролиз молекулы аденозинтрифосфата (АТФ) является ключевой реакцией биоэнергетики.

Еще одно важное свойство воды - ее донорная активность, вы­званная присутствием у атома кислорода неподеленных электрон­ных пар. Окислительно-восстановительные превращения воды определяются двумя полуреакциями:

2Н+ +2е = Н2 и 2Н2О = О2+ 4Н+ + 4е

Вода окисляет металлы расположенные до олова с образованием оксидов (щелочно-земельные и другие металлы до олова) и гидроксидов (щелочные металлы).

Вода является важным восстановителем в биохимических реакциях.

***Радиолиз воды*.** Помимо гетеролитической диссоциации воды возможно и ее гомолитическое разложение, которое не идет при обычных условиях, так как стандартная энтальпия разложения воды на кислород и водород составляет +575 кДж/моль, то есть молекула воды обладает высокой термодинамической стабильностью. Однако воздействие сильных источников энергии ультрафиолетового и γ-излучения может вызвать распад воды при обычных температурах. Распад воды под действием радиации лежит в основе химизма лучевого поражения. При этом будут параллельно происходить два процесса: возбуж­дение молекул воды и выброс электрона:

1. Поглощение γ-кванта молекулой воды и ее переход в возбуж­денное состояние:

НОН+hν→ НОН\*

2. Далее возможен гемолитический распад возбужденной моле­кулы воды:

НОН\* → Н• + ОН•

3. Образовавшиеся свободные радикалы могут претерпевать следующие превращения:

2Н• → Н2

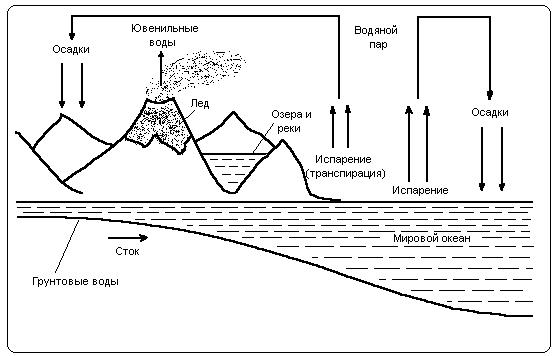
2ОН• →Н2О2

Н• + ОН• → НОН

Из их числа последняя реакция - рекомбинация с образованием - не вызывает каких-либо нежелательных эффектов. Две же первые приводят к появлению в плазме или тканях активного восстановителя - водорода и сильного окислителя - перекиси водорода, могут атаковать молекулы биосубстрата (ферментов, нуклеиновых кислот, липидов клеточных мембран и др.) и приводить их к чтимым трансформациям. Однако не следует забывать, что атомарный водород и гидроксильный радикал - еще более активные восстановитель и окислитель, соответственно.

Таким об­разом, нарушаются кислотно-основной и окислительно-восстанови­тельный баланс биосред. Надо помнить, что один γ-квант может вызвать разложение более одной молекулы воды. В частности, при его энергии 100 эВ при комнатной температуре распадается от шести до восьми молекул воды. При этом и соотношение продуктов радиолиза будет изменятся так как они возникают в результате серии превращений.

***Круговорот воды*.** Заключается преимущественно в испарении воды с поверхности суши и моря, ее переносе с воздушными массами, конденсации паров и выпадении осадков. Кроме того, в этом процессе участвуют ювенильные воды недр, извергающиеся на поверхность суши, воды поверхностного стока и транспирационная влага растений.



На Земле выделяют два основных круговорота: 6ольшой (геологический) и малый (биотический). Большой круговорот длится сотни тысяч или миллионы лет. Он заключается в том, что горные породы подвергаются разрушению, выветриванию, а продукты выветривания, в том числе растворимые в воде питательные вещества, сносятся потоками воды в Мировой океан. Здесь они образуют морские напластования и лишь частично возвращаются на сушу с осадками, с извлеченными человеком из воды организмами. Крупные медленные геотектонические изменения, процессы опускания материков и поднятия морского дна, перемещения морей и океанов в течение длительного времени приводят к тому, что эти напластования возвращаются на сушу, и процесс начинается вновь.

Малый круговорот, являясь частью большого, происходит на уровне биогеоценоза и заключается в том, что питательные вещества почвы, вода, углерод аккумулируются в веществе растений, расходуются на построение тела и жизненные процессы как их самих, так и организмов-консументов. Продукты распада органического вещества почвенной микрофлорой и мезофауной (бактерии, грибы, черви, моллюски, насекомые, простейшие и др.) вновь разлагаются до минеральных компонентов, опять-таки доступных растениям и вновь вовлекаемых ими в поток вещества.

Круговорот химических веществ из неорганической среды через растительные и животные организмы обратно в неорганическую среду с использованием солнечной энергии химических реакций носит название биогеохимического цикла, все она протекают в природе на уровне биогеоценоза. От того, насколько регулярно осуществляется круговорот любого элемента, зависит продуктивность биогеоценоза, что имеет особое значение для сельскохозяйственного производства и выращивания лесов. Так, в кислых средах, характерных для торфяных почв, фосфор связывается в комплексы с алюминием, железом, марганцем и становится недоступным для растений. В этом состоит причина низкой продуктивности торфяных почв. В сельском хозяйстве применяется известкование почв с целью снижения их кислотности, повышения доступности фосфора растениям.

Вмешательство человека так или иначе нарушает процессы круговорота. Например, вырубка лесов или повреждение ассимиляционного аппарата растений промышленными выбросами приводит к снижению интенсивности усвоения углерода. Избыток органических элементов в воде вследствие поступления в нее промышленных стоков приводит к эвтрофикации водоемов и перерасходу растворенного в воде кислорода, что исключает возможность существования здесь аэробных организмов. Сжигая ископаемое топливо, фиксируя атмосферный азот в продуктах производства, связывая фосфор в детергентах, человек как бы замыкает на себя круговорот элементов, что нередко вынуждает его полностью управлять химией окружающей среды.

В отличие от скорости большого (геологического) круговорота скорость круговоротов (или время переноса) биогенных элементов значительно меньше. Считается, что время переноса атмосферного углерода составляет около 8 лет, так как ежегодно в наземных экосистемах в круговорот вовлекается примерно 12% содержащегося в воздухе диоксида углерода. Общее время круговорота азота оценивается более чем в 110 лет, кислорода - в 2500 лет.

**Пероксид водорода.** Формула и строение. Молекула пероксида водорода H202 содержит пероксо­группу -О-О-; степени окисления элементов: H+1 0 -1.

***Свойства***. В чистом (свободном от воды) виде пероксид водорода пред­ставляет собой светло-голубую жидкость. Очень взрывоопасен. В продажу поступает обычно 30 %-ый водный раствор, называемый nергидролем, или 3 %-ый раствор. На свету и под действием катализаторов (пыль, кровь, платина) пероксид водород легко paзлагается 2Н2О2 = 2Н2О + О2 . Проявляет сильные окислительные свойства в кислотной среде, в виде чистого вещества или ~ концентрированного раствора пероксид водорода опасен в обращении, так как вызывает ожоги кожи (белые пятна, которые через некоторое время исчезают).

***Дейтерий***. Символ D или 2Н (тяжелый водород). Относительная атомная масса 2,0141. В свободном состоянии дейтерий существует в виде, моле­кул D2 которые вдвое тяжелее молекул протия; химические свойства дейтерия и протия схожи, хотя дейтерий реагирует медленнее.

Тяжелая вода (оксид дейтерия) D2O. Это изотопная разновидность воды. В природных водах массовое отношение между D20 и Н2О равно 1: 5500 (указанное соотношение предполагает, что весь дейтерий находится в виде тяжелой воды D2O, хотя в действительности имеется смесь D20 и полутяжелой воды HDO). Т. пл. 3,813 ОС, т. кип. 101,43 ОС, плотность 1,105 г/см3. Ядовита, вследствие худших (по сравнению с обычной водой) растворяющих свойств. Используется как теплоноситель и замедлитель нейтронов в ядерных реакторах.

***Тритий***. Символ Т или 3Н (сверхтяжелый водород). Радиоактивный эле­мент, получается в ядерных реакциях. В природе об­разуется в верхних слоях атмосферы при соударении нейтронов высокоэнер­гетического (космического) излучения и атомов, например азота. При радиоактивном распаде тритий испускает β-частицы и переходит в 3Не (период полураспада 12,34 года). Известна и сверхтяжелая вода Т2О с Т. пл. 4,5 оС.

**s-Металлы.**

***Структура и свойства s-металлов.***

S-элементами называются элементы первой и второй групп, а также гелий, который находится в 8 группе периодической таблицы. Все они кроме водорода и гелия являются металлами. Металлы первой группы называются щелочными, металлы второй группы, за исключением бериллия, называются щелочноземельными. Франций, завершающий первую группу и радий завершающий вторую группу являются радиоактивными элементами.

*Структура.* Все s-металлы имеют на внешнем валентном электронном уровне по 1 или 2 электрона. Они обладают способностью легко отдавать эти электроны, образуя устойчивые ионы, с устойчивой электронной конфигурацией благородных газов. Поскольку s-металлы высоко электроположительны, т.е. легко отдают свои электроны, они не встречаются в природе в свободном виде. Однако их ионы широко распространены в природе.

Таблица. 1.

