

БАКАЛАВРИАТ И СПЕЦИАЛИТЕТ

# ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПРАКТИКУМ.  
ДЛЯ СТУДЕНТОВ БИОЛОГИЧЕСКИХ  
И МЕДИЦИНСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ

А. А. Капустина, И. Г. Хальченко  
В. В. Либанов



[www.e.lanbook.com](http://www.e.lanbook.com)



**ЭБС  
ЛАНЬ**

А. А. КАПУСТИНА,  
И. Г. ХАЛЬЧЕНКО,  
В. В. ЛИБАНОВ

**ОБЩАЯ  
И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ  
ХИМИЯ  
ПРАКТИКУМ**  
ДЛЯ СТУДЕНТОВ БИОЛОГИЧЕСКИХ  
И МЕДИЦИНСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ

*Учебно-методическое пособие*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР  
2019

УДК 546  
ББК 24.1я73  
К 20

**Капустина А. А., Хальченко И. Г., Либанов В. В.**  
**К 20** Общая и неорганическая химия. Практикум. Для студентов биологических и медицинских специальностей: Учебно-методическое пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2019. — 152 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

**ISBN 978-5-8114-3802-0**

Пособие содержит пять разделов: введение, методические указания к лабораторным работам и практическим занятиям, контрольно-измерительные материалы, список литературы и предназначено для выполнения лабораторных работ, самостоятельной подготовки к лабораторным и практическим занятиям и промежуточной аттестации по общей и неорганической химии. В пособие включены отдельные теоретические вопросы по общей и неорганической химии, необходимые для подготовки к каждой лабораторной и практической работе. Приведены правила работы в лаборатории, методические указания к лабораторным работам, планы практических занятий. В пособие включены задания для самоконтроля к каждой лабораторной работе, контрольно-измерительные материалы содержат планы коллоквиумов, вопросы к экзамену и тестовые задания для текущей проверки.

Пособие, подготовленное преподавателями кафедры общей, неорганической и элементоорганической химии ШЕН ДВФУ, ориентировано на студентов, обучающихся по направлениям подготовки и специальностям: «Биология», «Фармация», «Медицинская биохимия», «Медицинская биофизика» и другим биологическим и медицинским направлениям и специальностям.

УДК 546  
ББК 24.1я73

**Рецензенты:**

*Т. И. АКИМОВА* — доктор химических наук, профессор кафедры органической химии Дальневосточного федерального университета;  
*С. А. КАТКОВА* — кандидат химических наук, доцент, зав. кафедрой химии Дальневосточного государственного технического рыбохозяйственного университета.

**Обложка** © Издательство «Лань», 2019  
*Е. А. ВЛАСОВА* © Коллектив авторов, 2019  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2019

# **1. ВВЕДЕНИЕ**

## **1.1. Меры предосторожности при работе в лаборатории**

Проведение лабораторных работ начинается с инструктажа по технике безопасности [1].

1. Все опыты с ядовитыми, неприятно пахнущими веществами, упаривание кислот и растворов производить в вытяжном шкафу.

2. Опыты с легковоспламеняющимися веществами необходимо проводить вдали от огня.

3. При работе с натрием и другими щелочными металлами остерегаться воды. Обрезки щелочных металлов сдавать лаборанту и ни в коем случае не бросать в урну для мусора.

4. При нагревании растворов в пробирке всегда следует держать ее таким образом, чтобы отверстие было направлено в сторону от работающего или его соседей по рабочему столу.

5. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или выделяемыми веществами во избежание попадания брызг на лицо.

6. Не следует вдыхать пахучие вещества, в том числе и выделяющиеся газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Необходимо легким движением руки направить струю воздуха от отверстия к себе и осторожно вдохнуть.

7. При работе с твердыми щелочами (измельчение крупных кусочков, наполнение щелочью осушительных колонок, приготовление смесей для сплавления и т. д.) обязательно надевать защитные очки. Брать кусочки щелочи разрешается только щипцами или пинцетом. Необходимо тщательно убирать остатки щелочи с рабочего места.

8. При разбавлении концентрированных кислот, особенно серной, вливать кислоту в воду, а не наоборот.

9. Работу с ртутью производить над специальными противнями с высокими стенками.

10. Остатки соединений ртути, а также соединений редких и ценных металлов сливать в особые банки.

11. Стекланные приборы, содержащие остатки белого и красного фосфора, перед мытьем опускать в ванны, наполненные раствором сульфата меди.

## **1.2. Оказание первой помощи в лаборатории**

1. При попадании на кожу концентрированных кислот (серной, азотной, уксусной и т. д.) следует немедленно промыть сильной стру-

ей воды обожженное место в течение 3–5 минут, после чего наложить повязку из ваты, смоченной спиртовым раствором танина или 3%-ным раствором перманганата калия. При сильных ожогах после оказания первой помощи следует немедленно обратиться к врачу.

2. При ожоге кожи растворами щелочей промывать водой обожженный участок кожи до тех пор, пока она не перестанет быть скользкой на ощупь, после чего наложить повязку из спиртового раствора танина или 3%-ного раствора перманганата калия.

3. При попадании брызг кислоты или щелочи в глаза немедленно промыть поврежденный глаз большим количеством воды комнатной температуры, после чего сейчас же обратиться к врачу.

4. При ожоге горячими предметами (стекло, металлы и т. д.) наложить сначала повязку из спиртового раствора танина или раствора перманганата калия, а затем повязку с использованием мази от ожогов.

5. При ожогах фосфором необходимо наложить на обожженное место повязку, смоченную 2%-ным раствором сульфата меди.

6. При отравлении хлором, бромом, сероводородом, угарным газом необходимо вывести пострадавшего на воздух.

7. При отравлении соединениями ртути немедленно обратиться к врачу.

Порядок работы в лаборатории неорганической химии, меры предосторожности при работе, оказание первой помощи должны быть хорошо изучены студентами. Руководитель лабораторных работ, убедившись в знании правил работы в лаборатории студентом, сделает об этом отметку в его рабочем журнале. Студенты должны являться на лабораторные занятия в хлопчатобумажных халатах [1].

Правила работы с химической посудой, нагревательными приборами, способы и методы очистки веществ можно найти в следующих руководствах:

Практикум по неорганической химии / под ред. В. И. Спицына. — М. : Изд-во МГУ, 1986.

Воскресенский, П. И. Техника лабораторных работ / П. И. Воскресенский — М. : Госхимиздат, 1969.

### **1.3. Структура отчета по лабораторной работе**

Отчеты по лабораторным работам представляются в рабочей тетради и электронной форме, подготовленные как текстовые документы в редакторе MS Word.

Отчет по работе должен быть обобщающим документом, включать всю информацию по выполнению заданий, в том числе уравнения реакций, таблицы, методику проведения лабораторных опытов, список литературы, расчеты и т. д.

Структурно отчет по лабораторной работе как текстовый документ комплектуется по следующей схеме:

- *титульный лист* — обязательная компонента отчета, первая страница отчета, по принятой для лабораторных работ форме (титульный лист отчета должен размещаться в общем файле, где представлен текст отчета);
- *исходные данные к выполнению заданий* — обязательная компонента отчета, с новой страницы, содержат указание варианта, темы и т. д.;
- *основная часть* — материалы выполнения заданий, разбивается по рубрикам, соответствующих заданиям работы, с иерархической структурой: пункты — подпункты и т. д.;
- *выводы* — обязательная компонента отчета, содержит обобщающие выводы по работе (какие задачи решены, оценка результатов, что освоено при выполнении работы);
- *список литературы* — обязательная компонента отчета, с новой страницы, содержит список источников, использованных при выполнении работы, включая электронные источники (список нумерованный, в соответствии с правилами описания библиографии) [1].

## 1.4. Оформление отчета по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе относится к категории «*письменная работа*», оформляется *по правилам оформления письменных работ студентами ДВФУ*.

Набор текста осуществляется на компьютере, в соответствии со следующими требованиями:

- печать — на одной стороне листа белой бумаги формата А4 (размер 210 × 297 мм);
- интервал межстрочный — полуторный;
- шрифт — Times New Roman;
- размер шрифта — 14 пт, в том числе в заголовках (в таблицах допускается 10–12 пт);
- выравнивание текста — «по ширине»;
- поля страницы — левое — 25–30 мм, правое — 10 мм, верхнее и нижнее — 20 мм;

– нумерация страниц — в правом нижнем углу страницы (для страниц с книжной ориентацией), сквозная, от титульного листа до последней страницы, арабскими цифрами (первой страницей считается титульный лист, на котором номер не ставится, на следующей странице проставляется цифра «2» и т. д.);

– режим автоматического переноса слов, за исключением титульного листа и заголовков всех уровней (перенос слов для отдельного абзаца блокируется средствами MS Word с помощью команды «Формат» — абзац при выборе опции «запретить автоматический перенос слов») [1].

## 2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

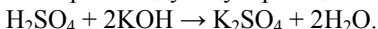
### 2.1. Лабораторная работа № 1

#### Определение молярной массы эквивалента металла

##### Теоретическая часть:

*Химическим эквивалентом* вещества называется такое его количество (моль), которое замещает, присоединяет (или отдает) один моль атомов водорода, в окислительно-восстановительных реакциях принимает (или отдает) один электрон.

Например, рассмотрим следующую реакцию:



В ходе этой реакции два атома водорода замещаются на атомы калия (кислота проявляет основность 2). Тогда по определению эквивалентом  $\text{H}_2\text{SO}_4$  будет являться  $1/2$  моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а эквивалентом щелочи — 1 моль  $\text{KOH}$ .

Число, показывающее, какая часть молекулы или другой частицы вещества соответствует эквиваленту, называется *фактором эквивалентности* ( $f_3$ ). Фактор эквивалентности — безразмерная величина, которая меньше либо равна 1.

В примере, рассмотренном выше, фактор эквивалентности кислоты, соответственно, равен  $1/2$ , а щелочи — 1.

Между  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KOH}$  также может происходить и другая реакция. При этом кислота будет иметь другое значение фактора эквивалентности:



Следует учитывать, что эквивалент одного и того же вещества может меняться в зависимости от того, в какую реакцию оно вступает. Фактор эквивалентности элемента также может быть различным в зависимости от вида соединения, в состав которого он входит. Эквивалентом может являться как сама молекула или какая-либо другая формульная единица вещества, так и ее часть.

Формулы расчета фактора эквивалентности различных частиц:

1. Фактор эквивалентности элемента:

$$f_3 = \frac{1}{B(\text{Э})},$$

где  $B(\text{Э})$  — валентность элемента.

Пример:  $\text{MnO}_2$ :  $f_3(\text{Mn}) = 1/4$ ,  $\text{HMnO}_4$ :  $f_3(\text{Mn}) = 1/7$ .

2. Фактор эквивалентности частицы в окислительно-восстановительных реакциях:

$$f_3 = \frac{1}{n(e^-)},$$

где  $n(e^-)$  — число электронов, участвующих в процессе окисления или восстановления.

Пример:  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0, f_3(\text{Cu}^{2+}) = 1/2;$   
 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}, f_3(\text{MnO}_4^-) = 1/5.$

3. Фактор эквивалентности иона:

$$f_3 = \frac{1}{|z|},$$

где  $z$  — заряд иона.

Пример:  $f_3(\text{CO}_3^{2-}) = 1/2.$

4. Фактор эквивалентности простого вещества:

$$f_3 = \frac{1}{B(\text{Э}) \times n(\text{Э})},$$

где  $n(\text{Э})$  — число атомов элемента.

Пример:  $f_3(\text{H}_2) = 1/(2 \cdot 1) = 1/2, f_3(\text{O}_2) = 1/(2 \cdot 2) = 1/4.$

5. Фактор эквивалентности оксида:

$$f_3 = \frac{1}{B(\text{Э}) \times n(\text{Э})}.$$

Пример:  $f_3(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 1/(2 \cdot 3) = 1/6, f_3(\text{P}_2\text{O}_5) = 1/(2 \cdot 5) = 1/10$

6. Фактор эквивалентности кислоты:

$$f_3 = \frac{1}{n(\text{H}^+)},$$

где  $n(\text{H}^+)$  — основность кислоты.

Пример:  $f_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1$  (основность равна 1), или  $f_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2$  (основность равна 2), или  $f_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3$  (основность равна 3).

7. Фактор эквивалентности основания:

$$f_3 = \frac{1}{n(\text{OH}^-)},$$

где  $n(\text{OH}^-)$  — кислотность основания.

Пример:  $f_3(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1/1 = 1$  (кислотность равна 1) или  $f_3(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1/2$  (кислотность равна 2).

8. Фактор эквивалентности соли:

$$f_3 = 1/(n(\text{Me}) \cdot B(\text{Me})) = 1/(n(\text{A}) \cdot B(\text{A})),$$

где  $n(\text{Me})$  — число атомов металла;  $B(\text{Me})$  — валентность металла;  $n(\text{A})$  — число кислотных остатков;  $B(\text{A})$  — валентность кислотного остатка.

Пример:  $f_3(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/(2 \cdot 3) = 1/6$  (расчет по металлу) или  $f_3(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/(3 \cdot 2) = 1/6$  (расчет по кислотному остатку).

Эквивалент может быть охарактеризован молярной массой (молярным объемом) и определенным количеством вещества  $n_3$ . *Молярная масса эквивалента* ( $M_3$ ) — это масса одного моль эквивалента. Она равна произведению молярной массы вещества на фактор эквивалентности:

$$M_3 = M \cdot f_3.$$

Молярная масса эквивалента имеет размерность г/моль.

Молярная масса эквивалента сложного вещества равна сумме молярных масс эквивалентов образующих его составных частей, например:

$$M_3(\text{оксида}) = M_3(\text{элемента}) + M_3(\text{O}) = M_3(\text{элемента}) + 8,$$

$$\begin{aligned} M_3(\text{кислоты}) &= M_3(\text{H}) + M_3(\text{кислотного остатка}) = \\ &= 1 + M_3(\text{кислотного остатка}), \end{aligned}$$

$$M_3(\text{основания}) = M_3(\text{Me}) + M_3(\text{OH}) = M_3(\text{Me}) + 17.$$

$$M_3(\text{соли}) = M_3(\text{Me}) + M_3(\text{кислотного остатка}).$$

Газообразные вещества, помимо молярной массы эквивалента, имеют *молярный объем эквивалента* ( $V_{m3}$  или  $V_3$ ) — объем, занимаемый молярной массой эквивалента или объем одного моль эквивалента. Размерность — л/моль. При  $n$  у. получаем

$$V_3 = f_3 \cdot V_m = f_3 \cdot 22,4.$$

Закон эквивалентов был открыт в 1792 г. И. Рихтером. Современная формулировка закона: *вещества реагируют и образуются согласно их эквивалентам.*

Из закона эквивалентов следует, что *массы (или объемы) реагирующих веществ пропорциональны молярным массам (молярным объемам) их эквивалентов.* Для любых двух веществ, связанных законом эквивалентов, можно записать:

$$m_1/m_2 = M_{31}/M_{32}, \text{ или } V_1/V_2 = V_{31}/V_{32}, \text{ или } m_1/V_2 = M_{31}/V_{32},$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — массы реагентов и (или) продуктов реакции, г;  $M_{31}$ ,  $M_{32}$  — молярные массы эквивалентов реагентов и (или) продуктов реакции, г/моль;  $V_1$ ,  $V_2$  — объемы реагентов и (или) продуктов реакции, л;  $V_{31}$ ,  $V_{32}$  — молярные объемы эквивалентов реагентов и (или) продуктов реакции, л/моль.

## Задания для самоконтроля [4]:

1. Определить эквивалент и молярные массы эквивалентов элементов в соединениях  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$ .
2. Какие значения может иметь молярная масса эквивалента сульфата алюминия в реакциях со щелочью?
3. Какая масса оксида получится при окислении металла массой 3 г, молярная масса эквивалента которого равна 9 г/моль?
4. При взаимодействии оксида марганца (IV) массой 1,305 г с алюминием получен марганец массой 0,825 г. Определить молярную массу эквивалента марганца.
5. При нагревании в кислороде металла массой 0,477 г получен оксид массой 0,597 г. Определить относительную атомную массу металла, если его валентность равна 2.
6. На восстановление оксида металла массой 1,8 г израсходован водород объемом 833 мл (н. у.). Определить молярную массу эквивалента металла.
7. Массовая доля галогена в галогениде металла равна 64,5%, массовая доля кислорода в оксиде этого же металла равна 15,4%. Определить молярную массу эквивалента галогена, если молярная масса эквивалента металла имеет одинаковое значение в галогениде и оксиде.
8. Определить относительную атомную массу элемента, оксид которого массой 0,40 г при обработке соляной кислотой образует хлорид массой 0,95 г.
9. Чему равна молярная масса эквивалента металла, если его навеска массой 20 г вытесняет из кислоты водород объемом 7,5 л при  $18^\circ\text{C}$  и 101,3 кПа?
10. Найдите относительную атомную массу трехвалентного металла, зная, что из 1,5 г этого металла получается 3,63 г его хлорида. Какова абсолютная масса атома (в граммах) данного элемента?

## Ход работы [1]:

В лабораторной работе проводится определение молярной массы эквивалента неизвестного металла по объему водорода, выделившегося в реакции с кислотой образца этого металла известной массы.

1. Измерьте объем верхней неградуированной части бюретки АВ. Для этого из контрольной бюретки налейте в вашу бюретку точно отмеренный объем воды — 10 мл. После этого при строго вертикальном положении вашей бюретки посмотрите, на каком делении установился уровень воды. Разница между объемом влитой воды

(10 мл) и объемом, идущим на заполнение градуированной части бюретки, даст искомый объем неградуированной части бюретки.

2. Заполните бюретку до отказа водой и, закрыв пальцем, переверните ее в чашку с водой, как показано на рисунке 1, проверьте заполнение бюретки водой. Подведите газоотводную трубку от пробирки под бюретку.

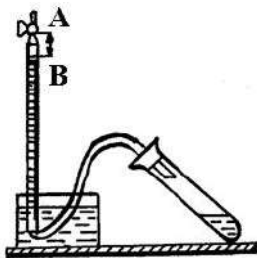


Рис. 1

Установка для определения объема, выделившегося в ходе реакции водорода

3. Получите у преподавателя навеску металла. Налейте в пробирку около 3 мл соляной кислоты (разбавленной водой в пропорции 1:3) или серной кислоты (разбавленной водой в пропорции 1:2) при помощи пипетки так, чтобы не смочить кислотой стенок пробирки. Пробирку с кислотой наклоните и осторожно положите на ее стенку навеску металла, следя за тем, чтобы последний преждевременно не попал в кислоту. В таком положении пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, ранее подведенной под бюретку, и, встряхнув пробирку, столкните металл в кислоту. Выделяющийся при этом водород будет собираться в бюретку.

4. По окончании реакции (прекращение выделения пузырьков газа в пробирке) запишите объем выделившегося водорода, учитывая объем неградуированной части бюретки.

5. Определите температуру в помещении по термометру и давление по барометру. Так как газ собирался над водой, при расчете давления газа из атмосферного давления (по барометру) вычтите давление водяных паров при данной температуре (табл. 1).

Результаты измерений запишите по форме:

$m$  — масса металла, г;

$V_t$  — объем вытесненного металлом водорода, мл;

$P_t$  — атмосферное давление, мм рт. ст.;

$t$  — температура, °C;

$h_1$  — давление насыщенных водяных паров при данной температуре, мм рт. ст.

Таблица 1

Давление насыщенного водяного пара при разных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{Па}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{Па}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{Па}$
16	1817,0	21	2486,0	26	3361,0
17	1937,0	22	2644,0	27	3565,0
18	2064,0	23	2809,0	28	3780,0
19	2197,0	24	2984,0	29	4005,0
20	2337,8	25	3164,2	30	4245,2

101 325 Па = 760 мм рт. ст. = 1 атм.

### Обработка результатов измерения:

1. Найденный объем водорода  $V_t$  при температуре  $t$  и давлении  $P_t$  приведите к нормальным условиям, то есть к объему газа при  $0^\circ\text{C}$  и давлении 760 мм рт. ст., по формуле

$$V_0 = \frac{V_t \cdot (P_t - h_1 - h_2) \cdot 273}{760 \cdot T},$$

где  $h_2$  — поправка на высоту водяного столба в бюретке, пересчитанная на мм рт. ст.:

$$h_2 = \frac{h(H_2O) \cdot \rho(H_2O)}{\rho(Hg)}; \rho(Hg) = 13,5 \text{ г/мл.}$$

Поправка на упругость водяных паров вводится вследствие того, что давление газов над водой представляет собой сумму парциальных давлений водорода и водяных паров (при данной температуре).

Зная объем одного моля водорода при нормальных условиях, вычислите его массу:

$$m(H_2) = \frac{2 \text{ г/моль} \cdot V_0 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}}.$$

2. Можно массу водорода вычислить по уравнению Клапейрона — Менделеева:

$$P(H_2) \cdot V(H_2) = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T.$$

3. Определите молярную массу эквивалента металла по формуле

$$\frac{m(H_2)}{m(\text{Me})} = \frac{M_3(H_2)}{M_3(\text{Me})}, \text{ то есть } \frac{m(H_2)}{m(\text{Me})} = \frac{1,008}{M_3(\text{Me})}.$$

4. Сравните найденную величину молярной массы эквивалента металла с величиной, вычисленной по молярной массе и валентности данного металла.

5. Полученную молярную массу эквивалента металла сравните с теоретической и рассчитайте процент ошибки опыта:

$$\text{Процент ошибки} = \frac{|M_{\text{э.практ.}} - M_{\text{э.теор.}}|}{M_{\text{э.теор.}}} \times 100\%.$$

## 2.2. Лабораторная работа № 2

### Скорость химических реакций.

#### Химическое равновесие

#### Теоретическая часть:

*Химическая кинетика* изучает закономерности протекания химических реакций во времени.

Любая химическая реакция протекает во времени и характеризуется определенной скоростью. Скорость химической реакции принято измерять изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Пусть концентрация одного из реагирующих веществ (моль/л) уменьшилась от  $C_1$  до  $C_2$  за время от  $t_H$  до  $t_K$ , тогда скорость реакции можно выразить кинетическими уравнениями:

средняя скорость

$$V_{\text{ср}} = \pm \frac{C_1 - C_2}{t_K - t_H},$$

мгновенная скорость

$$V_{\text{мгн}} = \pm \frac{dC}{dt}.$$

Как известно, молекулы веществ могут взаимодействовать при столкновении. Из всех соударяющихся молекул взаимодействуют лишь те, у которых достаточный запас энергии.

Молекулы, обладающие запасом энергии, достаточным для химического взаимодействия, называются *активными*. Активные молекулы находятся в равновесии с обычными.

Дополнительная энергия, которую надо сообщить молекулам для перевода их в активное состояние, называется *энергией активации*. Энергия активации больше средней энергии молекул ( $E_{\text{ср.}}$ ) при обычных условиях:

$$E_{\text{актив.}} = E_{\text{акт.мол.}} - E_{\text{ср.}}$$

$E_{\text{акт.}}$  — тот избыток энергии, которым должны обладать молекулы реагентов по сравнению со средней энергией молекул.

Доля активных молекул возрастает с повышением температуры, так как увеличивается кинетическая энергия, что выражается соотношением

$$\frac{\Delta N}{N_0} = e^{-\frac{E_{\text{акт.}}}{kT}}.$$

Скорость химических реакций зависит от ряда факторов: концентрации реагирующих веществ, температуры, катализаторов, дисперсности (тв.).

1. *Зависимость скорости химических реакций от концентрации* выражается законом действия масс:

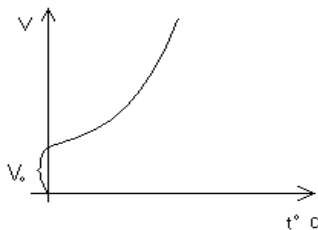
*Скорость химических реакций прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ в степени их стехиометрических коэффициентов.*

Для реакции:  $mA + nB \rightarrow pD$  выражение скорости имеет вид:  $V = k[A]^m \cdot [B]^n$ , где  $k$  — константа скорости химических реакций, характеризует природу вещества. Зависит  $k$  от температуры, но не зависит от концентрации. *Физический смысл  $k$*  — это скорость химической реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л:  $V = k$  при  $[A] = [B] = 1$  моль/л.

Если в реакции участвуют вещества в твердом состоянии, то они не включаются в закон действия масс, так как твердые вещества реагируют на поверхности и их концентрации обычно являются постоянными. Например, для реакции:  $C_{\text{тв.}} + CO_2 \rightarrow 2CO$  выражение скорости имеет вид  $V = k[CO_2]$ .

2. *Влияние температуры на скорость реакций.*

Повышение температуры, увеличивая скорость движения молекул, вызывает возрастание числа столкновений между ними. С повышением температуры увеличивается энергия всех форм молекулярного движения, то есть возрастает доля активных молекул. Это влечет за собой повышение скорости химической реакции.



**Рис. 2**

Зависимость скорости реакции от температуры

Количественно влияние температуры на скорость химической реакции выражается в приближенной форме правилом Вант-Гоффа, согласно которому:

*Повышение температуры системы на каждые 10°C увеличивает скорость гомогенных химических реакций в 2–4 раза.*

В математической форме это можно представить следующим

образом:  $\frac{K_2}{K_1} = \gamma^n$ ,  $\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$ ,

где  $\gamma$  — температурный коэффициент, равный 2–4.

Уравнение Аррениуса устанавливает связь между константой скорости реакции  $k$ , энергией активации  $E_a$  и температурой  $T$ :

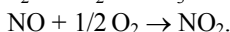
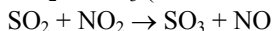
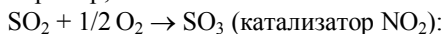
$$k = A \cdot e^{-E_a/RT},$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель;  $R$  — газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К. После логарифмирования уравнение будет иметь вид

$$\ln k_2/k_1 = -E_a/R \cdot (1/T_2 - 1/T_1).$$

### 3. Влияние катализатора на скорость химических реакций.

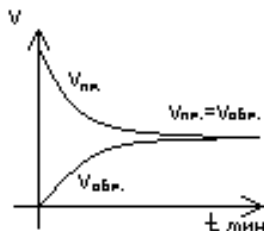
*Катализаторами* называются вещества, изменяющие скорость химических реакций, участвующие в промежуточных стадиях, но остающиеся к концу реакции неизменными по химическому составу и количеству. Например,



*Обратимые процессы. Химическое равновесие.*

*Обратимыми* называются реакции, протекающие в двух взаимно противоположных направлениях:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ .

Скорость прямой реакции  $V_{\text{пр.}} = k_1[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$ , а скорость обратной —  $V_{\text{обр.}} = k_2[\text{HI}]^2$ .  $V_{\text{пр.}}$  во времени уменьшается, а  $V_{\text{обр.}}$  увеличивается, что можно выразить графически (рис. 3).



**Рис. 3**

Состояние химического равновесия

В момент пересечения кривых  $V_{\text{пр.}} = V_{\text{обр.}}$ , то есть количество образовавшегося  $\text{HI}$  равно количеству его, разложившемуся на  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$ . Такое состояние реакционной системы называется *химическим равновесием*.

Химическое равновесие является динамическим и характеризуется количественно константой равновесия  $K_{\text{равн.}}$ . В общем случае для реакции  $m\text{A} + n\text{B} \leftrightarrow p\text{AB}$ :

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{AB}]^p}{[\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n}.$$

Это выражение закона действия масс в применении к химическому равновесию читается так:

*В состоянии равновесия отношение произведения концентраций образующихся веществ к произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, постоянно.*

Константа равновесия зависит от температуры, но не зависит от концентрации компонентов. Если в реакции участвует твердое вещество, то оно не включается в  $K_{\text{равн.}}$ .

*Смещение химического равновесия*

Установившееся между веществами химическое равновесие может сохраняться при неизменных условиях как угодно долго. Но стоит изменить одно из условий, как равновесие нарушится и процесс пойдет в прямом или обратном направлении в зависимости от характера изменения.

В общем случае сдвиг химического равновесия подчиняется принципу Ле Шателье:

*Если на равновесную систему воздействовать извне, изменяя концентрацию, температуру или давление, то равновесие смещается в направлении, противодействующем указанному действию, стремясь вернуть систему в исходное равновесное состояние.*

а. Изменение концентрации.

При увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону продуктов реакции, так как, согласно закону действия масс, увеличивается скорость прямой реакции:  $V_{\text{пр.}} > V_{\text{обр.}}$ .

Это соотношение временно, так как через определенное время вновь установится равновесие.

б. Изменение температуры.

Повышение температуры смещает равновесие в сторону процесса, идущего с поглощением тепла, то есть эндотермического; понижение — в сторону экзотермического.

в. Изменение общего давления (для реакций, идущих в газовой фазе).

Повышение общего давления в системе смещает равновесие в сторону уменьшения числа молей газообразных веществ (так как их давление меньше). Понижение общего давления в системе — в сторону увеличения числа молей газообразных веществ.

г. *Катализаторы на равновесие не влияют*, так как увеличивают скорость как прямой, так и обратной реакции. Таким образом, катализатор ускоряет достижение состояния химического равновесия в системе, не смещая положение равновесия. Механизм действия катализатора заключается в изменении пути процесса превращения реагентов в продукты. Новый путь характеризуется меньшей энергией активации. Величина  $\Delta E_a$  служит критерием эффективности катализатора. Если условно принять, что величина предэкспоненциальных множителей каталитической и некаталитической реакций одинакова, то в соответствии с уравнением Аррениуса получим следующее уравнение:

$$\Delta E_a = RT \ln(k_1/k_2),$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости каталитической и некаталитической реакций соответственно.

### **Задания для самоконтроля [2, 3]:**

1. Константа скорости распада пенициллина при температуре 36°C равна  $6 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ , а при 41°C —  $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Вычислите температурный коэффициент реакции.

2. Вычислите температурный коэффициент константы скорости реакции разложения пероксида водорода в температурном интервале 25°C–55°C при  $E_a = 75,4 \text{ кДж/моль}$ .

3. Вычислите энергию активации в интервале температур от 35 до 45°C, если константа скорости разложения оксида азота (V) при 35°C равна  $8,76 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ , а при 45°C —  $2,99 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ .

4. Причиной опасного для здоровья тумана — смога — считают большое количество выхлопных газов автомобилей при высокой влажности воздуха. В смоге присутствует ядовитый оксид азота (IV), который образуется при взаимодействии оксида азота (II) с атомарным кислородом. Рассчитайте скорость этой реакции, если через 5 минут после ее начала концентрация диоксида азота стала равна 0,05 моль/л, а через 20 минут — 0,08 моль/л.

5. Энергия активации реакции кислотного гидролиза сахарозы при 37°C равна 102 кДж/моль, а в присутствии фермента энергия ак-

тивации снижается до 35 кДж/моль. Во сколько раз быстрее протекает реакция гидролиза сахарозы в присутствии фермента?

6. В печени протекает ферментативный обратимый процесс: глюкозо-1-фосфат  $\leftrightarrow$  глюкозо-6-фосфат. При 37°C равновесная концентрация глюкозо-1-фосфата равна 0,001 моль/л, а глюкозо-6-фосфата — 0,019 моль/л. Рассчитайте константу равновесия процесса.

7. Константа скорости взаимодействия пиррола с хлорметаном равна  $9 \cdot 10^{-8}$  л/(моль·с). Вычислите скорость реакции между этими реагентами, если смешали равные объемы растворов пиррола и хлорметана с одинаковой концентрацией 0,1 моль/л.

8. Константа скорости реакции разложения оксида азота (V) при 55°C по реакции:  $2\text{N}_2\text{O}_5 \leftrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  равна  $1,7 \cdot 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup>. В сосуд объемом 5 л ввели 2 моль оксида азота (V). Чему будет равна скорость реакции в тот момент, когда в реакционной смеси: а) образуется 0,1 моль кислорода; б) образуется 0,1 моль оксида азота (IV); в) останется 0,1 моль оксида азота (V)?

9. Разложение ацетальдегида в газовой фазе до метана и оксида углерода (II) ускоряется в 100 раз в присутствии паров йода. При 800 К энергия активации реакции без катализатора равна 190 кДж/моль. Вычислите энергию активации реакции в присутствии катализатора. Условно считать, что величина предэкспоненциального множителя не меняется.

10. Энергия активации разложения диэтилового эфира в газовой фазе при 80°C равна 224 кДж/моль. Оцените, во сколько раз возрастет скорость реакции при введении йода в качестве катализатора, если известно, что энергия активации при этом снижается в 1,56 раза. Условно считать, что величина предэкспоненциального множителя не меняется.

## Ход работы [1]:

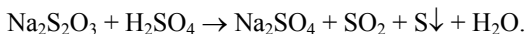
*Опыт № 1.* Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ.

Налейте в четыре стаканчика следующие растворы:

- 1) 10 мл 0,1 М раствора тиосульфата натрия + 30 мл воды;
- 2) 20 мл 0,1 М раствора тиосульфата натрия + 20 мл воды;
- 3) 30 мл 0,1 М раствора тиосульфата натрия + 10 мл воды;
- 4) 40 мл 0,1 М раствора тиосульфата натрия.