Содержание s-металлов в земной коре.

|  |  |
| --- | --- |
| Металлов и катионов металлов | Содержание земной коре в 104% |
| Литий  Натрий  Калий  Рубидий  Цезий  Франций  Бериллий  Магний  Кальций  Стронций  Барий  Радий | 20  23000  21000  90  3  Отсутствует  2,6  23000  41000  370  500  6х10-7 |

***Физические свойства****.* Так как в периоде нарастает значение энергии ионизации и электроотрицательности, то металлы первой группы намного легче отдают свой электрон, образуя ион, чем металлы первой группы. В обеих группах происходит убывание значения энергии ионизации и электроотрицательности при перемещении от лития к цезию, от бериллия к барию, так как увеличивается размер атом и внешние электроны становятся все более экранированными от ядра. Вследствие этого, нарастают металлические свойства. Все s-металлы при комнатной температуре и нормальном давлении находятся в твердом состоянии и имеют металлическую кристаллическую решетку. Так как на внешнем электронном уровне s-металлов находятся по 1 или 2 электрона, то плотность «электронного газа» в кристаллической решетке достаточно мала. Вследствие этого, металлы первой группы очень мягкие и имеют малое значение плотности по сравнению с другими металлами. Литий, натрий, калий легче воды и плавают на ее поверхности, реагируя с ней. Металлы второй группы тверже, чем металлы первой группы. Они имеют сравнительно более высокие значения плотности, хотя гораздо меньшую, чем у d-металлов. Низкие температуры кипения и плавления также непосредственно связаны с особенностями их кристаллической решетки.

## Таблица. 2

Физические свойства s-металлов.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Металл | Т кип., 0С | Т пл., 0С | Плотность, кг/м3 |
| Литий  Натрий  Калий  Рубидий  Цезий  Франций  Бериллий  Магний  Кальций  Стронций  Барий Радий | 1347  883  774  688  678  677  2970 (повыш. давлении.)  1090  1484  1384  1637  1140 | 180  97  63,8  39  28  27  1278  649  839  769  729  700 | 534  971  862  1532  1873  -  1847,7  1738  1550  2540  3594  5000 |

***Реакционная способность s-металлов. Химические свойства.***

Металлы первой и второй группы существуют в соединениях во вполне определенных состояниях окисления +1 и +2, металлы легко окисляются, образуя одно- и двухзарядные ионы. Легкость окисления характеризует их как сильных восстановителей, вследствие этого наиболее характерными являются реакции с сильными окислителями (галогенами).

Однако их нельзя использовать в качестве восстановителей в водных растворах, т.к. они бурно реагируют в первую очередь с водой, образуя щелочи или оксиды металлов. В неводных средах они восстанавливают неметаллы и некоторые соединения, например, аммиак.

1. Реагируя кислородом образуют смесь оксидов различного состава (оксиды и пероксиды). Например, Na+O2=Na2O (1800C) + Na2O2(3000C) + NaO2 (3000C)

#### Вследствие этого, необходим контроль по температуре для получения оксидов нормального строения.

1. Реагируя с водородом, за исключением бериллия, образуя гидриды.

Ca + H2 = CaН2

1. Реагирует с галогенами. 2Na + Cl2 = 2NaCl
2. Реагируя с азотом металлы второй группы и литий, образуют нитриды. 6Li+ N2 = 2Li3N
3. Реагируя с серой, образуют сульфиды. 2Na + S = Na2S
4. Реагируя с углеродом, образуют карбиды (ацетилениды).

Ион [С≡С]2-. 2Na + 2С = Na2С2

1. Реагируя с кислотами, образуют соли. Металлы первой группы реагируют со взрывом, у металлов второй группы реакционная способность нарастает с ростом порядкового номера.
2. Органические соединения. Металлы первой группы замещают водород, в органических кислотах образуя соли (СН3СООNa). Магний образует металлорганические соединения типа СН3MgBr (реактив Гриньяра).
3. Растворимость солей металлов первой и второй группы:
4. все соли металлов первой группы растворимы (исключение фторид лития),
5. соли металлов второй группы имеющие анион с зарядом –1 (хлориды, бромиды, иодиды, нитраты) растворимы, за исключением фторидов и гидроксидов,
6. соли металлов второй группы, имеющие анион с зарядом –2, как правило нерастворимы (сульфаты, карбонаты, хроматы CrО42-), исключение некоторые соли магния и кальция.
7. Нитраты металлов первой группы и соли металлов второй группы имеют тем большую растворимость, чем ниже в группе расположен металл. Исключением являются металлы обеих групп, карбонаты металлов первой группы и гидроксиды металлов второй группы.

***Качественный анализ на s-металлы по окрашиванию пламени.***

Металлы первой группы и некоторые металлы второй группы имеют характерную реакцию окрашивания пламени.

## Таблица 3

Цвет пламени при качественном анализе на наличие s-металлов.

|  |  |
| --- | --- |
| Металл | Цвет пламени |
| Литий  Натрий  Калий  Рубидий  Цезий  Кальций  Стронций  Барий | Алая  Золотисто-желтая  Сиреневая (фиолетовая)  Красная  Голубая  Кирпично-красная  Малиновая  Яблочно-зеленая |

**D – элементы. Переходные элементы.**

Понятие переходные элементы обычно используются в упрощенном смысле для обозначения любого из d – или f – элементов. Эти элементы действительно занимают промежуточное положение между электроположительными s-элементами и электроотрицательными р-элементами. Переходными элементами называются элементы с частично заполненными d – и f – орбиталями. Это определение исключает медь и цинк, но данные элементы обладают свойствами характерными для переходных элементов.

d-элементы образуют в таблице Менделеева три переходных ряда в 4, 5, 6 периодах.

*Первый ряд.* Он включает в себя 10 элементов от скандия до цинка, характеризующихся застройкой внутренней d-орбитали. Заполнение электронами электронных подуровней данных элементов протекает в следующей последовательности: 1s22s22p63s23p64sn3dn. Заполнение подуровня 4sn раньше 3dn объясняется меньшим значением энергии данного уровня. Следует отметить две аномалии: Cr и Cu имеют всего по 1 электрону на 4sn. Это связано с наибольшей устойчивостью полузаполненных и полностью заполненных орбиталей, по сравнению с частично заполненными.

***Физические свойства.*** Все d-элементы являются металлами. Большинство из них имеет характерный металлический блеск. Прочность их по сравнению с s-элементами значительно выше. Они прочны, тягучи, ковки. В целом характеризуются высокими температурами кипения и плавления.

## *Таблица 5*

Физические свойства некоторых d-металлов.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Элемент | Т кип., 0С | Т пл., 0С |
| Титан | 3260 | 1670 |
| Железо | 3000 | 1540 |
| Ванадий | 3450 | 1900 |

Это объясняется прочностью металлической связи, т.к. d-элемены могут поставлять не только внешние, но и предвнешние электроны в «электронный газ». D-элементы характеризуются более высокими значениями плотности по сравнению с другими металлами, т.к. атомные радиусы не велики и в ряду практически не изменяются. Эти элементы – это хорошие проводники электрического тока, особенно хром, молибден и ванадий, имеющие электронную конфигурацию d5s1, чем имеющие электронную конфигурацию d5s2.

***Химические свойства.*** Электроотрицательность и энергия ионизации металлов первого переходного ряда увеличиваются направлении от скандия до цинка. Это означает, что металлические свойства постепенно ослабевают в указанном направлении. Такое изменение свойств проявляется и в дальнейшем: возрастает окислительно-восстановительный потенциал от отрицательных к положительным значениям. Для всех за исключением меди значения отрицательны, поэтому они вытесняют водород из кислот и образуют водные растворы, содержащие ионы этих металлов. Однако некоторые из них медленно реагируют с минеральными кислотами, по причине образования оксидной защитной пленки на поверхности металла (титан, хром, ванадий).

d-элементы и их соединения обладают рядом свойств:

* Образование соединений внедрения. D-элементы образуют соединения внедрения с неметаллами имеющими небольшие атомные радиусы водород, углерод, азот. Свое название они получили по тому, что считается, что неметаллические атомы проникают в междоузлья металлической решетки. Однако в настоящее время установлено, что структура данных соединений отличается от структуры исходных металлов. Соединения внедрения обычно имеют нестехиометрический состав и металлы находятся в них в своих степенях окисления. TiH1,7, PdH0,6, VH0,5, TiC, TiN, VN. Эти соединения имеют большую твердость, высокую температуру плавления и являются хорошими проводниками.
* Переменные состояния окисления. Для d-элементов характерно наличие несколько состояний окисления. Число их нарастает при переходе от скандия до цинка и достигнув максимума у марганца и вновь убывает.

## *Таблица 6.*

Формы устойчивых оксидов d-металлов первого ряда.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Элемент / степень окисления | +1 | +2 | +3 | +4 | +5 | +6 | +7 |
| Sc |  |  | Sc2O3 |  |  |  |  |
| Ti |  |  | Ti2O3 | TiO2 |  |  |  |
| V |  |  | V2O3 |  | V2O5 |  |  |
| Cr |  |  | Cr2O3 |  |  | CrO3 |  |
| Mn |  | MnO |  | MnO2 |  |  | Mn2O7 |
| Fe |  | FeO | Fe2O3 |  |  |  |  |
| Co |  | CoO | Co2O3 |  |  |  |  |
| Ni |  | NiO |  |  |  |  |  |
| Cu | Cu2O | CuO |  |  |  |  |  |
| Zn |  | ZnO |  |  |  |  |  |

В таблице приведены устойчивые оксиды, но данные элементы могут образовывать и неустойчивые оксиды. Например, марганец в степенях +1, +3, +5, +6.