Последовательно в каждый стаканчик прилейте по 10 мл 0,05 М раствора серной кислоты. Измерьте с помощью секундомера промежутков времени от момента сливания растворов до появления муты,

вызванной началом выпадения в осадок серы, в соответствии с уравнением



Вычислите относительную скорость реакции по формуле

$$v_{\text{отн.}} = \frac{100}{\tau}, \text{ где } \tau \text{ — время (по секундомеру), в секундах.}$$

Результаты занесите в таблицу:

№ опыта	Объем раствора серной кислоты (мл)	Объем раствора тиосульфата натрия (мл)	Объем воды (мл)	Общий объем (мл)	Молярная концентрация тиосульфата	Время $\tau$ , с	Относительная скорость реакции $v_{\text{отн}}$
---------	------------------------------------	--	-----------------	------------------	-----------------------------------	------------------	---

Найденную зависимость скорости реакции от концентрации изобразите графически, отложив по оси абсцисс концентрацию тиосульфата (моль/л), а по оси ординат — относительную скорость. Приведите кинетическое уравнение процесса.

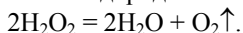
*Опыт № 2.* Зависимость скорости реакции от температуры.

Налейте в стаканчик 10 мл 0,1 М раствора тиосульфата натрия. Прилейте к нему при комнатной температуре 10 мл 0,05 М раствора серной кислоты. Определите с помощью секундомера время прохождения реакции. Второй опыт проведите аналогично, но при температуре на 10°C выше комнатной. Для этого стаканчики с растворами нагрейте на водяной бане, контролируя температуру воды термометром (следует выдержать растворы не менее 5 минут). Определите с помощью секундомера время прохождения реакции при повышенной температуре.

Сделайте вывод о влиянии температуры на скорость реакции.

*Опыт № 3.* Влияние катализатора на скорость химической реакции.

В две пробирки налейте по 5 мл 3%-ного раствора перекиси водорода (пероксида водорода). В одну из них поместите несколько кристалликов оксида марганца (IV). Качественно сравните скорость реакции разложения перекиси водорода в этих пробирках:



Какую роль играет оксид марганца (IV)?

*Опыт № 4.* Влияние величины поверхности на скорость гетерогенной химической реакции.

Уравновесьте на весах маленький кусочек мрамора и порошкообразный мрамор. Приготовьте две пробирки с равными объемами растворов соляной кислоты (2–3 мл). Одновременно стряхните с бу-

мажек кусочек мрамора в одну пробирку, порошок — в другую. Отметьте с помощью секундомера время окончания реакций в обеих пробирках. Обсудите результат и сделайте вывод о влиянии величины поверхности на скорость реакции.

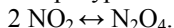
*Опыт № 5. Смещение химического равновесия.*

Налейте в стакан 1,5 мл 0,1 N раствора хлорида железа (III) и такой же объем 0,1 N раствора роданида калия. Обратите внимание на появление красной окраски при смешении растворов. Напишите уравнение реакции.

Полученный раствор разделите поровну в 4 пробирки. В первую пробирку добавьте несколько капель концентрированного раствора хлорида железа (III), в другую — несколько капель концентрированного раствора роданида калия. В третью пробирку добавьте щепотку кристаллического хлорида калия. Четвертую пробирку оставьте для сравнения.

Дайте объяснение различной интенсивности окраски растворов в пробирках. Напишите выражения константы химического равновесия данной реакции.

*Опыт № 6. Влияние температуры на химическое равновесие.*



Оксид азота (IV) — бурый газ, азотноватый ангидрид ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) — бесцветен. Благодаря этому направление, в котором смещается равновесие данной реакции, легко определить по изменению интенсивности окраски газа.

Для проведения опыта возьмите запаянную стеклянную трубку, заполненную оксидом азота (IV). Трубка имеет вид буквы П, концы трубки раздуты в форме шариков. Один из шариков поместите в стакан с холодной водой, а другой — в стакан с горячей водой (рис. 4). Через некоторое время сравните интенсивность окраски в нагретом и охлажденном шариках.

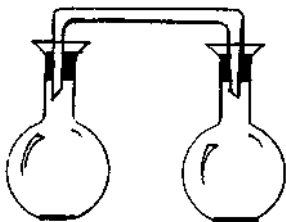


Рис. 4

Прибор со смесью газов

Сделайте соответствующий вывод о влиянии температуры на равновесие данной реакции. Напишите выражение константы химического равновесия реакции.

## 2.3. Лабораторная работа № 3

### Приготовление раствора кислоты заданной концентрации. Определение концентрации раствора методом титрования

#### Теоретическая часть:

Истинные растворы — это однофазные (гомогенные) системы переменного состава, содержащие атомы, ионы или молекулы и состоящие из них небольшие устойчивые группы (ассоциаты).

Размеры дисперсной фазы  $\sim 1$  мм. Состав раствора можно охарактеризовать количественно — концентрацией, то есть количественным содержанием каждого из компонентов, составляющих раствор.

Виды концентраций:

1. **Массовая доля** растворенного вещества:

$$W = \frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100\%$$

показывает массу вещества, содержащегося в 100 г раствора. Например, 2%-ный раствор: 2 г вещества, 98 г растворителя.

2. **Молярная концентрация** — определяется количеством вещества, содержащегося в 1 л раствора.

$$C_M = \frac{n}{V},$$

$C_M = 0,1$  М, то есть 0,1 моль в 1 л раствора.

Для приготовления 0,5 л такого раствора надо взять 0,05 моль вещества.

3. **Нормальная концентрация** определяется количеством эквивалентов вещества, содержащихся в 1 л раствора:

$$C_N = \frac{n_z}{V} = \frac{m}{M_z V},$$

где  $M_z$  — молярная масса эквивалента вещества.

4. **Титр раствора** — масса вещества, содержащегося в 1 мл раствора:

$$T = \frac{C \cdot M_z}{1000},$$

где  $M_z$  — молярная масса эквивалента вещества.

5. **Моляльная концентрация** — количество (моль) вещества в 1000 г растворителя:

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{\mu \cdot q},$$

где  $m$  — масса вещества;  $\mu$  — его молярная масса;  $q$  — масса растворителя.

6. **Молярная доля** — отношение количества (моль) растворенного вещества ( $n_1$ ) к сумме моль растворенного вещества и растворителя ( $n_2$ ):

$$N_0 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}.$$

### Задания для самоконтроля:

1. Массовая доля серной кислоты в ее растворе с концентрацией 9,303 моль/л равна 60,62%. Какой объем занимают 100 г такого раствора?

2. Какой объем аммиака (100 °С, 96 кПа) следует растворить в 100 л воды для получения 25,0%-ного раствора?

3. В какой массе воды следует растворить 20 г серного ангидрида для получения раствора с массовой долей серной кислоты 0,1?

4. Какую массу фосфорного ангидрида надо добавить к 500 г раствора ортофосфорной кислоты с массовой долей растворенного вещества 60%, чтобы после нагревания получить 100%-ную кислоту?

5. Сколько миллилитров 20%-ной соляной кислоты (плотность 1,1 г/мл) следует добавить к 4 л 0,6 н. раствора этой же кислоты для получения 1 н. раствора?

6. В каком соотношении по объему смешали 24,50%-ный раствор гидроксида натрия ( $\rho = 1,05$  г/мл) и раствор с молярностью  $C = 6,00$  моль/л ( $\rho = 1,21$  г/мл), если получили раствор с молярностью  $C = 3,50$  моль/л?

7. В 300 г раствора ортофосфата натрия с концентрацией 0,320 моль/л ( $\rho = 1,05$  г/мл) растворили 25,0 г кристаллогидрата  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Найдите массовую долю соли в полученном растворе.

8. Смешали 100 г 10%-ного раствора ( $\rho = 1,08$  г/мл) и 100 мл 0,1 М раствора. Рассчитайте молярность полученного раствора.

9. Смешали 800 мл 3 н. раствора КОН и 1,2 л 12%-ного раствора КОН (плотность раствора 1,10 г/мл). Вычислите нормальную концентрацию полученного раствора.

10. Как приготовить 1 л 0,25 М раствора карбоната натрия, имея в распоряжении кристаллическую соду ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )?

## Ход работы [1]:

Определите плотность раствора серной (соляной) кислоты с помощью ареометра.

*Ареометр* — прибор для быстрого определения относительной плотности жидкости. Это стеклянная трубка, расширяющаяся внизу и имеющая на конце стеклянный шарик, заполненный дробью или специальной массой. В верхней узкой части ареометра имеется шкала с делениями. Чем меньше относительная плотность жидкости, тем глубже погружается в нее ареометр.

Для определения относительной плотности при помощи ареометра жидкость наливают в стеклянный цилиндр емкостью не менее 0,5 л. Размер цилиндра должен соответствовать размерам ареометра. Уровень жидкости в цилиндре должен быть на несколько сантиметров ниже края цилиндра, чтобы избежать переливания ее через край. Погружать ареометр в жидкость следует осторожно, не выпуская его из рук до тех пор, пока не станет очевидным, что он плавает. Ареометр должен находиться в центре цилиндра и ни в коем случае не касаться стенок и дна цилиндра. Отсчет проводить по делениям шкалы ареометра. Деление, против которого установился *верхний* мениск жидкости, характеризует величину плотности. По справочнику определите, какая массовая доля кислоты соответствует данной плотности.

Рассчитайте, сколько миллилитров этой кислоты нужно взять для приготовления 250 мл 0,1 н. раствора серной (соляной) кислоты. Рассчитанное количество кислоты отмерьте пипеткой и перенесите в мерную колбу (емкостью 250 мл). Долейте в мерную колбу дистиллированной воды до метки; оттитруйте приготовленный раствор кислоты раствором щелочи с известным титром.

## Алгоритм расчета объема исходного раствора кислоты:

1. Найти количество моль эквивалентов кислоты, необходимое для приготовления заданного раствора.
2. Найти массу данного количества эквивалентов кислоты.
3. Найти, в какой массе исходного раствора содержится нужная вам масса кислоты.
4. Найти объем исходного раствора.

## Определение точной концентрации кислоты методом титрования:

Определение концентрации раствора кислоты, основанное на реакции нейтрализации, выполняется следующим образом.

1. Чисто вымытую бюретку установите вертикально в зажиме штатива и ополосните ее несколькими миллилитрами исследуемого раствора кислоты.

2. Налейте в бюретку приготовленный раствор кислоты и установите уровень жидкости на нулевом делении, считая по *нижнему* мениску, уберите воронку из бюретки. Следите, чтобы кончик бюретки был заполнен раствором и не содержал пузырьков воздуха.

3. Ополосните пипетку раствором щелочи известной концентрации, отмерьте ею 10 мл раствора и вылейте его в коническую колбу, прибавив туда 1–2 капли индикатора метилоранжа.

4. Поместите колбу с раствором щелочи под бюретку и приливайте постепенно раствор кислоты из бюретки в коническую колбу до нейтрализации раствора щелочи, то есть до изменения цвета раствора от желтого до слабо-розового. Прибавляйте раствор в колбу небольшими порциями при непрерывном перемешивании. Изменение окраски раствора должно произойти от прибавления одной лишней капли раствора кислоты. После этого отмерьте уровень жидкости в бюретке, считая по *нижнему* мениску. Титрование повторите 3 раза. Отклонение результатов отдельных титрований не должно превышать 0,2 мл (данные с большим отклонением в расчет не принимать). Результаты занесите в таблицу:

Номер опыта	Объем раствора щелочи (известной концентрации)	Объем раствора кислоты (неизвестной концентрации)

По результатам титрования вычислите нормальность кислоты по формуле

$$C_{\text{Н кислоты}} V_{\text{кислоты}} = C_{\text{Н щелочи}} V_{\text{щелочи}}$$

## 2.4. Лабораторная работа № 4

### Общие свойства растворов неэлектролитов

#### Теоретическая часть:

##### *Осмос*

Частицы растворенного вещества и растворителя находятся в беспорядочном тепловом движении и равномерно распределяются по всему объему. Самопроизвольный процесс перемещения вещества, приводящий к выравниванию его концентрации, называется *диффузией*.

Если поместить в стакан концентрированный раствор сахара (или другого вещества), а поверх него осторожно налить слой более разбавленного раствора этого же вещества, то в результате двухсто-

ронней диффузии (молекулы растворителя диффундируют в более концентрированный раствор, а молекулы вещества — в более разбавленный) концентрация постепенно выравнивается. Иначе будет обстоять дело, если между двумя растворами поместить полупроницаемую перегородку, через которую растворитель может проходить, а растворенное вещество не может.

Если в сосуд, обладающий свойствами полупроницаемой перегородки, поместить концентрированный раствор сахара, а затем этот сосуд погрузить в воду, то выравнивание концентрации будет происходить только вследствие перемещения молекул воды в сосуд. Такая односторонняя диффузия через полупроницаемую перегородку называется *осмосом*. В результате осмоса в сосуде возникает *осмотическое давление*. При измерении осмотического давления различных растворов было установлено, что величина осмотического давления зависит от концентрации раствора и от температуры, но не зависит от природы растворенного вещества и от природы растворителя. Зависимость осмотического давления от температуры и концентрации выражается уравнением Вант-Гоффа (1886):

$$P_{\text{осм.}} = CRT,$$

где  $P_{\text{осм.}}$  — осмотическое давление (Па);  $C$  — молярная концентрация;  $R$  — газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К;  $T$  — абсолютная температура.

Подставив в формулу выражение молярной концентрации:

$$C = \frac{m}{\mu \cdot V}, \text{ где } m \text{ — масса; } \mu \text{ — молярная масса; } V \text{ — объем, получим:}$$

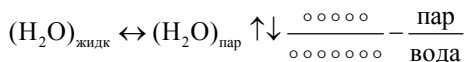
$$PV = 1000 \cdot \frac{m}{\mu} \cdot RT \text{ (напоминает уравнение Клапейрона — Менделеева).}$$

Наблюдаемое на практике значение осмотического давления при соприкосновении через мембрану двух растворов с разными значениями осмотического давления равно их разности. В этом случае раствор с большим осмотическим давлением называется *гипертоническим*, а с меньшим — *гипотоническим*. Деление растворов на гипо- и гипертонические является относительным; оно имеет смысл только при сравнении одного раствора с другим. В растворах, в которых содержится смесь электролитов, расчет числа кинетически самостоятельных частиц затруднен. В связи с этим в медицине применяют такие понятия, как *осмоляльность* (осмоль на килограмм растворителя) и *осмо-*

лярность (осмоль на литр раствора) — суммарная концентрация всех растворенных частиц.

### *Давление пара растворов*

Давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем при той же температуре. Явление понижения давления насыщенного пара над раствором объясняется принципом Ле Шателье. Над чистой жидкостью всегда имеются ее пары, между ними устанавливается равновесие, которому отвечает определенное давление насыщенного пара:



Если растворить в воде некоторое количество какого-либо вещества, то концентрация воды понизится и равновесие сместится в сторону повышения ее концентрации, то есть конденсации пара. Новое равновесие установится при более низком давлении насыщенного пара. Разность между этими величинами принято называть *понижением давления пара над раствором*. Отношение величины этого понижения к давлению насыщенного пара над чистым растворителем называется *относительным понижением давления пара над раствором*. В 1887 г. французский ученый Рауль установил закон (I закон):

*Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества:*

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = N_0,$$

где  $p_0$  — давление пара над растворителем;  $p$  — давление пара над раствором;  $N_0$  — мольная доля растворенного вещества.

### *Замерзание и кипение растворов*

Присутствие растворенного вещества повышает температуру кипения и понижает температуру замерзания растворителя.

Всякая жидкость начинает кипеть при той температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает величины внешнего давления (760 мм рт. ст. = 101,3 кПа). Поскольку давление пара растворителя над раствором ниже, чем над чистым растворителем (I закон Рауля), то давления, равного атмосферному, оно достигает при более высокой температуре (рис. 5).

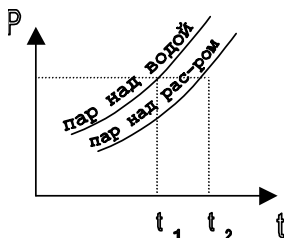


Рис. 5

Давление пара над водой и раствором в зависимости от температуры

$t_2 > t_1$ , где  $t_2$  — температура кипения раствора;  $t_1$  — температура кипения растворителя.

Аналогично объясняется и понижение температуры замерзания раствора (рис. 6).

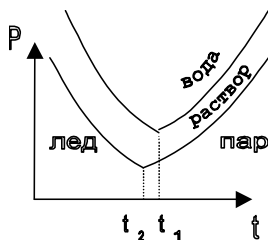


Рис. 6

Понижение температуры замерзания раствора

Жидкость замерзает при той температуре, при которой давление пара над веществом в жидком и твердом состояниях одинаково. Для растворов это совпадение происходит при более низкой температуре. Изучая замерзание и кипение растворов, Рауль установил, что для *разбавленных растворов неэлектролитов повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания пропорциональны моляльной концентрации раствора.*

Этот закон получил название второго закона Рауля. Его математическое выражение:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot C_m;$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m,$$

где  $\Delta t_{\text{кип}} = t_{\text{кип}}(\text{раствора}) - t_{\text{кип}}(\text{растворителя})$ ;  $\Delta t_{\text{зам}} = t_{\text{зам}}(\text{растворителя}) - t_{\text{зам}}(\text{раствора})$

Моляльная концентрация растворенного вещества:

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{\mu \cdot q},$$

где  $m$  — масса вещества;  $\mu$  — его молярная масса;  $q$  — масса растворителя.