* Парамагнетизм. Катионы и соединения d-элементов обычно парамагнитны. Это значит, что ионы и соединения, будучи помещены в магнитное поле, втягиваются им, т.е. перемещаются по направлению возрастания напряженности магнитного поля. Неспаренные электроны, вращаясь вокруг ядра создают собственный магнитный момент и он тем больше, чем больше количество неспаренных электронов. Поэтому в первом ряду марганец двухвалентный, железо трехвалентное имеющие по 5 неспаренных электронов обладают самыми большими магнитными свойствами. В том же ряду Co, Ni, Fe обнаруживают свойство ферромагнетизма – разновидность парамагнетизма при которой металл сохраняет намагниченность после устранения внешнего магнитного поля. Диамагнетики – вещества выталкиваемые магнитным полем, перемещающиеся по направлению ослабления напряженности магнитного поля. Они не содержат неспаренных электронов. Это ионы s-элементов.
* Образование комплексов. Это одно из важнейших свойств d-элементов. Комплексный ион образуется в том случае, когда одна или несколько молекул или ионов отрицательно заряженных, присоединяются к центральному атому в результате, образуя координационные связи.

K3[Fe(CN)6] – гексацианоферрат калия

[Fe(H2O)6]Cl3 – хлорид гексаакважелезо (III)

Центральный атом – d-элемент; лиганды – циано, аква; внутренняя сфера - [Fe(H2O)6]; внешняя сфера - K3; координационное число равно числу лигандов.

Комплексные ионы могут быть электронейтральными, положительно- и отрицательно-заряженными. Заряд этот делокализован по всему иону и равен сумме зарядов лигандов и центрального атома. Простые лиганды (H2O, CN-, NH3) или монодентантные. Существуют бидентантные и тридентантные лиганды. Геометрическая форма комплекса зависит от координационного числа центрального атома. Комплексы с к.ч.=2 – линейны, с к.ч.=4 – тетраэдр или плоский квадрат, к.ч.=6 – октаэдр. Мерой устойчивости комплекса служит константа устойчивости:

Fe(H2O)63+ + 6CN- = Fe(CN)64- + 6H2O

Куст.= [Fe(CN)6]4-/ [Fe(H2O)6]3+[CN-]6

Кнестойкости = 1/Куст.

* Образование окрашенных соединений. Соединения d-элементов имеют различные окраску. Например титан (III) – (пурпурная), ванадий (III) – (зеленая), хром (III) – (фиолетовая). Это объясняется тем, что различные вещества отражают определенные длины волн.
* Способность катализировать реакции. Выступают в роли катализаторов во многих химических реакциях, благодаря наличию в структуре d-электронов.

**Тяжелые переходные металлы.**

Это элементы 5 и 6 периодов, 2 и 3 ряд переходных элементов. Они имеют много общего с элементами первого ряда. Они все металлы, все склонны к комплексообразованию. В тоже время тяжелые металлы более тугоплавки, проявляют в соединениях более высокие степени окисления.

***В природе****.* Из 20 тяжелых металлов – Ag, Au, Hg – относятся к 7 металлам древности. Золото встречается в природе в самой своей устойчивой форме – самородной, серебро и ртуть - в виде сульфидов. Серебро и золото относятся к благородным металлам, туда же относятся и рутений, платина, родий, палладий, осмий, иридий. Это наиболее редкие металлы, содержание которых в земной коре не превышает 10-7 – 10-8 %. В относительно больших количествах 10-2 – 10-4 % в земной коре содержится иттрий, лантан, цирконий, гафний, ниобий, тантал, молибден, вольфрам (виде смешанных оксидов, солей кислородсодержащих кислот).

***Строение*.** При переходе от первого ко второму рядуd-элементов заряды ядер элементов увеличиваются на 18 единиц и появляются две заполненные орбитали 4р65s2, а главное квантовое число d-оболочки увеличивается на единицу. Следовательно, растут размеры атомов, и уменьшается их электроотрицательность. Энергия ионизации в целом уменьшается. У переходных элементов 2 и 3 рядов снижение значения энергии ионизации свидетельствует об относительной доступности d-электронов. Поэтому для них характерны более высокие значения степеней окисления, не менее +3 с максимальным значением +8 у рутения и осмия.

***Физические свойства*.** За исключением ртути, которая является единственным жидким металлом при комнатной температуре (температура замерзания = -38,90С) все тяжелые металлы довольно тугоплавки и малолетучи. Плотность, температуры кипения и плавления данных элементов, как и у первого ряда закономерно изменяется по периоду. Достигнув максимума на рутении – радии во втором ряду, на осмии – иридии в третьем ряду к концу каждого ряда падает.

***Химические свойства*.** По химической активности тяжелые d-элементы несколько уступают первому ряду металлов, в пределах же самих рядов их реакционная способность различна.

Наиболее активные первые элементы рядов иттрий и лантан: окисляются на воздухе, реагируют с водой с выделением водорода, легко растворяются в разбавленных кислотах, при температуре 2000С реагируют с галогенами и многими другими металлами. **Далее по ряду их химическая активность снижается и повышается их устойчивость к окислению.**

Однако следующие три элемента каждого ряда могут быть легко переведены в раствор горячей серной кислотой, а иногда и азотной, несмотря на наличие защитной оксидной пленки на поверхности (цирконий, ниобий, молибден, гафний, тантал, вольфрам). Они образуют катионы (в кислых растворах со степенью окисления +3 и +4). При умеренном нагревании (300 – 4000С) перечисленные металлы взаимодействуют с большинством неметаллов: галогенами, кислородом, фосфором, серой, селеном.

Технеций и рений занимают промежуточное положение между химически активными и химически пассивными (благородными) металлами. Они не взаимодействуют с большинством обычных кислот и реагируют лишь с кислотами – окислителями - азотной, серной концентрированной, с царской водкой (HNO3 + HCl 1:5). При этом они переходят в анионные формы:

Tc + 6H- + 7NO3- = TcO4- + 7NO2 + 3H2O. Также могут быть переведены в раствор перекисью водорода (TcO4-, ReO4-). Оба металла при температуре взаимодействуют с кислородом, галогенами, серой, причем степень их активности зависит от степени их дисперсности; компактный рений не окисляется и при 10000С, а порошок при 3000С образует летучий оксид Re2O7.

Следующими идут благородные металлы, отличающиеся большой устойчивостью к окислению. Для перевода их в раствор, данные металлы сплавляют с окислителем и щелочами или нагревают в царской водке (кроме серебра, т.к. образуется защитный слой сульфидной пленки). Порошкообразные металлы способны взаимодействовать при температуре с галогенами и другими наиболее активными неметаллами. Например, с водородом образуют соединения внедрения (1 объем палладия поглощает 900 объемов водорода при н.у.).

Завершают 2 и 3 ряды кадмий и ртуть. Кадмий более активный элемент, чем ртуть, он растворяется в разбавленных кислотах. Ртуть взаимодействует лишь с кислотами – окислителями. Кадмий тускнеет на воздухе ( оксидная пленка). Уникальность ртути не только в том, что она является жидким металлом при н.у., но и в том, что она заметно летуча. При 20 0С 1 куб. м. воздуха содержит 15 мг паров ртути. Пары ртути чрезвычайно ядовиты (ПДК=0,01 мг/м3) Ртуть не реагирует с сухим воздухом, но окисляется с влажной поверхности, способна реагировать с серой (демеркуризация с порошкообразной серой (неэффективен из-за малой скорости), другой способ с трихлоридом железа). Со многими металлами ртуть образует сплавы (амальгамы). Подводя итог, мы можем сформулировать следующее: все свойства, достигнув максимума в середине ряда, затем убывают. Переходные металлы 3 ряда еще более инертны, чем элементы 2 ряда. Например, элементы от технеция до кадмия легче окисляются, чем их аналоги в 3 ряду. В основе этих аналогий лежат особенности электронного строения атомов переходных элементов.

**Элементы 17 группы периодической таблицы. Галогены.**

Галогены составляют 17 группу периодической таблицы Менделеева. На их внешней орбитали ns2np5 электронов. Этим определяется наличие у них сходных физических и химических свойств. Но особенности их электронного строения придают им индивидуальные особенности.

F 2s22p5

Cl 3s23p5

Br 4s24p5

I 5s25p5

At 6s26p5

Электронная оболочка фтора отлична от других галогенов отсутствием р-электронов в остове и вакантной d-орбитали. Изменение химических и физических свойств в ряду At – Cl определяется уменьшением размеров валентных орбиталей, а при переходе от хлора к фтору уменьшение размеров сопровождается еще и резким изменением всего состояния энергетической орбитали. Следовательно, последовательное изменение свойств в ряду от астата к фтору нарушается при переходе от хлора к фтору.

**Фтор** в небольшом атоме электроны связаны с ядром лучше, чем в атомах остальных элементов, энергия ионизации также небольшая. Но с другой стороны в небольшом атоме велико межэлектронное отталкивание и «лишний» электрон увеличивает нестабильность системы. Поэтому сродство к электрону у фтора хотя и велико, но меньше чем у хлора. При образовании молекулы F2 4 электрона располагаются на разрыхляющих орбиталях, и, следовательно, энергия связи невелика. Это и определяет химические свойства атома.

1. отсутствие положительных степеней окисления.
2. Низкое значение энергии активации реакций с участием молекулы F2. Например образование фтороводорода из простых веществ идет со взрывом.
3. сильный окислитель, окисляет даже кислород из воды с образованием фтороводорода.
4. стремление максимально использовать валентные электроны партнеров. Именно со фтором реализуются высшие степени окисления многих элементов SF6, BiF5.

Все бинарные соединения фтора относятся к одному классу — фтори­дов, в котором фтор находится в степени окисления -1.

Бинарные фториды довольно резко делятся на ионные (NaF, MgF2) и ковалентные (SiF4, A1F3). Соединений с промежуточным характером связи немного. По химической природе ионные фториды являются основными, а ковалентные - кислотными. Взаимодействуя друг с дру­гом, они образуют комплексные соли:

2NaF + SiF4 =Na2[SiF6], 3NaF + A1F3 = Na[AlF6].

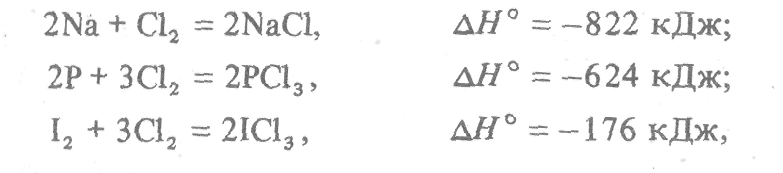
Поскольку атом фтора имеет небольшой радиус, он может замещать водород в органических молекулах. Фторорганические полимеры - фторопласты — обладают очень высокой химической стойкостью.

Применение фтора связано с производством фторорганических материалов -фторопластов, хладагентов и т. д.; оптических материалов и, в частности, матери­алов для волоконной оптики; специальных материалов для электронной техники, обладающих ионной проводимостью.

**Хлор**. В атоме хлора валентные электроны находятся дальше от ядра, чем в атоме фтора, что приводит к уменьшению потенциала иониза­ции, хотя он остается еще настолько велик, что катион С1+ не существует.

Межэлектронное отталкивание валентных электронов в атоме хлора за­метно меньше, чем в атоме фтора, и «лишний» электрон не так сильно дестабилизирует систему, поэтому из всех атомов галогенов атом хлора обладает максимальным сродством к электрону.

Окислительные свойства молекулярного хлора, меньше, чем у фтора, но достаточно велика для того, чтобы хлор проявлял сильные окислительные свойства. Большая часть соединений хлора относится к классу хлоридов, в которых хлор находится в степени окисления -1. Большинство элементов реагирует с хлором непосредственно:



хотя некоторые хлориды получают только косвенным путем. Например, углерод не реагирует с хлором, и его хлорид получают по реакции:



Молекула Сl заметно прочнее, чем F2 , и поэтому энергии активации реакций с хлором выше, чем с фтором. Некоторые простые вещества — фосфор, натрий, сурьма - самовозгораются в атмосфере хлора, однако реакция с водородом при стандартных условиях заморожена. При нагревании, сильном освещении или электрическом разряде хлор взаимодействует с водородом со взрывом.

Вода катализирует многие реакции с участием хлора. Например, хорошо осушенный хлор при стандартных условиях практически не реагирует со многими металлами, в частности с железом. Это позволяет хранить сжиженный хлор в стальных баллонах.

Как и фториды, хлориды делятся на ионные (основные) и ковалентные (кислотные), но соединений спромежуточным типом связи, образующих, как правило, координационные системы, значительно больше, чем в классе фторидов.

Помимо хлоридов хлор образует соединения, в которых он находит­ся в положительных степенях окисления, в основном нечетных. Это окси­ды, фториды и нитрид хлора C13N, а также их производные.

Хлор широко применяется в промышленности в качестве сильного и дешево­го окислителя. Он используется в органическом синтезе, в производстве хлорной извести, для отбеливания целлюлозы, для обеззараживания питьевой воды. Значи­тельное количество хлора потребляется при получении цветных металлов методом хлорной металлургии.

**Бром.** Основные тенденции в изменении свойств при переходе от хлора к брому обусловлены увеличением размера валентной оболочки и атома в целом. Энергия связи валентных электронов с ядром умень­шается и, как следствие этого, уменьшаются и потенциал ионизации, и сродство к электрону.

Увеличение размеров атомов, а значит, и межатомных расстояний в молекулах приводит к уменьшению энергий связи как в молекуле Вг2, так и в соединениях брома с другими элементами. Энтальпии обра­зования бромидов менее экзотермичны, чем хлоридов.

С другой стороны, у брома по сравнению с хлором и фтором больше размеры атомов и общее число электронов в молекуле, а поэтому силь­нее межмолекулярное взаимодействие. Вследствие этого температура кипения брома выше, чем фтора и хлора.

При стандартных условиях бром-жидкость. Концентрация веще­ства в жидкой фазе больше, чем в газе, и реакции с жидким бромом протекают зачастую более энергично, чем с газообразным хлором. На­пример, компактные алюминий и железо, не реагирующие с хлором при комнатной температуре, возгораются при соприкосновении с жидким бромом, хотя энтальпии образования бромидов менее экзотермичны, чем соответствующих хлоридов (-704 и -399 кДж/моль) :

Следовательно, различия в течении реакций определяются исключи­тельно кинетическими причинами.

В отличие от хлора, остовные электроны атома брома включают не только s- и *р-,* но и d-электроны. Следствием этого является то, что ва­кантные d-орбитали атома брома меньше экранированы от положитель­ного заряда ядра и менее эффективно участвуют в образовании связей. Соединения с положительными степенями окисления для брома менее характерны, чем для хлора. Это явление, известное как „вторичная периодичность".

Бром применяется в основном при производстве красителей, а также во мно­гих других органических синтезах. Соединения брома используются в качестве фотоматериалов (AgBr) и медикаментов.

**Иод.** При увеличении главного квантового числа валентных электро­нов энергетические уровни валентной оболочки сближаются, а энергия взаимодействия электронов с ядром уменьшается. Свободный иод – твердое вещество с заметным металлическим блеском, обусловленным частичной делокализацией электронов в молекулярной кристаллической решетке. Потенциал ионизации атома иода уже настолько мал, что стано­вится возможным реальное существование катиона I+. В воде он не­устойчив, а в неводном, например эфирном, растворе может быть полу-га в результате диспропорционирования I2:

I2 +AgN03 ~~эфир~~ IN03 +AgI.

Реакционная способность твердого иода заметно меньше, чем других галогенов, хотя при нагревании он легко реагирует со многими элемента­ми, образуя иодиды.

Соединения иода, в которых он находится в положительных степенях их окисления, — оксиды, оксокислоты и их соли, пожалуй, столь же характерны для него, как и иодиды.

Основное применение иода и его соединений связано с фармацевтической промышленностью, медициной и фотографией. В аналитической химии окисление иодид-иона до свободного иода используется в иодометрии.

**Астат**. В природе этот элемент не встречается и получен искусственно при бомбардировке атомов висмута а-частицами. Наиболее долгоживущий из полученных изотопов At имеет период полураспада 8,3 ч.

Химические свойства астата подобны свойствам иода, но высшая степень окисления (+7) для At менее характерна, чем для иода.

Если какое-то количество атомов астата добавить к иоду, то в дальнейших химических реакциях астат будет сопровождать иод. Это подобие свойств используется в медицине. Астат является очень удобным излучателем для радиотерапии раковых опухолей. Химики синтезировали препараты иода, избирательно концентрирующиеся в различных органах, а поскольку астат сопровождает иод, то это его свойство позволяет вместе с препаратами иода вводить радиоактивный астат.

Галогены представляют собой самую реакционоспособную группу периодической таблицы. Они состоят из молекул с очень низким значением энергии диссоциации связи, а их атомы имеют по 7 электронов на внешнем уровне и поэтому очень электроотрицательны. Фтор ниболее электроотрицателен и реакционоспсособен. Реакционноспособность, неметаллические свойства уменьшаются с ростом радиуса атома и нарастают металлические, что согласуется с уменьшением значений их электроотрицательности от фтора (4,0) до иода (2,7) и уменьшением их окислительной способности (Е0 2,87В, 1,36В, 1,09В, 0,54В).

**Галогенводороды.** Соединения галогенов с водородом — галогеноводороды — образуются во многих реакциях с участием галогенов: при их взаимодействии с водой, в реакциях с органическими веществами, при гидролизе галогенидов и т. д.

При образовании связи Н—Гал образуется молекула с полярной ковалентной одинарной связью. По мере увеличения главного квантового числа валентного электрона в ряду F — I размеры его атомной орбитали увеличиваются, а плотность электронного облака уменьшается. В соот­ветствии с этим в ряду HF - HI увеличивается межатомное расстояние и уменьшается энергия связи Н—Галл.

**Физические свойства.**

При н.у. это б/ц газы с резким удушающим запахом. Хорошо растворимы в воде. В воде диссоциирует на ионы. Фтороводород обладает аномальной прочностью связи, вследствие этого характеризуется как слабая кислота и слабый электролит.

**Химические свойства.**

Хорошо растворимы в воде, причем растворимость увеличивается с ростом радиуса и следовательно с ростом длины связи. В водных растворах галогенводороды диссоциируют на ионы водорода и Гал-, следовательно их водные растворы являются кислотами, причем сила кислот нарастает с ростом радиуса. При повышенной температуре галогенводороды легко реагируют с металлами (100 – 2000С).

**Оксиды галогенов.** Соединения галогенов с кислородом относятся к классу оксидов. Фтор обладает оксиды в низших степенях окисления (OF2, O2F2), фтор не образует высших оксидов, поскольку он более сильный окислитель чем кислород. Остальные же галогены образуют как низшие, так и высшие оксиды.

+1 Г2О

+2 -

+3 -

+4 ГО2 (I2O4, I2O9)

+5 только I2O5

+6 только Сl2O6, BrO3

+7 Г2O7.

Оксиды брома и иода в чистом виде не выделены. Все они за исключением I2O4, I2O9 – кислотные оксиды и при взаимодействии с водой образуют кислоты.

Cl2O6 + H2O = HClO4 + HClO3 (хлорная и хлорноватая)

Все оксиды галогенов обладают сильными окислительными свойствами и используются как окислители. Например, ClO2 применяется при отбеливании бумаги, стерилизации воды; I2O5 при количественном определении СО: I2O5 + 5СО = 5СО2 + I2.