$E$  и  $K$  — эбуллиоскопическая (от *лат.* *ebullire* — кипеть) и криоскопическая (от *греч.* *криос* — холод) постоянные, зависящие только от природы растворителя, но не зависящие от природы растворенного вещества. Их физический смысл заключается в том, на сколько градусов повысится температура кипения ( $E$ ) или понизится температура замерзания ( $K$ ) раствора при растворении в 1000 г растворителя одного моль вещества. Для воды  $K = 1,86$  кг °С/моль;  $E = 0,52$  кг °С/моль. На изменении температур кипения и замерзания растворов основаны эбуллиоскопический и криоскопический методы определения молярных масс вещества.

### Задания для самоконтроля [2, 3]:

1. Рассчитайте молярную массу неэлектролита, если его массовая доля в водном растворе 1,96% и кристаллизация происходит при  $-0,248^\circ\text{C}$ .

2. Рассчитайте осмотическое давление при 310 К 20%-ного водного раствора глюкозы ( $\rho = 1,08$  г/мл), применяемого для внутривенного введения, например при отёке легкого. Каким будет этот раствор (гипо-, гипер- или изотоническим) по отношению к крови, если учесть, что  $P_{\text{осм. крови}} = 740\text{--}780$  кПа?

3. Что произойдет с эритроцитами при 310 К в 2%-ном растворе глюкозы ( $\rho = 1,006$  г/мл)? Примите во внимание, что эритроциты в гипотонических растворах за счет эндоосмоса лопаются, а в гипертонических растворах — сморщиваются (цитоллиз) за счет экзоосмоса ( $P_{\text{осм. крови}} = 740\text{--}780$  кПа).

4. Рассчитайте молярную массу неэлектролита, если 28,5 г этого вещества, растворенного в 785 г воды, вызывают понижение давления пара воды над раствором на 52,37 Па при  $25^\circ\text{C}$ . Давление пара над чистым растворителем равно 7375,9 Па.

5. Гормон щитовидной железы — тироксин — массой 0,445 г растворили в бензоле массой 10 г. Температура кристаллизации полученного раствора составила 278,2 К. Рассчитайте молярную массу тироксина.

6. Рассчитайте массовую долю водного раствора этиленгликоля, замерзающего при  $-1^\circ\text{C}$ .

7. Какая масса глюкозы содержится в 250 мл раствора при  $37^\circ\text{C}$ , если этот раствор изотоничен крови ( $P_{\text{осм. крови}} = 740\text{--}780$  кПа)?

8. Разбавленные водные растворы мочевины и глюкозы имеют равные массовые доли растворенного вещества. Какой из двух растворов замерзнет быстрее? Поясните.

9. Молярная концентрация мочевины в ее бензольном растворе равна молярной концентрации мочевины в ее водном растворе. Какой из этих растворов имеет большее значение величины понижения температуры замерзания? Поясните.

10. Выведите молекулярную формулу эритрозы, имеющей состав  $C_n(H_2O)_n$ , если известно, что водный раствор, содержащий 10 г эритрозы в 1 кг воды, замерзает при  $-0,155^\circ\text{C}$ .

### **Ход работы [1]:**

*Опыт № 1. Тепловой эффект растворения.*

В две пробирки налейте 1–2 мл воды и измерьте температуру. В одну пробирку насыпьте на кончике шпателя небольшое количество нитрата аммония, перемешайте палочкой и измерьте температуру. В другую пробирку внесите при помощи щипцов несколько кусочков гидроксида натрия или калия и, перемешав, снова измерьте температуру. Что наблюдается? Обсудите результат и сделайте вывод о причинах наблюдаемых явлений.

*Опыт № 2. Изменение объема при растворении.*

С помощью измерительных цилиндров отмерьте 10 мл воды и 10 мл концентрированной серной кислоты, вылейте воду, а затем кислоту в большой стакан. После осторожного помешивания и охлаждения раствора до комнатной температуры перелейте его в измерительный цилиндр. Наблюдайте уменьшение объема. Если принять во внимание, что для уменьшения объема жидкости на 1% необходимо давление около  $500 \text{ кг/см}^2$ , то можно рассчитать порядок величины сил, производящих наблюдаемое сжатие.

*Опыт № 3. Образование сольватов.*

Образование сольватов можно установить на примере растворов йода. Возьмите две пробирки, в первую налейте 5 мл спирта и положите маленький кристаллик йода, во вторую — такое же количество четыреххлористого углерода и кристаллик йода. Обсудите результат. Объясните появление различной окраски в пробирках.

*Опыт № 4. Образование гидратов.*

Возьмите несколько кристалликов хлорида кобальта (II), отметьте их окраску, внесите в пробирку и нагрейте, держа пробирку наклонно — дном вверх. Наблюдайте изменение цвета. В охлажденную пробирку прибавьте немного воды и опять отметьте окраску. Такой же опыт произведите с кристаллической солью сульфата меди.

Обе указанные реакции имеют практическое применение для установления наличия небольших количеств воды в различных жидкостях. Объясните почему?

*Опыт № 5. Гигроскопичность.*

На часовые стекла или стеклянные пластинки положите небольшие количества следующих веществ: безводный хлорид кальция, гидроксид натрия, сульфат меди, хлорид натрия, оксид фосфора (V) — и оставьте их на некоторое время на воздухе. Опишите и объясните изменения, происходящие с этими веществами через некоторое время. Напишите уравнения реакций.

*Опыт № 6. Изменение температуры кипения растворов.*

Проведите наблюдение изменения температуры кипения растворов. В пробирку налейте 5 мл дистиллированной воды, нагрейте до кипения, опустите термометр в кипящую в пробирке воду и отметьте температуру. Растворите в этой воде 1 г хлорида магния. Доведите раствор до кипения и измерьте температуру. Что наблюдается? Объясните результат.

## **2.5. Лабораторная работа № 5**

### **Общие свойства растворов электролитов.**

#### **Ионные равновесия в растворах**

#### **Теоретическая часть:**

В 1887 г. ученый Аррениус обнаружил, что растворы и расплавы некоторых веществ проводят электрический ток. Эти вещества получили название — *электролиты*.

Теория электролитической диссоциации сформулирована Аррениусом в виде ряда положений.

1. Молекулы электролита диссоциируют (распадаются) в растворе или расплаве на положительно и отрицательно заряженные частицы — *ионы*:



2. Суммарный заряд положительных и отрицательных ионов равен нулю. Таким образом, зная заряд одного из ионов, можно определить заряд другого.

3. Процесс диссоциации зависит от природы растворенного вещества и растворителя:

а) электролитический процесс лучше проходит в среде более полярного растворителя ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\mu = 1,86$  Д,  $\epsilon = 81$ ).

б) диссоциируют вещества с ионной и ковалентной полярной связью. Чем полярнее связь, тем сильнее электролит.

### Количественная характеристика процесса диссоциации

Процесс диссоциации характеризуют степенью диссоциации.

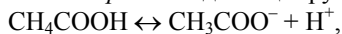
Степень диссоциации ( $\alpha$ ) — это отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул:  $\alpha = \frac{n}{N}$ ,

где  $n$  — число распавшихся молекул;  $N$  — общее число молекул.

В зависимости от величины  $\alpha$  различают: слабые электролиты  $\alpha < 3\%$ , средние электролиты  $3\% < \alpha < 30\%$ , сильные электролиты  $\alpha \rightarrow 100\%$ .

К *сильным электролитам* относят соли с ионным типом связи, для них процесс диссоциации идет необратимо, молекул в их растворах нет ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ).

*Средние и слабые электролиты* диссоциируют обратимо:



Как любой обратимый процесс, электрическая диссоциация *слабых* элементов может быть охарактеризована константой равновесия, которая называется константой диссоциации ( $K$ ):

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}.$$

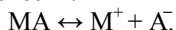
Константа диссоциации зависит от природы электролита и температуры, но не зависит от концентрации, а вот  $\alpha$  от концентрации зависит.

Между  $\alpha$  и  $K$  существует зависимость, которая может быть в упрощенном виде выражена формулой

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Степень диссоциации определяется константой диссоциации и концентрацией слабого электролита в растворе.

Рассмотрим равновесные молярные концентрации исходного слабого электролита  $\text{MA}$  и образовавшихся катионов и анионов в состоянии химического равновесия:



Молярные концентрации веществ	MA	M <sup>+</sup>	A <sup>-</sup>
В начальный момент времени	$c_0$	0	0
К моменту достижения равновесия	$(1 - \alpha) \cdot c_0$	$\alpha c_0$	$\alpha c_0$

Отсюда:

$$K_d = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha c_0 \times \alpha c_0}{(1-\alpha)c_0} = \frac{\alpha^2 c_0}{(1-\alpha)}.$$

Данное выражение было впервые выведено немецким физико-химиком В. Оствальдом (**закон разбавления Оствальда**). Закон разбавления показывает, что степень диссоциации данного слабого электролита зависит от его концентрации и константы диссоциации.

При очень низкой степени диссоциации ( $\alpha \ll 1\%$ ) принимают, что  $(1-\alpha) \cong 1$ . Тогда уравнение Оствальда упрощается до формулы

$$K_d \cong \alpha^2 c_0 \text{ или } \alpha \cong \sqrt{K/c_0}.$$

Из этой формулы следует, что чем меньше концентрация, тем больше  $\alpha$ , т. е. в разбавленных растворах степень диссоциации выше, чем в концентрированных.

### *Теория сильных электролитов*

В водных растворах сильные электролиты обычно полностью диссоциированы. Концентрация ионов в насыщенных растворах велика, а среднее расстояние между ионами сравнительно мало. Например, в некоторых растворах хлорида натрия средние расстояния между ионами только в 2 раза больше, чем в кристаллах NaCl. Поэтому силы межйонного притяжения и отталкивания в концентрированных растворах сильных электролитов велики. В таких растворах ионы не совсем свободны. Каждый ион окружен шарообразным роем противоположно заряженных ионов, получивших название «ионной атмосферы». В отсутствие внешнего электронного поля ионная атмосфера симметрична и силы, действующие на центральный ион, взаимно уравниваются. Если же приложить к раствору постоянные электрические поля, то центральный ион будет стремительно двигаться в одну сторону, а «ионная атмосфера» — в другую, вследствие чего направленное перемещение иона замедлится, а следовательно, уменьшится число ионов, проходящих через раствор в единицу времени, то есть сила тока. Поэтому степень диссоциации, вычисленная по электропроводности раствора, оказывается заниженной, причем тем больше, чем больше концентрация раствора:

Концентрация KCl	0,01	0,1	1
$\alpha$ , %	94,2	86,2	75,6

Однако падение  $\alpha$  объясняется не образованием молекул, а увеличением тормозящего действия ионной атмосферы. Поэтому определяемые по электропроводности значения  $\alpha$  сильных электролитов называются *кажущейся степенью диссоциации*  $\alpha_{\text{каж.}}$ . Не только  $\alpha$ , но

и осмотическое давление и другие свойства электролитов, зависящие от концентрации ионов, проявляются так, как если бы их число в растворах было меньше, чем это соответствует полной диссоциации электролита.

Для оценки состояния ионов в растворе пользуются величиной, называемой *активностью*. *Активность иона (a)*, моль/л — это та эффективная, условная концентрация иона, соответственно которой он участвует во взаимодействиях, протекающих в растворах сильных электролитов:

$a = f \cdot c$ , где  $f$  — коэффициент активности.

В концентрированных растворах  $f$  обычно  $< 1$ , а в разбавленных растворах он приближается к 1. Чем больше силы межионного взаимодействия, тем меньше  $f$ . В разбавленных растворах силы межионного взаимодействия малы и  $f \rightarrow 1$ . Коэффициент активности иона зависит от его заряда ( $z$ ) и ионной силы ( $I$ ) раствора (уравнение Дебая — Хюккеля):

$$\lg f = -0,51 \times z^2 \sqrt{I}.$$

Под ионной силой раствора понимают полусумму произведения концентрации всех находящихся в растворе ионов на квадрат их заряда:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_n z_n^2).$$

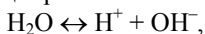
Чем больше ионная сила и заряд иона, тем меньше  $f$ .

#### *Ионные уравнения*

Ионные реакции обмена протекают в направлении связывания ионов, поэтому они проходят до конца, только если выпадает осадок, выделяется газ или образуется слабо диссоциирующее вещество, например  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### *Ионное произведение воды, $pH$ растворов*

Вода является очень слабым электролитом. При комнатной температуре в 1 л воды диссоциировано лишь  $10^{-7}$  моль воды:



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}.$$

Так как вода почти ни диссоциирует, то  $[\text{H}_2\text{O}]$  можно считать константой, тогда  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K$  — эта величина называется *ионным произведением воды* (она равна  $10^{-14}$ ).

*Физический смысл:* как бы не менялись  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$ , их произведение остается величиной постоянной, равной  $10^{-14}$  при  $20^\circ\text{C}$ . Это понятие дает возможность характеризовать кислотность среды.

Нейтральная среда  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ .

Кислая среда  $[H^+] > [OH^-]$ , то есть  $[H^+] > 10^{-7}$ :  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$  ...

Щелочная среда  $[H^+] < [OH^-]$ , то есть  $[H^+] < 10^{-7}$ :  $10^{-8}$ ,  $10^{-9}$  ...

Такими цифрами пользоваться неудобно, поэтому ввели понятие *водородный показатель или рН раствора* — это отрицательный лг концентрации ионов водорода:  $pH = -\lg[H^+]$ .

Нейтральная среда  $pH = -\lg 10^{-7} = 7$ .

Кислая среда  $pH = -\lg 10^{-6}$  ( $10^{-5}$  ...) = 6, 5, 4, ..., то есть  $pH < 7$ .

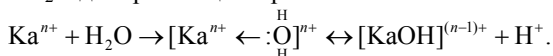
Щелочная среда  $pH = -\lg 10^{-8}$  ( $10^{-9}$  ...) = 8, 9, ..., то есть  $pH > 7$ .

*Гидролиз солей*

Гидролизом соли называется реакция взаимодействия ионов соли с водой, в результате которой смещается равновесие электролитической ионизации воды и изменяется рН раствора.

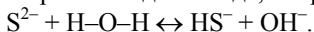
*Гидролиз является результатом поляризационного взаимодействия ионов соли с их гидратной оболочкой. Чем значительнее это взаимодействие, тем интенсивнее протекает гидролиз. Упрощенно сущность гидролиза можно представить следующим образом.*

Катионы  $Ka^{n+}$  связываются в растворе с гидратирующими их молекулами  $H_2O$  донорно-акцепторной связью:



Чем больше заряд иона и чем меньше его размер, тем значительнее будет поляризующее действие катиона на молекулы воды. В результате этого связь в молекуле  $H_2O$  разрывается, образуется свободный катион водорода, а анион  $OH^-$  соединяется с катионом.

Анионы  $A^{n-}$  связаны с молекулами воды водородной связью. Сильное взаимодействие может привести к полному отрыву протона и переходу  $OH^-$  в раствор в свободном виде, например:



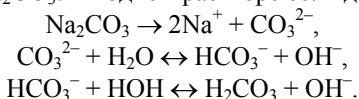
Взаимодействие анионов  $A^{n-}$  с протонами тем значительнее, чем больше заряд  $n$  и чем меньше радиус аниона.

В зависимости от силы поляризующего действия катионов и анионов на молекулы воды получаются различные результаты. Различают четыре варианта действия воды на соли.

1. Если катион и анион имеют небольшие заряды и значительные размеры, то их поляризующее действие на молекулы воды невелико и *гидролиз не происходит*. Это относится к солям, образованным *сильными основаниями* (щелочами) и *сильными кислотами* ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$ ).

2. Если соль образована *сильным основанием* и *слабой кислотой* ( $H_2S$ ,  $HCN$ ,  $H_2SO_3$ ), то *гидролиз идет по аниону*.

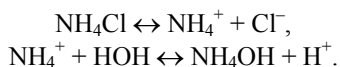
Например,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В водном растворе соль диссоциирует:



Процесс обратимый, идет ступенчато. Его смещению вправо будет способствовать подкисление раствора, так как в растворе накапливаются ионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{pH} > 7$ . Процесс сопровождается образованием малодиссоциированного соединения ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) и тем сильнее, чем слабее образующийся электролит. В данном примере  $\text{H}_2\text{CO}_3$  диссоциирует сильнее, чем  $\text{HCO}_3^-$ , следовательно, гидролиз будет идти сильнее по I ступени. К слабым кислотам, кроме уже упомянутых, можно отнести  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

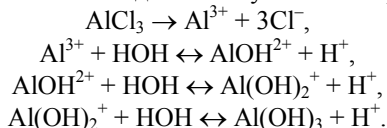
3. Соль образована *слабым основанием и сильной кислотой*. Гидролиз идет по *катиону*.