**Оксокислоты.** Cl2O, Cl2O7, I2O5 являются ангидридами кислот HOCl, HClO4, HIO3 соответственно. Все кислоты и их оксоанионы являются сильными окислителями (чем выше положительное значение Е0, тем легче протекает процесс восстановления, например, ClO4- + H2O + 2e = ClO3- + 2OH-). Единственная оксокислота фтора HOF разлагается на фтороводород и кислород. Из всех оксогалогенатов только три получены как индивидуальные вщества HClO4, HClO3, H5IO6. Остальные существуют только в водных растворах, причем сила кислот растет в ряду HГO - HГO4. Кистоты типа HГO, HГO2 – слабые, типа HГO3 - HГO4 – сильные.

**Интергалогениды.** Это бинарные соединения галогенов друг с другом типа ClF3, BrCl, IСl3. В этих соединениях, более легкий, а значит и более электроотрицательный галоген находится в отрицательной степени окисления, более тяжелый - в положительной. Большинство интергалогенидов это фториды. Все они имеют кислотный характер, немедленно и полностью гидролизуются водой. Жидкие при нормальных условиях, используются как растворители в некоторых реакциях, а также как фторирующие агенты.

**Элементы 16 группы периодической таблицы. Халькогены.**

Халькогены составляют 16 группу периодической таблицы Менделеева. На их внешней орбитали ns2np4 электронов. Этим определяется наличие у них сходных физических и химических свойств. Но особенности их электронного строения придают им индивидуальные особенности.

О 2s22p4

S 3s23p4

Se 4s24p4

Te 5s25p4

Po 6s26p4

Электроотрицательности данных элементов таковы, что с большинством других элементов образуют халькогениды, в которых находятся в степени окисления -2. Лишь в соединениях с кислородом и галогенами сера селен теллур способны проявлять положительные степени окисления +4, +6, но не +2 – она реализуется лишь в соединениях полония.

Наличие в атомах халькогенов двух неспаренных электронов приводит уже в простых веществах к возможности образования либо кратной связи, либо цепочечных структур. В кислородной молекуле реализуется механизм кратной связи, что является энергетически выгодным, т.к. пи-связь по прочности сравнима с сигма-связью. Для серы, селена теллура, наоборот энергетически выгодно образование цепочечных структур. Связанные Ван-дер-ваальсовыми силами они образуют более устойчивые формы простых веществ (например, S8).

**Кислород.**  - газ без запаха; жидкий - имеет синий цвет. О2 является парамагнетиком, т.к. содержит два неспаренных электрона, чрезвычайно реакционоспособен (с большинством химических элементов образует оксиды). Аллотропной модификацией кислорода является озон, образующийся из кислорода при электрических разрядах или под воздействием УФ-света. Это бесцветный токсичный газ с резким запахом. (Озоновый слой земной атмосферы необходим для защиты планеты от вредного УФ-излучения).

**Сера**. Элементарная сера встречается в отложениях вокруг вулканов и горячих источников. В виде сульфидов (пирит FeS2, галенит или свинцовый блеск PbS). Соединения серы встречаются в природном газе и нефти. Используется в производстве серной кислоты. Существует в виде нескольких аллотропных модификаций: ромбическая сера – вещество устойчивое при стандартных условиях, желтого цвета, кристаллы которого построены из молекул S8. При температуре 95,50 происходит полиморфное превращение в моноклинную серу, кристаллы которой получаются при кристаллизации из расплава при температуре119,20 в виде колец состава S8. Пластическая сера образуется при резком охлаждении разогретой до 2000 серы кристаллы которой содержат короткоцепочечные структуры, которые затем перегруппировываются во времени и превращаются опять в ромбическую серу.

Непосредственно сера не взаимодействует лишь с азотом и благородными газами, золотом и платиной. Тверофазыне реакции все заторможены, наиболее реакционоспособна сера в виде жидкости или паров. Образует ряд бинарных соединений сульфиды.

**Селен** присутствует лишь в немногих минералах, одним из промышленных источников являются хлопья пыли, которые накапливаются в ходе очистки медно-серных руд. Важное свойство селена – преобразовывать свет в электричество, что используется в фотоэлектрических элементах и в фотографии для измерения экспозиции. Ниже точки плавления 4900 селен является полупроводником.

У селена также имеются несколько аллотропных модификаций. При кристаллизации из раствора селен находится в виде молекул Se8, так называемый красный селен, аналогичный по строению ромбической сере. При медленной кристаллизации из расплава получают серый селен или гексагональный, наиболее устойчивая цепочечная структура. При быстром охлаждении расплава образуется аморфный или стекловидный селен.

Реакционная способность селен ниже, чем серы, но также образует ряд селенидов, свойства которых подобны сульфидам.

**Теллур** обычно сопутствует другим металлам, например, золоту. Чистый металлический теллур выглядит серебристо-белым, он токсичен и в чистом виде и ив виде соединений. Пары имеют чесночный запах.

Гексагональный теллур изоморфен серому селену. Кристаллы состава Te8 хрупки, малоустойчивы. Обладает полупроводниковыми свойствами.

Химическое поведение теллура подобно селену, но он еще менее реакционоспособен.

**Полоний** самый тяжелый элемент данной группы. Является радиоактивным металлом.

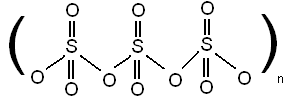
**Водородные соединения.**

Халькогены образуют яд соединений состава H2O – H2Te. Как и у галогенводородов энергия связи уменьшается. Что при водит к нарастанию кислотных свойств соединений, хотя они и являются слабыми кислотами. При нормальных условиях это ядовитые газы с неприятным удушливым запахом. Умеренно растворимы в воде.

Халькогеноводороды сильные восстановители. Все они горят в кислороде с образованием оксидов и воды, при недостатке кислорода образуются свободные халькогены. Окисляются галогенами

H2Se + 3Cl2 = SeCl4 + 2HCl

**Кислородные соединения.** В соединениях с кислородом сера, селен и теллур проявляют тенденцию к отдаче электронов, т.е. существуют в положительных степенях окисления. Каждый из элементов образует два ряда оксидов ЭО2 и ЭО3. За исключением газообразного диоксида серы, все остальные в стандартном состоянии – твердые полимерные вещества



Диоксид серы – бесцветный газ с резким запахом, он довольно хорошо растворим в воде. Твердый диоксид селена растворим в воде еще лучше, но диоксид теллура растворим плохо. Триоксиды серы и селена жадно поглощают воду, триоксид теллура с водой реагирует плохо.

Все оксиды проявляют кислотные свойства и взаимодействуют с растворами щелочей. Триоксиды являются сильными окислителями, но из-за хорошей растворимости в воде в ОВР в водных растворах учувствуют уже образованные кислоты. Диоксиды проявляют как окислительные так и восстановительные свойства.

Сернистых газ может быть восстановлен сероводородом до серы и воды и окислен диоксидом азота до триоксида серы и NO.

**Оксокислоты халькогенов.** Каждый из элементов образует два ряда кислот Н2ЭО3 и Н2ЭО4. Устойчивость кислот Н2ЭО3 невелика, диссоциируют на воду и диоксиды. Кислоты слабые, образуют два ряда солей: кислые и средние.

Устойчивость кислот Н2ЭО4 значительно выше. Серная кислота при н.у. жидкость, селеновая и теллуровая – твердые вещества. В случае серы и селена при переходе от Н2ЭО3 к Н2ЭО4 в молекуле возрастает число свободных атомов кислорода и соответственно увеличивается сила кислот. Напротив теллуровая H6TeO6 в которой нет атомов свободного от водорода кислорода – слабая кслота. Все эти кислоты являются окислителями, самым сильным является селеновая, затем теллуровая и только затем серная кислота. Как окислители реагируют с хлороводородом (окисляет до хлора), с сероводородом (до серы). С металлами реагирует восстанавливаясь до диоксида с образованием сульфата металла, но активные метла – цинк, магний и другие – восстанавливают до сероводорода.

**Серная кислота.** Двухосновная кислота, в чистом виде преставляет собой вязкую жидкость, поскольку образует протяженные межмолекулярные водородные связи. Является сильным обезвоживающим средством

С12Н22О11 + Н2SО4 = 11Н2О + 12С (ТВ)

В образовании кислотных дождей также участвуют оксиды азота.

Для устранения данного вида воздействия необходима очистка промышленных газовых выбросов от кислотообразующих соединений. (возможна промывка газов, но она очень дорога, а новые методы, например бактериальные только разрабатываются.

**Пниктогены. Элементы 15 группы периодической таблицы.**

Пниктогены составляют 15 группу периодической таблицы Менделеева. На их внешней орбитали ns2np3 электронов. Этим определяется наличие у них сходных физических и химических свойств. Но особенности их электронного строения придают им индивидуальные особенности.

N 2s22p3

P 3s23p3

As 4s24p3

Sb 5s25p3

Bi 6s26p3

Перед нами электронная конфигурация обладающая повышенной устойчивостью. В результате энергия ионизации данных элементов оказывается больше чем у соседних, а энергия сродства к электрону меньше.

Поэтому для элементов пятой группы характерны соединения где они выступают в отрицательных степенях окисления.

Характерные степени окисления +3, -3, +5. И лишь для висмута наиболее характерна +3. Наличие вакантных d-орбиталей позволяет проявлять элементам начиная с фосфора и до сурьмы состояние окисления sp3d. В особом положении находится азот. У него нет доступных вакантных орбиталей для промотирования своих электронов. Но наличие кратной связи уже в молекуле простого вещества говорит о возможности проявлять уникальное свойство – полностью передавать один электрон на орбиталь соседнего атома, близкого по химической природе ( О, N, С). И формально степень окисления считается равной +5. Данные соединения малоустойчивы и легко разлагаются например, азотная кислота на свету разлагается на оксид азота и воду.

Наличие трех неспаренных электронов позволяет пикногенам сочетаться в простых телах различными способами, образовывать не только цепочечные, но и плоскостные структуры (цепи Э2, Э4, и плоскости Эn). И как мы уже говорили при перемещении по группе вниз нарастают металлические свойства, в 15 группе они появляются уже у фосфора (черного фосфора – металлический блеск).

**Азот** составляет 78% атмосферы Земли. Бесцветный газ без запаха, достаточно инертный из-за высокой прочности связи N≡N. Вследствие этого реакции с азотом протекают лишь при высоких температурах 500-10000С. Реагирует с литием магнием и кальцием и d-элементами с образованием нитридов.

**Фосфор** в элементном виде не встречается, однако присутствует в минералах (апатитах фосфат кальция). Существуют три аллотропные модификации белый фосфор (ядовитый, очень реакционоспособный, обладающий свойством хемолюминисценции), красный фосфор (менее реакционоспособный, не ядовит, плохо растворим в воде) черный фосфор (наиболее устойчивая модификация, менее активен чем красный). Реагирует с галогенами, с металлами с образованием фосфидов, с неметаллами как восстановитель с образование бинарных соединений (например, фосфор плюс хлор = PCl5).

**Мышьяк**. При переходе от фосфора к мышьяку нарастает тенденция образования цепочечных структур и металлических свойств. Хрупкий полуметалл стального серого цвета встречается в элементарном виде и виде соединений (арсенопирит FeAsS и т.д.). Существует в виде двух аллотропных модификаций: желтой As4 (подобной белому фосфору, плохо растворим в воде) и серому As4 (металлическому мышьяку). При стандартных условиях мышьяк реагирует только с галогенами, но не окисляется кислородом. При нагревании образует оксид As­2O3. С тяжелыми металлами образует сплавы, со щелочными и щелочноземельными – бинарные соединения арсениды (Ca3As2, Co2As).

**Сурьма**. При переходе от мышьяка к сурьме продолжается нарастание металлических свойств. По внешнему виду сурьма токсичный бело-синий металл с низкой тепло и электропроводностью, достаточно хрупкий. Является нераспространенным элементом и входит в состав нескольких минералов (стибнит Sb2S3). При стандартных условиях также как и мышьяк и фосфор реагирует только с галогенами. При нагревании образует оксид Sb­2O3. С тяжелыми металлами образует сплавы или нестехиометрические твердые растворы. Растворимяе соединения сурьмы ядовиты.

**Висмут**. Мягкий серый металл, встречается в природе в элементарном виде и виде соединений (висмутин Bi2S3­, бисмит Bi2O3 и т.д.). при температуре 1200 становится ковким и пластичным. В компактном виде при стандартных условиях не реагирует с другими элементами, хотя подвергается поверхностному окислению. В виде порошка реагирует с галогенами с образованием тригалогенидов. При сильном нагревании образует оксид Bi­2O3 оксид Bi2O5 неустойчив. С металлами образует сплавы или нестехиометрические твердые растворы.

**Соединения с водородом**.

При перемещении по группе сверху вниз энергия связи атомов с атомом водорода уменьшается с ростом длины связи. При перемещении по периоду от 17 группы к 15 также уменьшается энергия связи, так как уменьшается электроотрицательность элементов, следовательно, убывает полярность связи. Поэтому соединения с водородом элементов 15 группы менее устойчивы, чем аналогичные соединения халькогенов.

При обычных условиях эти соединения – газы.

Аммиак проявляет основные свойства и диссоциирует в водном растворе с отщепление гидроксогруппы. Но при перемещении по группе нарастает длина связи, уменьшается энергия связи Э-Н, следовательно, нарастает кислотность соединений.

**Оксиды и оксокислоты.**

Для азота характерно образование оксидов во всех возможных степенях окисления:

N2O, NO, N2O3, NO2 = N2O4, N2O5. только последние три дают при реакции с водой кислоты, два первых члена ряды безразличные оксиды. N2O4 и N2O5 являются сильными окислителями.

Оксиды фосфора. Р2O3, Р2O5, более правильно написать Р4O6, Р4O10, т.к. в тетраэдрическую структуру Р4 между атомами фосфора при недостатке кислорода встраиваются атомы кислорода Р-О-Р и образуется Р4О6, при дальнейшем окислении образуются двойные связи Р=О и структура Р4О10. При гидролизе Р4О6 образуется Н3РО3 (фосфористая), а при гидролизе Р4О10 - Н3РО4 (фосфорная). Фосфор образует гораздо больше кислот чем азот, но самая распространенная Н3РО4, в чистом виде образует гигроскопичные бесцветные кристаллы, которые быстро превращаются в вязкую жидкость (вязкая, т.к. имеются водородные связи). Это трехосновная кислота, образующая с металлами и щелочами три ряда солей, не является сильным окислителем. Фосфаты различного состава необходимы биологическим структурам, для построения костей и зубов (апатит Са3(ОН)(РО4)3 основной компонент, при разрушении зубов, происходит реакция кислот с апатитом, однако реакция с ионом фтора приводит к образования фторапатита Са3F(РО4)3 (при реакции фторирования воды), что делает зубы более устойчивыми к воздействию агрессивной среды). Кислота используется при получении фосфорорганических соединений (пестициды, и химическое оружие (зарин изоман)).

Две наиболее значимые кислоты азота HNO3 и HNO2. Чистая HNO2 неустойчива, существует в разбавленных водных растворах, ее соли нитриты – вполне устойчивы, это слабая кислота, проявляет как окислительные, так и восстановительные. Образует соли – нитриты.

Азотная HNO3 наиболее устойчивая кислота, б/ц жидкость (техническая кислота окрашена в желтый цвет. Отличительное свойство хороший окислитель и сильная кислота. Реагирует почти со всеми элементами (искл. Инертные газы, золото платина). Железо, хром, алюминий пассивируют в концентрированной кислоте, но легко растворяются в разбавленной. Образует соли – нитраты, при температуре разлагаются, нитраты калия, натрия, аммония являются удобрениями.

Мышьяк, сурьма и висмут образуют два ряда оксидов Э­2O3 и Э2O5 о не которых мы ранее уже говорили. Оксокислоты мышьяка, сурьмы известны, но неустойчивы - Н3AsО, Н3SbО3. Для висмута оксокислоты не известны, хотя существуют некоторые висмутаты (NaBiO3) – оранжевое твердое вещество, нерастворимое в воде, являющееся мощным окислителем.

***Галогениды мышьяка и сурьмы как кислоты Льюиса.***

Тригалогениды и пентагалогениды мышьяка и сурьмы являются кислотами Льюса, т.к. имеют склонность к принятию неподеленной пары электронов галогенид – ионов с образованием {SbCl5}2 мостиковой структуры.

**Элементы 14 группы периодической таблицы.**

Элементы углерод, кремний, германий, олово, свинец составляют 14 группу периодической таблицы Менделеева. На их внешней орбитали ns2np2 электронов. Этим определяется наличие у них сходных физических и химических свойств. Но особенности их электронного строения придают им индивидуальные особенности.

С 2s22p2

Si 3s23p2

Ge 4s24p2

Sn 5s25p2

Pb 6s26p2.

При перемещении вниз по группе происходит возрастание атомного радиуса и ослабление связи между атом и его электронами. Вследствие этого увеличивается делокализация электронов, нарастают металлические свойства, растет электропроводность. С увеличением радиуса длина связи в простых веществах данных элементов нарастает, что ведет к уменьшению энергии связи, и следовательно к уменьшению температуры кипения и плавления, а также твердости элемента (алмаз и легкоплавкий свинец). Для кремния, германия и свинца существует лишь одна структурная форма, для олова и углерода – несколько аллотропных модификаций. Углерод алмаз, графит и карбин, для олова – альфа (серое), бета (белое), и гамма (ромбическое) – олово. Для альфа –олова характерна структура алмаза при температуре 13,2 0С переходит в бета -, при 1610С в гамма, для которых характерны металлические структуры. Этот переход называется энантиотропией, аллотропией вызванной температурными изменениями.

В дополнение к известным формам структуры углерода – палкам, тубам и сферам – группой химиков во главе с Ричардом Дж. Лэгоу из Техасского университета (США) открыта новая аллотропная форма этого элемента – линейный ацетиленовый углерод. Он является разновидностью сажи и представляет собой тончайшие нити в виде паутины янтарного цвета. По этой причине его назвали “волосы ангела”.

Каждая нить новой аллотропной формы углерода содержит от 300 до 500 углеродных атомов, связанных друг с другом чередующимися одинарными и тройными связями. Исследователям удалось осуществить синтез новой формы с помощью лазера путем взрывообразного испарения графитового стержня в заполненном аргоном стеклянном реакторе. Образовавшиеся на стенках реактора нити могут быть легко собраны.

Полученные углеродные нити весьма реакционноспособны и проводят электрический ток. Химики полагают, что многие из этих нитей закручены в спирали, которые могут превращаться в фуллерены или сажу. Свойства новой аллотропной формы углерода позволяют надеяться на ее применение в микроэлектронике, синтезе алмазов, а также в качестве топлива для реактивных двигателей и топливных элементов.

Реакционная способность возрастает при перемещении в группе от углерода к свинцу. В электрохимическом ряду напряжений олово и свинец стоят до водорода и следовательно реагируют с кислотами с вытеснением водорода. Углерод окисляется концентрированной серной кислотой до СО2, SO2 и Н2О. Кремний не реагирует кроме плавиковой ни с какими кислотами. Все элементы кроме углерода реагируют со щелочами с образованием силикатов, станатов, плюмбатов (ЭО32-). Все за исключением свинца окисляются О2 до диоксидов, только свинец – PbO.

Углерод проявляет свойства сильного восстановителя (восстанавливает водяной пар и оксиды металлов). Углерод выделяется среди элементов данной группы способностью образовывать длинноцепочечные структуры или кольцевые. Это свойство называется катенацией.