Например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Соль растворима, в водном растворе диссоциирует:



Гидролиз сопровождается образованием слабого основания и накоплением ионов  $\text{H}^+$  в растворе,  $\text{pH} < 7$ . Чем слабее образующееся основание, тем полнее идет гидролиз.

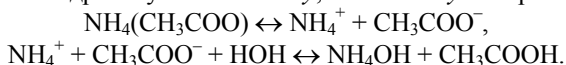
Многочarged катионы гидролизуются ступенчато, при этом образуются основные соли. Причем, гидролиз обычно не идет до конца, а останавливается на одной из ступеней. Например:



Смещению равновесия вправо способствует подщелачивание среды, так как в этом случае идет связывание накапливающихся при гидролизе ионов водорода.

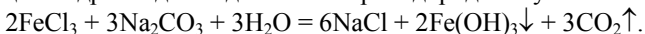
В рассмотренном примере гидролиз по I и II ступеням протекает в большей степени, чем по третьей, так как  $\text{Al}(\text{OH})_3$  более сильное основание, чем  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  и  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ .

4. Соль, образованная *слабым основанием и слабой кислотой*, подвергается гидролизу и по *катиону*, и по *аниону*. Например:



В зависимости от соотношения констант диссоциации образующихся кислоты и основания возможны отклонения от  $\text{pH} = 7$  в ту или иную сторону.

Если в результате гидролиза образуются одновременно осадок и газ, то гидролиз идет необратимо. Получить такие соли в растворе невозможно. В таблице растворимости против этих солей стоит прочерк. Например, сульфиды и карбонаты алюминия, хрома (III), железа (III) нельзя получить в растворе, вместо них получается соответствующий гидроксид и выделяются сероводород или углекислый газ:



Гидролизу подвергаются только растворимые соли 2–4-го типов. Усиливается гидролиз при повышении температуры и разбавлении раствора.

#### *Количественные характеристики гидролиза*

Интенсивность гидролиза характеризуют степенью гидролиза. Степень гидролиза ( $\beta$ ) — это отношение числа гидролизированных молекул к общему числу молекул:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр.}}}{C}},$$

где  $K_{\text{гидр.}}$  — константа гидролиза;  $C$  — концентрация соли.

Степень гидролиза увеличивается при повышении температуры и разбавлении раствора, так как уменьшается концентрация соли. Константа гидролиза также характеризует способность соли к гидролизу. Чем больше  $K_{\text{гидр.}}$ , тем сильнее соль подвергается гидролизу.

Константа гидролиза связана с константой ионизации слабого электролита соотношением

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисс. слаб. эл-та}}}.$$

Чем слабее кислота, чем меньше  $K_{\text{кисл.}}$ , тем больше  $K_{\text{гидр.}}$ .

Знание константы и степени гидролиза дает возможность рассчитывать концентрацию  $[\text{H}^+]$ , а значит, определить  $\text{pH}$  раствора.

1. Если соль образована слабой кислотой, то концентрация накапливающихся ионов  $\text{OH}^-$  определяется по формуле

$[\text{OH}^-] = C \cdot \beta$ , где  $C$  — концентрация соли,

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр.}}}{C}},$$

отсюда:  $[\text{OH}^-] = C \cdot \sqrt{\frac{K_{\text{гидр.}}}{C}} = \sqrt{K_{\text{гидр.}} \cdot C},$

тогда: 
$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{K_{\text{гидр.}} \cdot C}}.$$

2. Аналогично рассуждая, для соли, образованной слабым основанием, получим

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C}{K_{\text{осн.}}}}.$$

3. Если соль образована слабой кислотой и слабым основанием, то

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{кисл.}}}{K_{\text{осн.}}}},$$

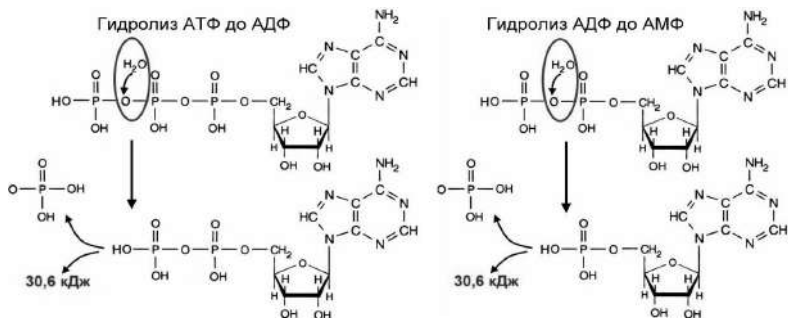
pH раствора в этом случае не зависит от концентрации соли, а определяется силой кислоты и основания, образовавших данную соль.

## Биологическая роль гидролиза

В процессе пищеварения высокомолекулярные вещества (белки, жиры, полисахариды и др.) подвергаются ферментативному гидролизу с образованием низкомолекулярных соединений (соответственно аминокислот, жирных кислот и глицерина, глюкозы и др.). Без этого процесса не было бы возможным усвоение пищевых продуктов, так как высасываться в кишечнике способны только относительно небольшие молекулы. Так, усвоение полисахаридов и дисахаридов становится возможным лишь после полного их гидролиза ферментами до моносахаридов. Точно так же белки и липиды гидролизуются до веществ, которые лишь потом могут усваиваться.

В желудочно-кишечном тракте пищевые белки распадаются на аминокислоты при участии пищеварительных протеолитических ферментов — пептидогидролаз, в результате действия которых белки пищи полностью распадаются на аминокислоты. Таким путем организм получает мономеры для синтеза собственных белков.

Неизмеримо важную роль в организме играет процесс гидролиза аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ). Это вещество служит источником энергии для всевозможных биохимических реакций (построения белка, сокращения мышц и др.). При гидролизе АТФ до аденозиндифосфорной кислоты (АДФ) энергия высвобождается:



Гидролиз гидрофосфата и гидрокарбоната натрия, входящих в состав крови, отвечает за поддержание определенной среды. Благодаря этому кислотность крови здорового человека колеблется незначительно.

### Задания для самоконтроля [2, 3]:

1. Водный раствор сульфата меди (II) с массовой долей 1% ( $\rho = 1,009$  г/мл) назначают в малых дозах для улучшения кроветворной функции. Вычислите активность ионов меди в таком растворе ( $T = 298$  K).
2. Вычислите коэффициент активности и активность иона натрия в растворе хлорида натрия с концентрацией  $10^{-2}$  моль/л.
3. Хлорид кальция используется в медицине в качестве лечебного препарата. Определите молярную концентрацию ионов кальция и ионов хлора в 2,22%-ном растворе хлорида кальция ( $\rho = 1$  г/мл), если степень диссоциации соли в нем составляет 90%.
4. В качестве плазмозамещающего раствора применяется раствор Рингера — Локка, имеющий состав: натрия хлорид — 0,9 г; калия хлорид — 0,02 г; кальция хлорид — 0,02 г; натрия гидрокарбонат — 0,02 г; глюкоза — 0,1 г; вода для инъекций — до 100 мл. Рассчитайте ионную силу этого раствора и активность ионов натрия, если коэффициент активности ионов натрия равен 0,622.
5. Вычислите pH раствора гидроксида калия с массовой долей 0,05% ( $\rho = 1$  г/мл). Чему равна концентрация раствора метиламина, имеющего такое же значение pH?
6. Какой объем воды следует добавить к 500 мл раствора азотной кислоты с концентрацией 0,01 моль/л для получения раствора с pH 3,5?
7. Какую массу гидроксида калия надо добавить к 500 мл 0,1 M раствора уксусной кислоты для получения раствора с pH, равным 4,45?

8. В лабораторной биохимической практике часто используют фосфатный буфер с рН 7,0. В каком соотношении нужно взять компоненты фосфатного буфера (гидро- и дигидрофосфат калия) для приготовления некоторого объема данного буфера?

9. Вычислите концентрацию раствора ацетата натрия, в котором степень гидролиза этой соли равна  $1 \cdot 10^{-3}\%$ .

10. Вычислите концентрацию формиата натрия в растворе с рН 8,0.

### Ход работы [1]:

*Опыт № 1.* Определение рН растворов.

С помощью универсального индикатора определите рН следующих растворов:

- 1) 0,1 N раствора соляной кислоты;
- 2) 0,1 N раствора уксусной кислоты;
- 3) 1%-ного раствора аммиака.

Подтвердите полученные результаты, рассчитав рН исследованных растворов. При проведении расчетов воспользуйтесь следующими данными:

$$\alpha(0,1 \text{ N раствора HCl}) = 0,83$$

$$K_{\text{ион}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{\text{ион}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

$$\rho(1\text{-ного раствора NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,99 \text{ г/мл}$$

Объясните, почему при одинаковой концентрации растворы соляной и уксусной кислот имеют различные значения рН.

*Опыт № 2.* Реакции ионного обмена в электролитах.

Проведите указанные ниже реакции:

а) внесите в пробирку 8–10 капель раствора хлорида бария и прибавьте к нему раствор сульфата натрия до образования осадка. Ответьте на вопросы: «Чем можно заменить сульфата натрия? Почему?»;

б) к раствору сульфата меди (II) прилейте раствор гидроксида натрия до выпадения осадка. Ответьте на вопросы: «Чем можно заменить гидроксид натрия? Почему?»;

в) внесите в пробирку 8–10 капель раствора хлорида кальция и прибавьте к нему раствор карбоната натрия до образования осадка. Ответьте на вопросы: «Чем можно заменить карбонат натрия? Почему?».

Запишите молекулярные, полные и сокращенные ионные уравнения реакций. Укажите вещества, выпадающие в осадок, их цвет.

*Опыт № 3. Относительная сила кислот.*

а) Возьмите две пробирки, в каждую из них положите по кусочку мрамора. В одну пробирку налейте 5 мл 1 N раствора соляной кислоты, в другую — такой же объем 1 N раствора уксусной кислоты. Наблюдаемые скорости реакций сопоставьте со степенью ионизации взятых кислот. Объясните полученные результаты.

б) В три пробирки налейте до половины уксусной кислоты: в первую — концентрированную, в остальные — разбавленные водой в 2 и 4 раза. В каждую из пробирок внесите по возможности одинаковые кусочки цинка и сравните скорость реакций в растворах кислоты разной концентрации.

в) В две пробирки налейте по 5 мл 1 N раствора уксусной кислоты и внесите в каждую из них примерно одинаковые кусочки цинка. Когда в обеих пробирках установится равномерное выделение водорода, прилейте в одну 5 мл 4 N раствора ацетата натрия, в другую для сохранения того же объема — 5 мл воды. Обсудите полученный результат. Объясните, почему скорость химической реакции в первой пробирке снижается?

*Опыт № 4. Относительная сила оснований.*

В две пробирки налейте 0,1 M раствор хлорида кальция. В одну из пробирок прилейте 1 N раствор гидроксида калия или натрия, а в другую — раствор гидрата аммиака такой же концентрации. Что наблюдается? Дайте объяснение, используя значение произведения растворимости гидроксида кальция.

*Опыт № 5. Гидролиз солей.*

Налейте в пробирки по 2 мл 1 N растворов хлорида калия, сульфата алюминия, карбоната натрия, хлорида железа, сульфита натрия. Растворы испытайте универсальным индикатором, определите их pH, результаты запишите в таблицу:

№	Вещество	Цвет универсального индикатора в водном растворе данной соли	pH среды
---	----------	---	----------

Сделайте вывод, какие из этих солей подвергаются гидролизу и почему. Выводы подтвердите уравнениями реакций.

*Опыт № 6. Влияние температуры на гидролиз.*

а) Налейте в две пробирки по 3 мл 1 N раствора ацетата натрия и прибавьте по 3 капли фенолфталеина. Затем одну пробирку с раствором нагрейте, а вторую оставьте для сравнения. Обратите внимание на изменение цвета раствора. Хорошо охладите первую пробирку и опишите изменение цвета раствора. Дайте объяснение наблюдаемым явлениям.

б) В пробирке смешайте равные объемы 0,1 N растворов хлорида железа и ацетата натрия. Нагрейте смесь до кипения. Обратите внимание на выпадение осадка. Напишите уравнение реакции.

## 2.6. Лабораторная работа № 6

### Окислительно-восстановительные реакции

#### Теоретическая часть:

Окислительно-восстановительными называются реакции, идущие с изменением степени окисления элементов. *Степень окисления — это условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что оно состоит только из ионов.*

Для определения степени окисления (С.О.) надо помнить:

1. Степень окисления элементов в простом веществе равна нулю:  $\text{Cl}_2^0$ ,  $\text{H}_2^0$ ...
2. Сумма С.О. элементов в сложном веществе равна нулю.
3. Степень окисления металлов всегда положительная, кислорода «-2», (исключение составляют  $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$ ,  $\text{O}^{+2}\text{F}_2$ ), водорода «+1», исключение — гидриды щелочных и щелочноземельных металлов ( $\text{Na}^+\text{H}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}\text{H}_2^-$ ).

Степень окисления меняется при отдаче или принятии электрона. Процесс потери частицей электрона называется ее *окислением*, а процесс присоединения — *восстановлением*. Оба процесса обязательно (!) протекают одновременно, т. е. являются сопряженными. Вещества, теряющие электроны, — восстановители, а вещества, присоединяющие электрон, — окислители.

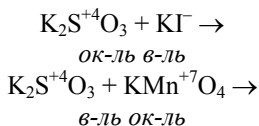
*В группах* восстановительная способность растет, так как растет радиус атома. *В периоде* слева направо восстановительная способность падает, так как растет число электронов на внешнем уровне и несколько уменьшается радиус. Окислительная способность изменяется в обратном направлении, то есть в группах с ростом радиуса падает, а в периоде — растет. Самый сильный окислитель — фтор.

*Направление окислительно-восстановительных процессов*

1. Если элемент в соединении находится в высшей степени окисления, то это соединение всегда будет окислителем в окислительно-восстановительных реакциях. Например,  $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7$ ,  $\text{HN}^{+5}\text{O}_3$ .

2. Если элемент в соединении находится в низшей степени окисления, то это соединение всегда будет восстановителем в окислительно-восстановительных реакциях. Например,  $\text{H}_2\text{S}^{-2}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{N}^{-3}\text{H}_3$ ...

3. Если элемент находится в промежуточной степени окисления, то такое соединение может быть как окислителем, так и восстановителем, в зависимости от того, с каким веществом реагирует. Например:



4. В других случаях необходимо пользоваться значениями окислительно-восстановительных потенциалов.

Количественной мерой окислительно-восстановительной способности данной сопряжённой окислительно-восстановительной пары служит *восстановительный (редокс) потенциал*  $\varphi(\text{Ox/Red})$ , В. Его величина зависит от природы окислительной и восстановительной формы данной сопряжённой пары, соотношения их концентраций и температуры. Все эти величины связаны уравнением Нернста — Петерса:

$$\varphi(\text{Ox/Red}) = \varphi^\circ(\text{Ox/Red}) + (2,3RT/nF) \cdot \lg(a(\text{Ox})/a(\text{Red})),$$

где  $\varphi^\circ(\text{Ox/Red})$  — стандартный восстановительный (редокс) потенциал (измеренный при стандартных условиях:  $T = 298 \text{ K}$ ,  $P = 101\,325 \text{ Па}$ , и активностях окисленной и восстановленной форм в растворе, равных  $1 \text{ моль/л}$ ), В;  $R$  — газовая постоянная, равная  $8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$ ;  $T$  — температура, К;  $n$  — число электронов, принимающих участие в элементарном процессе;  $F$  — постоянная Фарадея, равная  $9,65 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}$ ;  $a(\text{Ox})$  и  $a(\text{Red})$  — активности окисленной и восстановленной форм.

*Нормальный восстановительный (редокс) потенциал*  $\varphi^\circ$  применяется для характеристики окислительно-восстановительных свойств природных сопряжённых окислительно-восстановительных пар и измеряется при  $1 \text{ М}$  концентрации компонентов при  $\text{pH } 7,0$  и  $T = 298 \text{ K}$ :

$$\varphi^\circ = \varphi - 0,059 \text{ pH}.$$

*Условием самопроизвольного протекания* окислительно-восстановительной реакции является положительное значение ЭДС (электродвижущая сила) этой реакции:  $E^\circ > 0$ . ЭДС окислительно-восстановительной реакции численно равна разности стандартных потенциалов сопряжённых окислительно-восстановительных пар, участвующих в реакции:

$$\begin{array}{l} E^\circ = \varphi_{\text{ок.}} - \varphi_{\text{восст.}} \text{ или} \\ E^\circ = (2,3 RT \cdot \lg K)/nF, \end{array}$$

где  $K$  — константа равновесия.

## Задания для самоконтроля [2, 3]:

1. Определите, можно ли окислить медь концентрированным и разбавленным растворами азотной кислоты, если  $\varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ В}$ ,  $\varphi^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = +0,80 \text{ В}$ ,  $\varphi^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = +0,96 \text{ В}$ . Ответ поясните. Напишите уравнения реакций, укажите протекающие на электродах процессы, рассчитайте значение ЭДС.