**Водородные соединений.** Данные элементы образуют рад соединений ЭН4. при перемещении по группе связь с водородом ослабевает и начиная с кремния гидрида Термодинамически неустойчивы. При обычных условиях метан, станнан, силан, герман, плюмбан газы, плохо растворимые в воде. Метан как один из наиболее распространенных гидридов данной группы элементов при н.у. не реагирует с водой, растворами кислот и щелочей, кислородом и другими элементами. С галогенами реакция идет только на свету.

Из остальных – только силан и герман нашли свое применение как промежуточные продукты синтеза кремниевых и германиевых пленок в области полупроводников. Силан более химически активен, чем метан. Легко окисляется кислородом до диоксида, на холоду реагирует со щелочами с образованием силикатов. Подобно метану образует ряд кремневодородов SinH2n+2, где n = 6. Все они чрезвычайно химически активны.

**Оксиды и оксокислоты.** Элементы образуют два ряда оксидов ЭО2 и ЭО. Диоксиды многообразны по своим свойствам: диоксид углерода представляет собой газ, все остальные твердые тугоплавкие вещества, склонные к полимеризации. Диоксиды кремния и углерода – кислотные оксиды, германия и олова амфотерны, с преобладанием у германия кислотных у олова основных свойств. Диоксид свинца почти не проявляет кислотных свойств. Как и все высшие оксиды данные обладают окислительными свойствами (у СО2 и SiO2 – отсутствуют окислительные свойства) увеличением их силы к диоксиду свинца (сероводород окисляется до SO2 и PbS).

Монооксиды: СО – газ, SiO – газ существующий только при высоких температурах, оксида германия – свинца твердые вещества. Кислотность их убывает по группе, а основность возрастает. Окислительные свойства практически не характерны, но они все могут быть восстановлены до простых веществ, легче всего оксид свинца. Восстановительные более ярко выражены (восстанавливает оксиды металлов) они убывают по группе.

Элементы образуют ряд оксокислот Н2ЭО3 и ряд гидроксидов Э(ОН)2, оксокислоты Н2ЭО3 неустойчивы в чистом виде (практически не существующих), зато устойчивых в виде анионов. Образуют два ряда солей. Начина с кремния соединения типа Ме­2ЭО3 лишь отражают качественный состав соединения, данные структуры обладают сложным часто полимерным строением.

Гидроксиды Э(ОН)2 начиная с кремния – амфотеррные соединения, обладающие восстановительными свойствами, убывающими вниз по группе. Нерастворимы в воде, для германия наиболее характерна анионная форма существования в водных растворах, для свинца – катионная форма. Гидроксидом углерода данной формы является муравьиная слабая органическая кислота.

**Элементы 13 группы периодической таблицы.**

Элементы бор, алюминий, галлий, индий, таллий составляют 13 группу периодической таблицы Менделеева. На их внешней орбитали ns2np1 электронов. Этим определяется наличие у них сходных физических и химических свойств. Но особенности их электронного строения придают им индивидуальные особенности.

В 2s22p1

Al 3s23p1

Ga 4s24p1

In 5s25p1

Tl 6s26p1.

Особенностью элементов 13 группы является, то что число валентных электронов меньше числа вакантных орбиталей не только в невозбужденном состоянии (например, 14 группа), но и тогда, когда атом использовал все свой валентные электроны. После образования трех связей атомы элементов данной группы остаются координационно-ненасыщенными. В соединениях данные элементы как правило реализуют sp3, sp2 – состоянии гибридизации с одной вакантной орбиталью. Участие данной орбитали позволяет увеличиваться координационному числу до 4, наличие d – орбиталей – до 6. Координационная ненасыщенность атомов т наличие низких по энергии вакантных орбиталей приводит к тому, что за исключением бора, в простых веществах осуществляется металлическая связь.

В природе элементы встречаются только в виде соединений, причем алюминий является наиболее распространенным металлом на Земле (9%, уступает только кислороду и кремнию). Наиболее важен минерал – боксит AlO(OH) – основное сырье для получения алюминия. Содержание бора меньше алюминия в 10000 раз. Встречается в основном в виде буры Na2B2O4 10 H2O, борной кислоты H3BO3 или боросиликатов. Остальные элементы относятся к редким и рассеянным и самостоятельных минералов практически не образуют.

При перемещении вниз по группе происходит возрастание атомного радиуса и ослабление связи между атомами. Вследствие этого увеличивается делокализация электронов, нарастают металлические свойства, растет электропроводность. Как мы уже и говорили, за исключением бора все являются металлами.

**Бор.** Подобно кремнию и углероду бор способен образовывать ковалентные связи, т.к. энергия ионизации столь велика, что образование катиона в степени окисления +3 нереально. Недостаток электронов, наличие вакантных орбиталей и большая энергия взаимодействия электронов с ядром (элемент 2 периода) приводит к тому, что в простом веществе реализуется совершенно особый, только для бора характерный тип структуры. Наиболее устойчивая координационная система возникает в многограннике икосаэдре. Это правильный двадцатигранник с 12 вершинами, в которых расположены атомы бора. Естественно, что кристаллический бор достаточно инертен и стандартных условиях, при повышении температуры часть связей рвется и бор становится полупроводником. При н.у. реагирует только с фтором, при кипячении он медленно окисляется азотной кислотой и щелочами. При температуре 800-100 энергечно реагирует со многими элементами образуя оксид В2О3, тригаллогениды, нитрид ВN и многочисленные соединения с металлами – бориды (ZrB2, Ni4B3).

**Алюминия**. При переходе от бора к алюминию появляются d-орбитали, что более делокализует электроны, вследствие увеличения размеров атома. В простом веществе образуется прочная металлическая связь, по сравнению с ковалентной в боре. Серебристо-белый диамагнитный металл при н.у., тягучий и ковкий, с малой плотностью (2,7 г/см3) и высокой электропроводностью. При контакте с кислородом (и окислителями) быстро окисляется и образует поверхностный слой оксида, который характеризуется очень малой толщиной (несколько молекулярных слоев), высокой твердостью и прочной связью с металлом. Только при механическом повреждении слоя наблюдается дальнейшее течение реакции.

При стандартных условиях реагирует с галогенами (но не со фтором, т.к. он подобно кислороду образует поверхностный защитный слой AlF3). Металл легко растворяется в соляной и разбавленной серной, азотной кислотах, образуя аквакатион Al3+ , а также в растворах щелочей с образованием гидроксоанионов. Во всех устойчивых соединениях существует в единственной степени окисления +3, только при температуре 1500 – возможно +1 Al2O, AlCl и т.д.

**Галлий**. Соединения галлия во многом похожи на соединения алюминия, но сами металлы очень различны. Галлий имеет неестественно низкую температуру плавления29,8, небольшую крупинку метла можно расплавить, зажав между пальцами. Температура же кипения достаточно велика 22000С. Этот металл имеет самый широкий интервал жидкого состояния от 30 до 22000С. Галлий более реакционоспособен, чем алюминий. Он легко окисляется кислородом, галогенами, растворяется в кислотах, щелочах, образуя соединения со степенью окисления +3. Применяется как полупроводник в сплавах с мышьяком, азотом фосфором.

**Индий**. Серебристый легкоплавкий металл с высокой реакционоспособностью. При нагревании реагирует с большинством неметаллических элементов 15 – 17 групп. При сгибании листа чистого мела издает специфический высокий звук. В отличии от Al, Ga не проявляет амфотерных свойств, следовательно не растворяется в щелочах, наиболее распространены в применении одновалентные соединения индия с кислородом и галогенами, являющиеся сильными восстановителями, разлагающими воду с выделением водорода. Полупроводниковые свойства в его соединениях.

**Таллий.** Это мягкий легкоплавкий металл с высокой реакционоспособностью реагирует с большинством неметаллических элементов 15 – 17 групп. Окисляется на воздухе, растворяется в кислотах, щелочах, образуя соединения со степенью окисления +3, являющиеся сильными окислителями. Наиболее распространены в применении одновалентные соединения, сходные по свойствам с соединениями тяжелых щелочных металлов. Растворимые соединения очень токсичны.

**Соединения с водородом.** Как и в предыдущих группах, прочность связи с водородом уменьшается по группе вниз и с уменьшением электроотрицательности элемента. Соединения ЭН3 известны только для бора и алюминия, и только благодаря наличию вакантной орбитали. Гидрид алюминия существует в виде полимерного твердого соединения (AlH3)n, а бор образует подобно углероду ряд – боранов ВnH2n+2. идриды более тяжелых элементов данной группы в чистом виде не получены. Гидриды элементов 13 группы – весьма реакционоспособные вещества, при н.у. реагирующие с водой, галогенами, часто самовозгорающиеся на воздухе: AlH3 + H2O = Al(OH)3 + 3H2. Подобным же образом себя ведут комплексные гидриды данных элементов состава МеЭН4: МеЭН4+ H2O =Ме(ОН) + Э(OH)3 + 3H2.

**Оксид и гидроксосоединения.** Все элементы 13 группы, за исключением таллия, при стандартных условиях образуют оксиды одной формы Э2О3. Для талия подобно висмуту и свинцу подобно образование низших форм Тl2О. Низшие формы для других элементов, существуют только в газовой фазе. Оксид Тl2О3 является сильным окислителем. Все оксиды получают косвенным путем, обычно термическим разложением гидроксопроизводных. Оксид бора представляет собой тетраэдрический кристалл, это стеклообразное вещество при реакции с водой образует Н3ВО3 – борную кислоту, твердое вещество, заметно растворимое в воде и некоторых органических растворителях. Нормальные бораты могут быть получены только при сплавлении борной кислоты со щелочами и основными оксидами, при взаимодействии с водными растворами щелочей образуют анионные комплексы сложного состава В4О72-. При действии кислот на данные соли, реакция протекает в обратном направлении с выпадением в осадок борной кислоты. По своим свойствам оксид и кислота бора очень похожи на соединения кремния, вследствие этого они с легкостью образуют боросиликатные стекла.