2. Бромная вода часто используемый в лабораторной практике реактив. Какие из нижеперечисленных ионов можно окислить бромной водой: золота (I), олова (II), кобальта (II), меди (I)? Ответ подтвердите расчетом, сделанным для стандартного состояния. Напишите уравнения реакций.

3. Будет ли протекать окисление нитрит-иона перманганатом калия при  $T = 298 \text{ К}$  и  $\text{pH } 6,0$ , если  $c(\text{NO}_3^-) = c(\text{NO}_2^-) = c(\text{MnO}_4^-) = c(\text{Mn}^{2+}) = 0,1 \text{ моль/л}$ ?

4. Определите, какая из реакций пойдет в первую очередь в кислой среде при добавлении перманганата калия к смеси сульфита и нитрита натрия. Ответ подтвердите расчетами.

5. Сравните окислительную способность озона и кислорода по отношению к нейтральному водному раствору йодида калия. Ответ подтвердите расчетами.

6. Содержащиеся в растениях нитраты могут восстанавливаться в нитриты и реагировать в желудке с входящими в состав пищевых продуктов вторичными аминами с образованием сильных канцерогенов — нитрозаминов. Определите, могут ли *in vivo* нитрат-ионы восстанавливаться аскорбиновой кислотой с образованием нитрит-анионов.

7. Соотношение концентраций  $\text{НАД}^+/\text{НАД-Н}$  ( $\text{НАД}$  — никотинамидадениндинуклеотид,  $\text{НАД}^+$  — окисленная форма кофермента,  $\text{НАД-Н}$  — восстановленная форма кофермента) в цитоплазме клеток печени сытых крыс составляет 725, при голодании оно снижается до 208. Вычислите для каждой из систем величину редокс-потенциала и сравните их окислительную способность ( $T = 298 \text{ К}$ ,  $\text{pH } 7$ ,  $n = 2$ ,  $\varphi^\circ(\text{НАД}^+/\text{НАД-Н}) = -0,32 \text{ В}$ ).

8. Рассчитайте константу равновесия реакции  
$$\text{Fe} + \text{Ti}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{+} \text{ при } 298 \text{ К}.$$

9. Вычислите константу равновесия реакции диспропорционирования иона меди (I) в водном растворе при 298 К.

10. Редокс-потенциал системы, содержащей перманганат- и манганат-ионы, равен  $+0,62 \text{ В}$  ( $T = 298 \text{ К}$ ). Концентрация манганат-

иона равна 100 ммоль/л. Чему равна массовая концентрация (г/л) перманганат-иона в этой системе?

### **Ход работы [1]:**

*Опыт № 1.* Окислительные свойства перманганата калия.

1. Окислительные свойства перманганата калия в щелочной среде.

К нескольким каплям перманганата калия прилейте немного щелочи и раствора сульфита калия. Как изменяется цвет раствора и почему? Напишите уравнение химической реакции.

2. Окислительные свойства перманганата калия в нейтральной среде.

К небольшому количеству раствора перманганата калия в пробирке прилейте раствор сульфита калия. Как изменяется окраска раствора? Что выпадает в осадок? Напишите уравнение химической реакции.

3. Окислительные свойства перманганата калия в кислой среде.

Налейте в три пробирки по 0,5–1,0 мл раствора перманганата калия, подкисленного серной кислотой, добавьте соответственно растворы сульфита калия, сульфата железа (II), сероводородной кислоты. Как изменяется окраска растворов? Напишите уравнения химических реакций. Как влияет среда на характер восстановления перманганатов? Подтвердите значениями потенциалов.

*Опыт № 2.* Окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода.

1. Окислительные свойства пероксида водорода.

К 2–3 мл раствора иодида калия прилейте столько же 20%-ного раствора серной кислоты. Затем добавьте по каплям раствор пероксида водорода. Что наблюдается? Разбавьте раствор водой и внесите в него 1–2 капли раствора крахмала. Что происходит?

2. Восстановительные свойства пероксида водорода.

Налейте в пробирку 2 мл раствора перманганата калия и подкислите его 2–3 каплями 20%-ного раствора серной кислоты. Полученный раствор по каплям прилейте к раствору пероксида водорода. Какой газ выделяется?

*Опыт № 3.* Восстановительные свойства сульфита натрия.

В четыре пробирки налейте бромной воды, раствор перманганата калия и раствор бихромата калия, подкисленные серной кислотой. Затем во все пробирки прилейте раствор сульфита натрия. Какие изменения происходят с растворами? Напишите уравнения всех реакций.

## 2.7. Лабораторная работа № 7

### Общие свойства неметаллов

#### Теоретическая часть:

Если провести в периодической таблице диагональ от бора к астату, то верхний правый угол будут занимать неметаллы. К неметаллам относятся *p*-элементы, расположенные в главных подгруппах 3, 4, 5, 6 и 7-й групп. Все физические и химические свойства неметаллов связаны с их положением в периодической таблице, то есть со строением их атомов.

#### *Общие физические свойства неметаллов*

Некоторые элементы-неметаллы могут образовывать несколько разных типов простых веществ, называемых аллотропными модификациями. Явление аллотропии может быть обусловлено двумя причинами:

- а) различием состава молекул простого вещества данного элемента — аллотропия состава ( $O_2$ ,  $O_3$ );
- б) различным способом размещения атомов в кристаллической решетке — аллотропия формы (алмаз, графит).

Способность к образованию соответствующих аллотропных модификаций обусловлена строением атома. Рассмотрим для примера простые вещества, образованные элементами третьего периода:

$Cl\ 3s^23p^5$ , в атоме только один неспаренный электрон, поэтому молекула хлора может состоять только из 2 атомов (каждый атом образует только одну связь)  $Cl_2$ , поэтому хлор не имеет аллотропных видоизменений.

$S\ 3s^23p^4$  — число неспаренных электронов увеличилось до 2, поэтому становится возможна *аллотропия состава*.

Для атомов серы наиболее типично их объединение в зигзагообразные цепи (рис. 7).

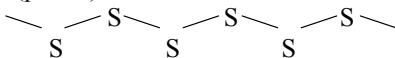


Рис. 7

Объединение атомов серы в зигзагообразные цепи

В обычных условиях эти цепи замкнуты в восьмичленное кольцо  $S_8$ . Кроме  $S_8$ , в соответствующих условиях существуют молекулы в виде открытых (зигзагообразных) цепей  $S_4$ ,  $S_6$ ,  $S_2$ ,  $S_\infty$ .

$P\ 3s^23p^3$  — три неспаренных электрона, поэтому атомы фосфора могут объединяться в полимерные двумерные слои с пирамидным

распределением связей. Кроме того, атомы фосфора образуют четырехатомные молекулы  $P_4$  тетраэдрического строения (рис. 8).

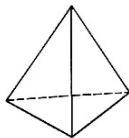


Рис. 8

Четырехатомные молекулы  $P_4$  тетраэдрического строения

Для  $Si\ 3s^2 3p^2$  вследствие  $sp^3$ -гибридизации характерна трехмерная структура типа алмаза. Таким образом, с уменьшением числа валентных электронов наблюдается переход от неметаллов с молекулярными решетками ( $Cl_2$ ) к неметаллам с атомно-цепочной (S), атомно-слоистой (P) и трехмерной (Si) структурами.

Примерно так же изменяется структура простых веществ и в других периодах. В соответствии с характером изменения структуры и типа химической связи изменяются и свойства простых веществ — их плотность, температура плавления, кипения, электропроводность. Так, хлор и сера в свободном состоянии являются диэлектриками, кремний — полупроводник. Температура плавления от Si к  $Cl_2$  падает. Наименьшую температуру плавления имеют простые вещества с молекулярной структурой (из рассмотренных нами —  $Cl_2$ ). Наиболее тугоплавкими являются вещества, имеющие трехмерную, атомно-координационную решетку (кремний, алмаз).

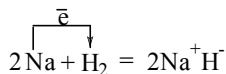
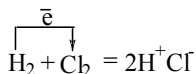
#### *Общие химические свойства неметаллов*

В химических реакциях неметаллы, кроме фтора, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. В соответствии с возрастанием окислительной способности неметаллы можно расположить в следующий ряд: Si, B, H, P, C, S, I, N, Cl, O, F, то есть самым сильным окислителем является фтор.

1. Отношение неметаллов к простым веществам:

а) По отношению к фтору и кислороду все остальные неметаллы являются восстановителями.

б) В реакциях с водородом и металлами неметаллы ведут себя как окислители:

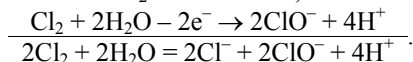
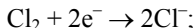
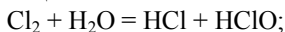


(в гидридах H имеет степень окисления, равную -1)

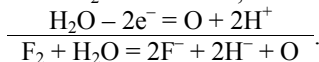
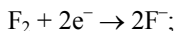
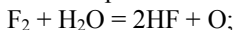
## 2. Отношение неметаллов к воде:

Поскольку химические процессы часто протекают в водных средах, важно рассмотреть отношение простых веществ к воде и водным средам.

Неметаллы не вытесняют из воды водород. С водой реагируют в обычных условиях из неметаллов только галогены:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  — вступают с водой в реакцию самоокисления-самовосстановления:



Фтор является окислителем по отношению к воде, взаимодействует с ней с выделением атомарного кислорода:

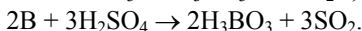
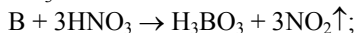


## 3. Отношение неметаллов к кислотам-неокислителям:

Неметаллы не вытесняют из кислот водород, поэтому с разбавленными кислотами-неокислителями неметаллы не реагируют.

## 4. Отношение неметаллов к кислотам окислителям:

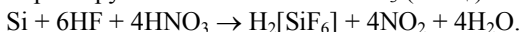
*3-я группа.* Бор взаимодействует лишь с горячими концентрированными  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ :



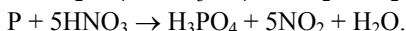
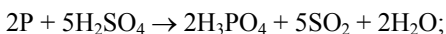
*4-я группа.* Углерод реагирует с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



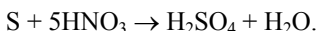
Кремний реагирует со смесью  $\text{HF}$  и  $\text{HNO}_3$  (конц.):



*5-я группа.* Фосфор окисляется азотной и серной кислотами до фосфорной кислоты:



*6-я группа.* Сера окисляется азотной кислотой до серной кислоты:



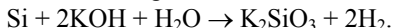
*7-я группа.* Йод окисляется концентрированной азотной кислотой до йодноватой кислоты (остальные галогены — нет):



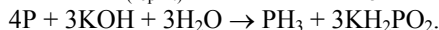
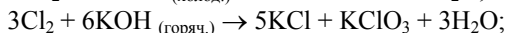
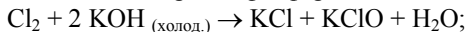
### 5. Отношение неметаллов к водным растворам щелочей:

Взаимодействие с водными растворами щелочей может протекать двумя способами:

а) Окисление неметалла за счет воды, имеющейся в растворе щелочи (сопровождается выделением водорода). По этому пути идет реакция растворов щелочей с кремнием:



б) Реакция самоокисления-самовосстановления. По этому пути идет реакция с галогенами, серой и фосфором:



#### *Изменение свойств в ряду оксидов и гидроксидов*

В соответствии с изменением химической природы элемента закономерно изменяются и химические свойства соединений, в частности их основно-кислотная активность. Так, в случае оксидов  $\text{B}_2\text{O}_3$  —  $\text{CO}_2$  —  $\text{N}_2\text{O}_5$  по мере уменьшения степени полярности связи Э—О идет нарастание кислотных свойств:

$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_5$
<i>слабокислотный оксид</i>	<i>среднекислотный оксид</i>	<i>сильнокислотный оксид</i>

То есть в периоде слева направо нарастают кислотные свойства высших оксидов. В этом же направлении растёт сила соответствующих кислот:

$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{HNO}_3$
<i>слабая кислота</i>	<i>кислота средней силы</i>	<i>сильная кислота</i>

В подгруппах сверху вниз увеличивается полярность связи Э—О из-за роста радиуса атома, поэтому кислотность оксидов падает и уменьшается сила соответствующих кислот. Если сравнить  $\text{N}_2\text{O}_5$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , то  $\text{N}_2\text{O}_5$  — более кислотный оксид, а  $\text{HNO}_3$  — более сильная кислота, чем  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

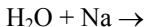
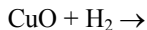
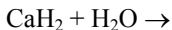
### **Задания для самоконтроля [1]:**

1. Объясните, почему водород в периодической таблице элементов помещен как в первой, так и в седьмой группах.

2. Какое строение атома имеют изотопы водорода: протий, дейтерий, тритий? Опишите по ММО молекулярные образования  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_2^-$ . Как изменяется в этом ряду длина химической связи, энергия связи и почему?

3. Как называются соединения водорода с металлами и неметаллами? Приведите примеры соединений, в которых водород проявляет неполярный, полярный и ионный характер связи.

4. Написать электронные уравнения реакций. Укажите окислитель, восстановитель:

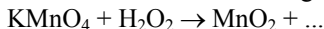
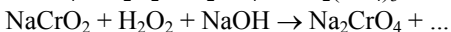


5. Какой объем водяного газа может образоваться из 1 кг каменного угля, содержащего 60% углерода?

6. На восстановление оксида металла массой 1,8 г потребовался водород объемом 833 мл при нормальных условиях. Вычислите молярную массу эквивалента металла.

7. Опишите строение молекул пероксида водорода.

8. Допишите уравнения реакций и подберите коэффициенты, пользуясь электронно-ионными схемами:



9. К водному раствору массой 30 г, содержащему пероксид водорода, прибавили немного оксида марганца (IV). В результате полного разложения пероксида водорода было получено 200 мл кислорода при нормальных условиях. Определите массовую долю (%) пероксида водорода в исходном растворе.

10. Приведите уравнения реакций получения галогенов в свободном состоянии.

11. Напишите уравнения реакций взаимодействия фтора с водой, сероводородом, аммиаком, оксидом кремния (IV).

12. Что называется хлорной водой? Как доказать, что в хлорной воде одновременно находятся соляная кислота, хлорноватистая кислота, растворенный хлор?

13. Почему растворимость йода в водном растворе иодида калия значительно выше, чем в воде? Напишите уравнение реакции.

14. Напишите уравнения реакций получения фтороводорода в лаборатории и в промышленности. Почему фтороводород получают в медных, свинцовых или платиновых сосудах, а не в стеклянных или стальных?

15. Сравните величины степеней диссоциации галогеноводородных кислот. Почему сила этих кислот в ряду от HF к HI увеличивается? Почему фтороводородная кислота является слабой кислотой?

16. Как изменяется сила кислот в ряду  $\text{HOCl}$ ,  $\text{HOBr}$ ,  $\text{HOI}$ ? Напишите уравнения реакций их диссоциации. Можно ли получить эти кислоты в свободном состоянии? Как изменяется окислительное действие этих кислот, если известно, что реакция между гипохлоритом и гипоиодитом протекает по схеме:  $\text{NaOCl} + \text{NaOI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaIO}_3 + \text{HCl}$ . Уравняйте реакцию, используя ионно-электронную схему.

17. При взаимодействии бертолетовой соли с кислотами протекают следующие реакции:



Уравняйте реакции с использованием ионно-электронных схем.

18. Объясните строение молекулы кислорода по методу молекулярных орбиталей.

19. Пробу воздуха объемом 28 л (при  $20^\circ\text{C}$  и 750 мм рт. ст.) пропустили через подкисленный раствор иодида калия, при этом выделилось 0,1 г йода. Другую пробу воздуха того же объема при тех же условиях пропустили через слабощелочной раствор иодида калия, при этом образовалось 0,5 г иодата калия  $\text{KIO}_3$ . Рассчитайте объемный процент озона в пробах воздуха.

20. С помощью уравнений реакции охарактеризуйте отношение серы, селена, теллура к кислотам и щелочам.

21. Какие процессы протекают последовательно при пропускании сероводорода через раствор гидроксида натрия и при добавлении гидроксида натрия в насыщенный раствор сероводорода? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

22. Как можно объяснить различное действие соляной кислоты на сульфиды железа и меди? Как можно классифицировать сульфиды металлов по их растворимости в воде и кислотах?

23. Одинакова ли растворимость сернистого газа в воде и растворах кислот и щелочей? Напишите уравнения реакций.

24. Водородное соединение элемента подгруппы серы массой 2,43 г занимает при  $27^\circ\text{C}$  и 750 мм рт. ст. объем 750 мл. Какой это элемент?

25. Через 300 мл 0,2 М раствора брома пропустили 2 л сернистого газа (н. у.). Обесцветилась ли при этом бромная вода?

### Ход работы [1]:

Каждая группа студентов работает с одной из подгрупп неметаллов по заданию преподавателя. Результаты обсуждаются в конце занятия.

## **I. Водород. Перекись водорода**

### *Правила работы с водородом*

Работа с водородом требует большой осторожности. Водород горюч и в смеси с кислородом или воздухом образует взрывчатую смесь. Если водород необходимо получить в приборе и поджечь при выходе из него, то следует из прибора до опыта вытеснить весь воздух, затем проверить водород на чистоту. Для этого надо приготовить две пробирки, надеть на газоотводную трубку сухую пробирку, через 5–10 секунд снять ее, закрыв отверстие пробирки большим пальцем, и поставить на ее место вторую. Поднести к заполненной водородом пробирке горящую лучину. (Как нужно держать пробирку при зажигания в ней водорода?) Проверку чистоты выделяющегося водорода производить до тех пор, пока собранный газ не будет загораться почти без звука. Только убедившись в чистоте водорода, можно поджечь его горячей лучиной у отверстия прибора. При работе с нагревательными приборами, через которые проходит водород, категорически запрещается прерывать ток водорода до достижения реакционным сосудом комнатной температуры.

*Опыт № 1. Способы получения водорода.*

а) Действие металла на кислоту.

Поместите в пробирку 3–5 кусочков зернистого (гранулированного) цинка, прилейте 5 мл соляной кислоты (1:1) и закройте отверстие пробирки пробкой с газоотводной трубкой. Проверьте водород на чистоту. Убедившись в чистоте выделяющегося водорода (в присутствии преподавателя), подожгите его горячей лучиной у отверстия газоотводной трубки. Опрокиньте над пламенем водорода холодную стеклянную воронку. Что наблюдается?

б) Действие металла на щелочь.

Положите в пробирку несколько кусочков стружки алюминия, прилейте к ним раствор гидроксида натрия. Если реакция идет плохо, осторожно подогрейте. Определите, какой газ выделяется.

в) Действие металла на воду.

Заполните пробирку до краев водой. Закрыв отверстие пальцем, опрокиньте пробирку в ванну с водой и в таком положении закрепите в лапке штатива. Заверните несколько кусочков металлического кальция в марлю и быстро при помощи щипцов подведите металл под пробирку. Определите, какой газ выделяется.

*Опыт № 2. Перекись водорода.*

В практикуме обычно используются водные растворы перекиси водорода (1–30%-ные). Работа с безводной перекисью водорода и с растворами концентрацией выше 30%-ной в практикуме запрещается.

Растворы перекиси водорода запрещается хранить на свету и в склянках с притертыми пробками.

а) Получение перекиси водорода.

В колбу емкостью 50 мл налейте 20 мл 5%-ного раствора серной кислоты и охладите ее до 0°C. Взбалтывая содержимое колбы, в течение 5–10 мин всыпайте в нее небольшими порциями около 1 г пероксида бария. Полученный раствор перекиси водорода отфильтруйте от осадка.

б) Кислотные свойства перекиси водорода.

В пробирку налейте 4–5 мл воды, прибавьте 5–7 капель раствора лакмуса и разделите поровну на две пробирки. В одну пробирку прибавьте несколько капель раствора перекиси водорода и сравните окраску растворов.

Получите раствор алюмината натрия прибавлением к раствору соли алюминия раствора гидроксида натрия до исчезновения осадка. К полученному раствору прибавьте по каплям перекись водорода. В осадок выпадает гидроксид алюминия. Напишите уравнения реакций по стадиям.

в) Каталитическое разложение перекиси водорода.

Налейте в пробирку 1–2 мл 3%-ного раствора перекиси водорода и всыпьте немного двуокиси марганца. Испытайте выделяющийся газ лучинкой.

г) Окислительные свойства перекиси водорода.

К 2–3 мл раствора иодида калия прилейте столько же 20%-ного раствора серной кислоты. Затем добавьте по каплям раствор перекиси водорода. Что наблюдается? Разбавьте раствор водой и внесите в него 1–2 капли раствора крахмала. Что происходит?

д) Отбеливающие свойства перекиси водорода.

Положите в пробирку небольшой кусочек окрашенной ткани, прилейте 1 мл 50%-ного раствора аммиака и 2 мл раствора перекиси водорода. Наблюдайте через некоторое время изменение цвета ткани.

е) Восстановительные свойства перекиси водорода.

Налейте в пробирку 2 мл раствора перманганата калия и подкислите его 2–3 каплями 20%-ного раствора серной кислоты. Полученный раствор по каплям прилейте к раствору перекиси водорода. Какой газ выделяется?

## **II. Получение и свойства свободных галогенов**

*Галогены токсичны, а многие их соединения склонны к воспламенению и взрывоопасны. Работа со фтором и фосгеном в практи-*

*куме запрещается. Опыты с галогенами следует проводить только под тягой.*

При получении хлора взаимодействием перманганата калия с соляной кислотой необходимо в приборе после колбы с реакционной смесью помещать пустую или заполненную водой склянку и лишь за нею — склянки с осушителями ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Следует помнить, что при взаимодействии концентрированной серной кислоты с  $\text{KMnO}_4$  может произойти взрыв!

Остатки  $\text{KMnO}_4$  (или  $\text{MnO}_2$ ) после получения хлора следует вылить в «склянки для слива».

*Опыт № 1.* Получение хлора из соляной кислоты действием окислителей.

а) Насыпьте в пробирку щепотку оксида марганца (IV), прилейте 1–3 мл концентрированной соляной кислоты. Пробирку с хлором поднесите к белому экрану, обратите внимание на цвет газа.

б) Насыпьте в пробирку несколько кристалликов перманганата калия, поставьте ее в штатив и прилейте 1–2 мл концентрированной соляной кислоты. Что наблюдается?

в) Разотрите в фарфоровой ступке бихромат калия, насыпьте немного в пробирку и прилейте 2–3 мл концентрированной соляной кислоты. Содержимое пробирки слегка нагрейте. Что наблюдается?

*Опыт № 2.* Свойства хлора: взаимодействие с металлами и неметаллами.

а) В наполненную хлором банку внесите предварительно нагретую железную проволоку (или пучок медной фольги). Что наблюдается?

б) В банку с хлором всыпьте мелкоизмельченную сурьму. Что наблюдается?

в) В железную ложечку наберите немного красного фосфора, подогрейте и внесите в банку с хлором. Что происходит?

*Опыт № 3.* Свойства йода.

а) Налейте в две пробирки воду и опустите в них по одному кристаллику йода. Содержимое пробирок сильно взболтайте. Какова растворимость йода в воде? В одну пробирку налейте немного четыреххлористого углерода, взболтайте, другую оставьте для сравнения. Объясните происходящие процессы.

б) К 5 мл йодной воды прилейте раствор щелочи до исчезновения окраски раствора. Полученный раствор подкислите раствором серной кислоты. Объясните происходящие явления.

в) Насыпьте в пробирку немного порошка магния, затем прилейте 5–6 мл йодной воды и встряхните. Объясните исчезновение окраски.

#### *Опыт № 4.* Получение хлороводорода и соляной кислоты.

Насыпьте в пробирку хлорида натрия (около 1 см высотой), смочите его водой и прилейте не более четверти пробирки концентрированной серной кислоты. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, нагрейте и наполните выделяющимся хлороводородом сухую пробирку, опустив конец газоотводной трубки на дно пробирки. Когда над отверстием пробирки появится обильный дым, быстро закройте отверстие пробирки пальцем и, перевернув, погрузите ее отверстием в сосуд с водой, а затем отнимите палец. Наблюдайте поглощение хлороводорода водой и поднятие воды в пробирке. Исследуйте индикатором (лакмус) реакцию полученного раствора и действие его на порошок магния.

### **III. Кислород**

#### *Опыт № 1.* Получение кислорода разложением солей.

В две сухие пробирки насыпьте понемногу хлората калия и перманганата калия. Нагрейте пробирки. Тлеющей лучинкой испытайте газ, выделяющийся из пробирок. Напишите уравнения реакций разложения солей.

*Опыт № 2.* Взаимодействие кислорода с металлами и неметаллами.

Нагрейте в пробирке перманганат калия. Наполните кислородом под водой пять больших пробирок, оставив в каждой из них 1–2 мл воды. После заполнения пробирок кислородом поставьте их в штатив, закрыв каждую пробкой. Внесите в пробирки с кислородом в ложечке для сжигания предварительно накалинные на воздухе красный фосфор, кусочек серы, уголь. Наблюдайте интенсивное горение этих веществ в кислороде и сравните с интенсивностью горения на воздухе.

Скрутите спиралью отрезок стальной проволоки и прикрепите его к концу ложечки для сжигания. Присоедините к проволоке кусочек корковой пробки. Подожгите пробку и быстро внесите в пробирку с кислородом. Что происходит? В пятую пробирку внесите нагретую медную проволоку.

### **IV. Сера и ее соединения**

Пары серы в присутствии воздуха могут взрываться. Взвешенная в воздухе пыль серы также взрывоопасна. Тонкоизмельченная сера склонна к самовозгоранию в присутствии влаги, при контакте с окислителями, в смеси с углем.

Выполняя опыты с расплавленной серой можно только в очках и под тягой.

*Опыт № 1. Аллотропические видоизменения серы.*

а) *Ромбическая сера.* В сухую пробирку поместите несколько кусочков серы, прилейте 2 мл четыреххлористого углерода (или хлороформа). Пробирку несколько раз хорошо встряхните, чтобы часть серы растворилась. Полученный раствор слейте на часовое стекло и оставьте в вытяжном шкафу для испарения. Каплю раствора поместите на предметное стекло и рассмотрите под микроскопом. Зарисуйте кристаллы серы.

б) *Призматическая сера.* Небольшой тигель наполните на 3/4 кусочками черенковой серы и медленно расплавьте ее. Поставьте тигель охлаждаться, следя за образованием кристаллов. Когда кристаллы почти сомкнутся в центре, быстро вылейте не успевшую остыть серу в стакан с водой. Рассмотрите под микроскопом и зарисуйте кристаллы серы, оставшиеся на стенках тигля. Серу, находящуюся в стакане с водой, оставьте для следующего опыта.

в) *Пластическая сера.* Сухую пробирку наполните наполовину кусочками серы, укрепите зажимом и нагрейте на горелке. Наблюдайте плавление и изменение вязкости серы. Объясните происходящие явления. Когда сера закипит, вылейте в стакан с холодной водой. Образовавшуюся массу выньте из воды, высушите фильтровальной бумагой. Испытайте тягучесть серы, ее растворимость в бензоле. Сравните физические свойства пластической серы с серой, полученной в предыдущем опыте.

*Опыт № 2. Гидриды серы.*

Сероводород — бесцветный ядовитый газ с неприятным специфическим запахом. Концентрация сероводорода в воздухе более  $1 \text{ мг/м}^3$  опасна для жизни. Причем надо помнить, что происходит привыкание к запаху сероводорода, поэтому им можно отравиться, не почувствовав опасного повышения концентрации. Первая помощь: свежий воздух, покой, тепло, молоко с содой, вдыхание кислорода.

Работать с сероводородом можно только под тягой, часто проветривая помещение. Растворы, содержащие сероводород, запрещается выливать в канализацию. Их следует сначала обезвредить (например, добавлением нитрата свинца). Выпавший осадок сульфида свинца отделить от раствора и поместить в банку для твердых отходов.

*Опыт № 3. Получение сероводорода.*

а) Положите в пробирку 1–2 г сульфида железа (тяга!) и прилейте 3 мл 20%-ного раствора соляной кислоты. Закройте пробирку пробкой с газоотводной оттянутой трубкой. Что наблюдается?

б) Соберите прибор (рис. 8), заменив промывалку 2 пробиркой, и проверьте его герметичность. Положите в пробирку (2) 1–2 г серы и закройте ее пробкой, снабженной двумя изогнутыми трубками. В пробирку (3) налейте немного раствора медного купороса. Присоедините к пробирке (2) через промывалку (1) с концентрированной серной кислотой аппарат Киппа, служащий источником получения водорода. Пропустите через прибор ток водорода, проверьте его чистоту. Не прекращая пропускать водород и осторожно нагревая пробирку пламенем горелки, доведите серу до плавления. Что происходит с раствором медного купороса? Охладите систему в токе водорода.

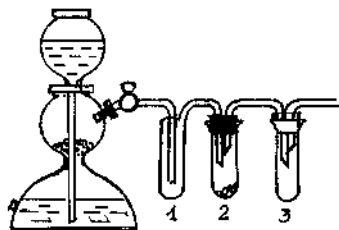


Рис. 8

Прибор для получения сероводорода

*Опыт № 4. Свойства сероводорода.*

а) Осторожным движением руки определите запах выделяющегося газа. Подожгите лучинкой сероводород и, держа над пламенем влажную лакмусовую бумажку, наблюдайте изменение ее окраски.

б) Внесите в пламя сероводорода холодную крышку от тигля. Что появляется на поверхности крышки?

в) Налейте в ряд пробирок бромной, хлорной воды и подкисленных растворов перманганата калия, дихромата калия. Пропустите во все пробирки ток сероводорода. Что происходит?

г) Газоотводную трубку от прибора для получения сероводорода опустите в колбу с водой. Пропускайте сероводород в течение нескольких минут. Испытайте полученную сероводородную воду индикатором.

## 2.8. Лабораторная работа № 8

### Свойства металлов I–III групп главных подгрупп

#### Теоретическая часть:

Металлы обладают рядом общих свойств, обусловленных общностью их строения. У металлов низкое число электронов на внешних

орбиталях и большое число свободных орбиталей. Это понижает прочность двухцентровой связи и усиливает тенденцию к образованию металлической (нелокализованной, то есть ненаправленной и ненасыщенной) связи.

#### *Физические свойства металлов*

К общим физическим свойствам относятся их высокая электропроводность, теплопроводность, пластичность. Металлам присущи также металлический блеск, обусловленный их способностью хорошо отражать свет, и непрозрачность. Все эти свойства обусловлены наличием в металлах свободных электронов, «электронного газа». Способностью свободных электронов перемещаться по кристаллу металла под действием даже слабых электрических полей объясняется их высокая электропроводность.

Особенно большое значение имеет пластичность металлов, то есть их способность подвергаться деформации, не разрушаясь. Благодаря этому свойству металлы поддаются ковке, прокатке, вытягиванию в проволоку, штамповке и т. п. Пластичность металлов также объясняется специфическими свойствами металлической связи. При механическом воздействии на твердое тело отдельные слои его кристаллической решетки смещаются относительно друг друга. В кристаллах с атомной структурой (неметаллы) это приводит к разрыву ковалентных связей между атомами, и кристалл разрушается. В случае же металла при смещении отдельных слоев его кристаллической решетки происходит лишь некоторое перераспределение «электронного газа», связывающего друг с другом атомы металла, но разрыва химической связи не происходит — металл деформируется, не разрушаясь.

#### *Металлы главных подгрупп: I группа, главная подгруппа*

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr — щелочные металлы. Электронная конфигурация металлов этой группы  $ns^1$ . Это щелочные металлы. Проявляют валентность, равную 1.

#### *Химические свойства*

1. Легко соединяются с кислородом:

Rb, Cs самовоспламеняются на воздухе; Li, Na, K загораются при небольшом нагревании, Li образует оксид  $Li_2O$ , остальные — перекисные соединения  $Na_2O_2$ ,  $KO_2$ ,  $RbO_2$ ,  $CsO_2$ .

2. Энергично реагируют с галогенами:  $2Na + Cl_2 = 2NaCl$ .

3. Реагируют с водой:  $2K + 2H_2O = 2KOH + H_2\uparrow$ .

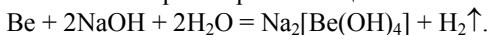
4. При нагревании реагируют с водородом:  $2Na + H_2 = 2NaNH$ .

5. Из кислот первого типа вытесняют водород.

#### *II группа, главная подгруппа*

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra. Электронная конфигурация  $ns^2$ .

По свойствам аналогичны элементам I группы, называются щелочноземельными металлами. Несколько особое место занимает бериллий, для которого характерны амфотерные свойства. Он единственный из этих металлов растворяется в щелочах:



Особенность бериллия связана со строением его атома ( $\text{Be } 1s^2 2s^2$ ). Его радиус очень мал, предвнешний слой содержит всего два электрона, тогда как у других металлов этой подгруппы на предвнешнем слое 8 электронов. По своим свойствам бериллий больше похож на алюминий. Это явление называется «диагональным сходством». В отличие от других соединений этой подгруппы, для бериллия характерны соединения с ковалентной, а не ионной связью.

Оксиды щелочноземельных металлов тугоплавки и по тугоплавкости более сходны не с оксидами щелочных металлов, а с оксидами алюминия и тяжелых металлов, носившими прежде общее название «земель», отсюда и произошло название щелочноземельные металлы.

В свободном состоянии это серебристо-белые вещества, более твердые, чем щелочные металлы, с довольно высокими температурами плавления. По плотности все они, кроме радия, относятся к легким металлам.

#### *Химические свойства*

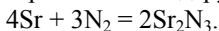
1. Взаимодействуют с водой:

$\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$  (реагируют при комнатной температуре).