Оксид алюминия в промышленности называемый глиноземом, в аналитической химии алюмогель имеет ионную кристаллическую решетку. Оксид растворяется в кислотах и хорошо поглощает воду. Прокаленный при 10000С. Оксид алюминия химически инертен – он не реагирует с водой и кислотами и лишь медленно при нагревании растворяется в щелочах. Проявляет амфотерные свойства (Na3[Al(OH)6], Al2(SO4)3). Гидроксид алюминия подобно оксиду амфотерен. Он практически не растворим в воде и в растворе аммиака, но легко растворяется в растворах кислот и щелочей. Минерал корунд состоит из оксида алюминия, в природе встречается только один минерал тверже корунда - алмаз. Драгоценные камни на основе корунда получаются при наличии в нем следов металлов: они обладают характерной окраской рубин – красный, сапфир – синий, восточный аметист – фиолетовый, «восточный изумруд» (зеленый корунд) – зеленый, «восточный топаз» (желтый корунд) – желтый. Красный цвет рубина обусловлен наличием в нем хрома (III), в сапфире – титан (IV), в топазе – железо (III).

Аналогично ведут себя и соединения галлия и индия, подобно соединениям алюминия они амфотерены, и не проявляют в растворах сколько-нибудь значительных окислительных свойств. В отличие от них для соединений таллия характерны слабые основные свойства, к тому же являющиеся сильными окислителями.

**Ионы в водных растворах.** Для элементов 13 группы начиная с алюминия характерно образование в водных растворах катионов состава Al(H2O)63+. Этот катион является сильной аквакислотой, т.е. диссоциирует с отщеплением протона. Вследствие этого большинство солей алюминия, образованные со слабыми кислотами не могут существовать в водных растворах. Аналогично ведут себя в водных растворах и соединения галлия, индия и таллия.

**Литература**.

а) базовый учебник (выделить жирным шрифтом)

1. [**Ахметов, Наиль Сибгатович**](http://irbis.ugrasu.ru/cgi-bin/irbis64r_13/cgiirbis_64.exe?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=1&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%90%D1%85%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B2,%20%D0%9D%D0%B0%D0%B8%D0%BB%D1%8C%20%D0%A1%D0%B8%D0%B1%D0%B3%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87)**. Общая и неорганическая химия [Текст] : учебник для студентов, аспирантов и преподавателей химических факультетов / Н. С. Ахметов. - 8-е изд., стер. - Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2014. - 743 с.**

б) основная литература:

1. [Росин, Игорь Владимирович](http://irbis.ugrasu.ru/cgi-bin/irbis64r_13/cgiirbis_64.exe?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=1&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%A0%D0%BE%D1%81%D0%B8%D0%BD,%20%D0%98%D0%B3%D0%BE%D1%80%D1%8C%20%D0%92%D0%BB%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87). Общая и неорганическая химия. Современный курс [Текст] : учебное пособие для бакалавров, специалистов и для студентов высших учебных заведений, обучающихся по химико-технологическим направлениям подготовки и специальностям / И. В. Росин, Л. Д. Томина. - Москва : Юрайт, 2014. - 1338 с
2. [Павлов, Николай Николаевич](http://irbis.ugrasu.ru/cgi-bin/irbis64r_13/cgiirbis_64.exe?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=1&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%9F%D0%B0%D0%B2%D0%BB%D0%BE%D0%B2,%20%D0%9D%D0%B8%D0%BA%D0%BE%D0%BB%D0%B0%D0%B9%20%D0%9D%D0%B8%D0%BA%D0%BE%D0%BB%D0%B0%D0%B5%D0%B2%D0%B8%D1%87). Общая и неорганическая химия [Текст] : учеб. для технологических и химико-технологических направлений подготовки бакалавров и магистров / Н. Н. Павлов. - 3-е изд., испр. и доп. - Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2011. - 495 с

в) дополнительная литература

1. [Ахметов, Наиль Сибгатович](http://irbis.ugrasu.ru/cgi-bin/irbis64r_13/cgiirbis_64.exe?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=1&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%90%D1%85%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B2,%20%D0%9D%D0%B0%D0%B8%D0%BB%D1%8C%20%D0%A1%D0%B8%D0%B1%D0%B3%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87). Общая и неорганическая химия [Текст] : учеб. для студентов химико-технолог. специальностей вузов / Н. С. Ахметов. - 7-е изд., стер. - Москва : Высш. шк., 2009. - 743 с
2. Общая и неорганическая химия [Текст] : в 3 ч. : для студентов 1 курса, обучающихся по специальности 020101 - Химия / Югор. гос. ун-т. - 2-е изд., перераб. и доп. - Ханты-Мансийск : РИЦ ЮГУ, 2007 - .  
      Ч. 3 : Практикум по неорганической химии. - 2007. - 126 с.
3. Общая и неорганическая химия [Текст] : в 3 ч. : для студентов 1 курса, обучающихся по специальности 020101 - Химия / Югор. гос. ун-т ; [сост. М. К. Котванова]. - 2-е изд., перераб. и доп. - Ханты-Мансийск : РИЦ ЮГУ, 2007 - .  
      Ч. 2 : Практикум по общей химии. - 2007. - 102 с
4. [Угай, Яков Александрович](http://irbis.ugrasu.ru/cgi-bin/irbis64r_13/cgiirbis_64.exe?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=3&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%A3%D0%B3%D0%B0%D0%B9,%20%D0%AF%D0%BA%D0%BE%D0%B2%20%D0%90%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%81%D0%B0%D0%BD%D0%B4%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87). Общая и неорганическая химия [Текст] : учеб. для студентов вузов, обучающихся по напр. и специальности "Химия" / Я. А . Угай. - 3-е изд., испр. - 4-е изд. стер. - Москва : Высш. шк., 2002 и 2004. - 526,с.
5. [Ахметов, Наиль Сибгатович](http://irbis.ugrasu.ru/cgi-bin/irbis64r_13/cgiirbis_64.exe?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=1&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%90%D1%85%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B2,%20%D0%9D%D0%B0%D0%B8%D0%BB%D1%8C%20%D0%A1%D0%B8%D0%B1%D0%B3%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87). Общая и неорганическая химия [Текст] : учеб. для студентов химико-технолог. специальностей вузов / Н. С. Ахметов. - Москва : Высшая шк., 1981. - 679, [1] с
6. [Павлов, Николай Николаевич](http://irbis.ugrasu.ru/cgi-bin/irbis64r_13/cgiirbis_64.exe?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=3&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%9F%D0%B0%D0%B2%D0%BB%D0%BE%D0%B2,%20%D0%9D%D0%B8%D0%BA%D0%BE%D0%BB%D0%B0%D0%B9%20%D0%9D%D0%B8%D0%BA%D0%BE%D0%BB%D0%B0%D0%B5%D0%B2%D0%B8%D1%87). Общая и неорганическая химия [Текст] : учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки бакалавров и магистров "Полиграфия", "Металлургия", "Химическая технология и биотехнология", "Технология изделий текстильной и легкой промышленности", "Материаловедение и технология новых материалов", "Технология продуктов питания", "Защита окружающей среды" / Н. Н. Павлов. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва : Дрофа, 2002. - 446с.
7. [Коровин, Николай Васильевич](http://irbis.ugrasu.ru/cgi-bin/irbis64r_13/cgiirbis_64.exe?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=3&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%9A%D0%BE%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D0%BD,%20%D0%9D%D0%B8%D0%BA%D0%BE%D0%BB%D0%B0%D0%B9%20%D0%92%D0%B0%D1%81%D0%B8%D0%BB%D1%8C%D0%B5%D0%B2%D0%B8%D1%87). Лабораторные работы по химии [Текст] : учеб. пособие для студентов техн. напр. / Н. В. Коровин, Э. И. Мингулина, Н. Г. Рыжова ; под ред. Н. В. Коровина. - 3-е испр. - Москва : Высш. шк., 2001. – 255 с.
8. [Коровин, Николай Васильевич](http://irbis.ugrasu.ru/cgi-bin/irbis64r_13/cgiirbis_64.exe?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=3&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%9A%D0%BE%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D0%BD,%20%D0%9D%D0%B8%D0%BA%D0%BE%D0%BB%D0%B0%D0%B9%20%D0%92%D0%B0%D1%81%D0%B8%D0%BB%D1%8C%D0%B5%D0%B2%D0%B8%D1%87). Общая химия [Текст] : учеб. для студентов вузов, обучающихся по техн. напр. и специальностям / Н. В. Коровин. - 3-е изд., испр. - Москва : Высш. шк., 2002. - 558 с

Электронные ресурсы

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № | Ссылка на информационный ресурс | Наименование ресурса | Доступность |
|  | <http://diss.rsl.ru> | Электронная библиотека диссертаций Российской государственной библиотеки | авторизованный доступ |
|  | <http://elibrary.ru> | Научная электронная библиотека eLibrary | авторизованный доступ |
|  | <http://nglib.ru> | Электронная библиотека "Нефть и газ" | авторизованный доступ |
|  | <http://e.lanbook.com> | ЭБС издательства «Лань» | авторизованный доступ |
|  | <http://znanium.com> | ЭБС «ZNANIUM.COM» | авторизованный доступ |
|  | <http://www.britanica.com> | Encyclopedia Britannica on-line | авторизованный доступ |
|  | <http://www2.viniti.ru> | Базы данных ВИНИТИ РАН on-line | авторизованный доступ |
|  |  | Гарант | Локальная сеть |
|  |  | Консультант + | Локальная сеть |