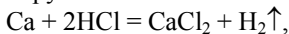
Be и Mg взаимодействуют с водой очень медленно, так как образующиеся при этом гидроксиды малорастворимы в воде; покрывая поверхность металла, они затрудняют дальнейшее течение реакции.

2. Соединяются с водородом, образуя гидриды:  $\text{Ca} + \text{H}_2 = \text{CaH}_2$ .

3. При комнатной температуре взаимодействуют с азотом, причем эта способность возрастает по подгруппе:



4. Активно реагируют с кислотами:



#### *III группа, главная подгруппа*

B, Al, Ga, In, Ta. Электронная конфигурация атомов  $ns^2 np^1$ .

Более подробно остановимся на характеристике алюминия  $\text{Al } 3s^2 3p^1$ .

Алюминий самый распространенный в земной коре металл. Он входит в состав глин, полевых шпатов, слюд и других минералов. Общее содержание алюминия в земной коре составляет 8% (по мас-

се). В большинство минералов алюминий входит в виде оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — глинозема. Встречается чистый  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — корунд. Корундами являются многие драгоценные камни, например рубины, сапфиры. Их окраска определяется вхождением в их состав других оксидов. Например, рубину окраску придает оксид хрома, а сапфиру — оксид титана и железа.

#### *Физические и химические свойства*

Алюминий — это серебристо-белый, легкий металл. Легко вытягивается в проволоку и прокатывается в тонкие листы, хорошо проводит электрический ток. Валентность равна трем, С.О. = +3.

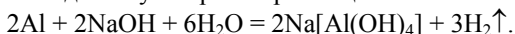
1. При комнатной температуре не изменяется на воздухе и не реагирует с водой, так как покрыт оксидной пленкой. Если пленку снять, то будет реагировать с водой:



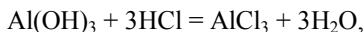
2. Разбавленные соляная и серная кислоты легко растворяют Al (особенно при нагревании):



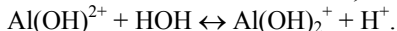
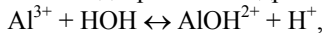
3. Взаимодействует с растворами щелочей:



4. Оксид и гидроксид алюминия обладают амфотерными свойствами:



5. Соли алюминия подвергаются гидролизу:



#### **Задания для самоконтроля [4]:**

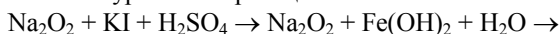
1. В чем проявляется отличие химии лития от химии остальных щелочных металлов? Приведите примеры.

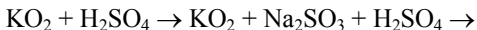
2. Какие условия обязательно должны соблюдаться при электролитическом получении щелочных металлов? Приведите уравнение получения натрия методом электролиза.

3. Почему щелочные металлы не применяются для восстановления менее активных металлов из водных растворов их солей?

4. Охарактеризуйте особенности структуры и свойств гидридов щелочных металлов. Приведите примеры характерных реакций.

5. Закончите уравнения реакций:





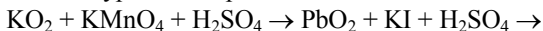
6. Каков химический состав соды каустической, кристаллической, кальцинированной, питьевой?

7. Через водный раствор гидроксида калия барботируют следующие газы: диоксид серы, селеноводород, бромоводород, смесь иодоводорода и диiodа. Какие частицы (молекулы, ионы) образуются в результате протекающих реакций при недостатке и избытке реагентов?

8. При взаимодействии сплава рубидия с другим щелочным металлом массой 4,6 г образуется водород объемом 2,24 л (при н. у.). Какой щелочной металл был взят?

9. Как получить гидрид лития из оксида лития? Каковы его свойства?

10. Закончите уравнения реакций:



11. Через водный раствор гидроксида натрия пропускают следующие газообразные вещества: хлор, хлороводород, сероводород, диоксид углерода. Напишите уравнения протекающих реакций и назовите все образующиеся частицы (молекулы и ионы).

12. Почему ион  $\text{Be}^{2+}$  является лучшим комплексообразователем, чем ионы остальных *s*-элементов II группы? Приведите примеры комплексных соединений бериллия.

13. Составьте уравнения реакций между магнием и следующими веществами: а) разбавленная серная кислота; б) разбавленная азотная кислота; в) сульфат аммония (раствор).

14. Объясните, почему при пропускании оксида углерода (VI) через раствор хлорида кальция осадок  $\text{CaCO}_3$  не выпадает, а при пропускании диоксида углерода через раствор гидроксида кальция — выпадает.

15. Чем отличаются по структуре гидриды бериллия и магния от гидридов щелочноземельных металлов? Как эти различия сказываются на химических свойствах гидридов?

16. Какой состав имеет натронная известь? Какие из перечисленных газов ею можно сушить:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ?

17. В чем проявляется отличие химии бериллия от химии остальных элементов подгруппы, сходство химии бериллия и химии алюминия? Чем объясняются особенности химии бериллия?

18. Почему гибридизация атомных орбиталей бериллия в его соединениях никогда не осуществляется по типу  $sp^3d^2$ ? Укажите типы

гибридизации атомных орбиталей и геометрию ионов:  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ;  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ;  $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ;  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

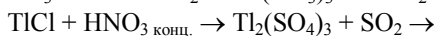
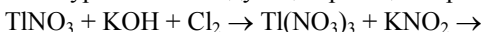
19. Какие продукты образуются при барботировании через раствор гидроксида бария следующих газов: диоксида углерода, сероводорода, иодоводорода, хлора? Составьте уравнения реакций.

20. Укажите различия в протекании реакций гидролиза следующих соединений:  $\text{BaS}$ ,  $\text{Be}_2\text{C}$ ,  $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ ,  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ ,  $\text{CaC}_2$ .

21. С какими кислотами взаимодействует алюминий? Почему алюминий растворяется в концентрированном растворе карбоната натрия? Написать уравнения реакций.

22. Объясните образование мостиковых связей В–Н–В в диборане. Составьте уравнение реакции между дибораном и водой.

23. Составьте уравнения следующих реакций в растворе:



24. Расположите в ряд по склонности к гидролизу соли:  $\text{TiCl}$ ,  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ . Напишите ионные уравнения гидролиза.

25. Для растворения сплава магния с алюминием массой 1,26 г использован раствор объемом 35 мл (плотность раствора 1,14 г/мл) с массовой долей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  19,6%. Избыток кислоты вступил в реакцию с раствором объемом 28,6 мл с концентрацией гидрокарбоната калия 1,4 моль/л. Определите массовые доли металлов в сплаве и объем газа при 20°C и 101,3 кПа, выделившийся при растворении сплава.

26. Определите состав и массу твердого остатка, полученного при прокаливании осадка, образовавшегося при сливании по 25 г растворов хлорида алюминия и гидроксида натрия с массовой долей каждого вещества 8%.

27. Укажите, как образуется химическая связь в аддукте трифторида бора с аммиаком  $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ . Составьте координационную сферу и систематическое название этого соединения.

## Ход работы [1]:

*Опыт № 1.* Взаимодействие натрия с водой. **Осторожно! Опыт выполнять в присутствии преподавателя!**

В кристаллизатор налейте воды и добавьте несколько капель раствора фенолфталеина. Отрежьте скальпелем на листе фильтровальной бумаги от куска натрия небольшие, величиной с горошину, «дольки». Кусочки натрия обсушите фильтровальной бумагой и опустите в кристаллизатор. Прежде чем взять очередной кусочек метал-

ла, тщательно протрите концы пинцета фильтровальной бумагой, чтобы не занести в бюксы воду. Напишите уравнение химической реакции.

*Опыт № 2. Взаимодействие кальция с водой.*

Заполните пробирку до краев водой. Закрыв отверстие пальцем, опрокиньте пробирку в ванну с водой и в таком положении закрепите в лапке штатива. Заверните несколько кусочков металлического кальция в марлю и быстро при помощи щипцов подведите металл под пробирку. Определите, какой газ выделяется. Напишите уравнение химической реакции.

*Опыт № 3. Химические свойства оксида кальция.*

В пробирку поместите порошок оксида кальция и прибавьте 2–3 мл воды, затем — 2–3 капли фенолфталеина. Напишите уравнение химической реакции.

*Опыт № 4. Химические свойства алюминия и его соединений.*

а) Взаимодействие алюминия со щелочью.

Положите в пробирку несколько кусочков стружки алюминия, прилейте к ним раствор гидроксида натрия. Если реакция идет плохо, осторожно подогрейте. Определите, какой газ выделяется. Напишите уравнение химической реакции.

б) Получение гидроксида алюминия (способ 1).

Получите раствор алюмината натрия прибавлением к раствору соли алюминия раствора гидроксида натрия до исчезновения осадка. К полученному раствору прибавьте по каплям перекись водорода. В осадок выпадает гидроксид алюминия. Напишите уравнения химических реакций по стадиям.

в) Получение гидроксида алюминия (способ 2).

Отвесьте 0,5 г металлического алюминия и растворите его в рассчитанном количестве 10%-ного раствора щелочи. Полученную жидкость отфильтруйте от нерастворившейся примеси и разделите на две неравные части. В большую часть пропустите ток углекислого газа. Объясните происходящее явление. К меньшей части раствора, нагретой до кипения, прилейте несколько миллилитров насыщенного раствора хлорида аммония. Что при этом наблюдается? Напишите уравнения химических реакций. Выпавший осадок промойте несколько раз водой путем декантации, высушите в шкафу, постепенно повышая температуру до 100°C.

г) Свойства гидроксида алюминия.

Налейте в три пробирки 3–5 мл раствора соли алюминия. В первые две пробирки прилейте осторожно, по каплям, раствор гидроксида натрия до образования объемистого осадка. В третью пробирку

прилейте раствор гидрата аммиака. Напишите уравнения химических реакций. Подействуйте на образовавшиеся осадки соляной кислотой, избытком гидроксида натрия, избытком гидрата аммиака.

## 2.9. Лабораторная работа № 9

### Свойства металлов побочных подгрупп

#### Теоретическая часть:

К переходным элементам относятся элементы побочных подгрупп. Эти элементы имеют общие черты с металлами главных подгрупп, так как на их внешнем уровне 1–2  $s$ -электрона, именно поэтому они относятся к металлам. Однако между металлами главных и побочных подгрупп есть и существенные различия. Они также связаны с особенностями электронного строения атомов этих элементов, у которых идет заполнение предвнешнего  $d$ -подуровня.

1. Для образования связи атомы этих элементов могут использовать электроны как  $ns$ -подуровня, так и  $(n-1)$   $d$ -подуровня. Этим объясняется склонность элементов побочных подгрупп к проявлению переменной валентности.

2. У атомов переходных элементов возрастание порядкового номера не сопровождается существенным изменением структуры внешнего электронного слоя, поэтому химические свойства этих элементов в периоде изменяются гораздо менее резко, чем у элементов главных подгрупп.

3. В пределах одной декады переходных элементов максимальная устойчивая степень окисления элементов сначала возрастает (благодаря увеличению числа  $d$ -электронов, способных участвовать в образовании химических связей), а затем убывает (вследствие усиления взаимодействий  $d$ -электронов с ядром по мере увеличения его заряда). Рассмотрим, например, IV период: максимальная степень окисления Sc, Ti, V, Cr, Mn совпадает с номером группы, тогда как для железа она равна шести, для кобальта, никеля и меди — трем, а для цинка — двум.

4. В главных подгруппах устойчивость соединений, в которых элементы проявляют высшую степень окисления, с увеличением порядкового номера уменьшается (например, у Si C.O. +4 устойчива, а у Pb C.O. +4 неустойчива.)

В побочных подгруппах проявляется обратная закономерность: с возрастанием порядкового номера элемента устойчивость высших степеней окисления повышается. Одним из объяснений этого явления может быть уменьшение различий в энергиях  $(n-1)d$ - и  $ns$ -подуровней

с увеличением значения  $n$ . Например, VI группа побочная подгруппа: Cr(VI) — сильный окислитель. Mo(VI), W(VI) — устойчивы, окислительная способность не характерна.

#### *Подгруппа титана*

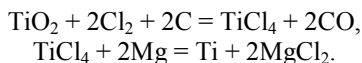
Подгруппа титана — это побочная подгруппа IV группы. Сюда входят Ti, Zr, Hf, Ku (получен искусственно). Строение атома  $(n-1)d^2s^2$ . Наиболее характерная степень окисления +4.

В свободном состоянии титан и его аналоги — типичные металлы, по внешнему виду похожие на сталь. Все они тугоплавки, устойчивы по отношению к воздуху и воде. Металлические свойства выражены у них сильнее, чем у металлов главной подгруппы IV группы — олова и свинца.

Титан распространен в природе. Содержание в земной коре 0,6% (по массе) — это больше, чем содержание меди, свинца, цинка. Встречается в виде соединений:  $\text{TiO}_2$  — рутил.

Титан — блестящий металл,  $t_{\text{пл.}}$  —  $1665^\circ\text{C}$ , плотность —  $4,505 \text{ г/см}^3$ .

Получение:

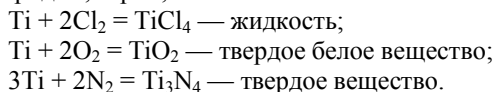


Восстановление ведут в герметичной аппаратуре, в атмосфере аргона.

Титан — довольно активный металл, однако благодаря образованию на поверхности металла плотной защитной пленки титан обладает исключительно высокой стойкостью против коррозии, превышающей стойкость нержавеющей стали. Титан не окисляется на воздухе, в морской воде, не растворяется в разбавленной, концентрированной  $\text{HNO}_3$  и даже в царской водке.

Главное свойство титана — жаростойкость, т. е. способность сохранять высокие механические свойства при повышенных температурах. Этим объясняется использование его сплавов в самолето- и ракетостроении.

При высоких температурах титан соединяется с галогенами, кислородом, серой, азотом:



На этом основано применение сплава титана с железом в качестве добавок к сталям. Титан соединяется с растворенными в расплаве стали кислородом и азотом и предотвращает образование пустот.

### Подгруппа ванадия

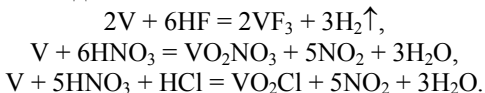
К подгруппе ванадия относятся элементы побочной подгруппы V группы: V, Nb, Ta. Строение атома  $(n-1)d^3s^2$ . Для них наиболее типичны соединения, в которых их степень окисления равна +5, но возможны и степени окисления +4, +3, +2. Высшие оксиды  $\text{Э}_2\text{O}_5$  проявляют кислотные свойства.

Низшие оксиды обладают основными свойствами. Это химически стойкие, тугоплавкие металлы (к тугоплавким относят металлы, температура плавления которых выше, чем температура плавления Cr, равная  $1890^\circ\text{C}$ ).

Благодаря своим свойствам, данные элементы нашли применение в ряде отраслей новой техники.

Ванадий (V) — серебристый ковкий металл,  $t_{\text{пл.}} = 1900^\circ\text{C}$ .

Ванадий химически устойчив к действию морской воды и растворов щелочей. Растворяется в HF, концентрированных  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в царской водке:

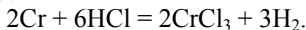


Ванадий проявляет степени окисления +2, +3, +4, +5. Наиболее характерны из них +4 и +5. В степени окисления +5 характерно образование ванадил-иона  $\text{VO}_2^+$ , а не иона  $\text{V}^{5+}$ .

### Подгруппа хрома

Cr, Mo, W — элементы побочной подгруппы VI группы. Строение атома  $(n-1)d^4ns^2$  или  $(n-1)d^5ns^1$ . Для атомов этих элементов наиболее характерны степень окисления +3 и +6, причем склонность к проявлению высшей степени увеличивается от Cr к W.

Хром — это твердый, блестящий металл с температурой плавления, равной  $1890^\circ\text{C}$ . При комнатной температуре хром стоек к воде и к воздуху. Растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах с выделением водорода:



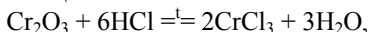
Холодная концентрированная  $\text{HNO}_3$  пассивирует хром.

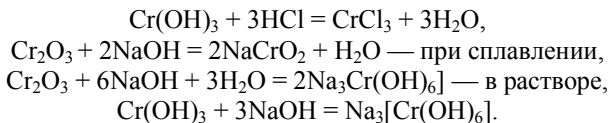
Хром образует три оксида:

$\text{CrO}$  — оксид хрома (II), проявляет основные свойства;

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  — оксид хрома (III), проявляет амфотерные свойства. Это тугоплавкий порошок зеленого цвета. Соли хрома ( $\text{Cr}^{3+}$ ) также имеют зеленую окраску.

Являясь амфотерными, оксид и гидроксид хрома (III) растворяются и в кислотах, и в щелочах:

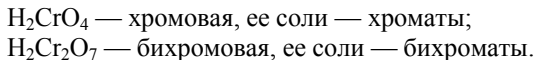




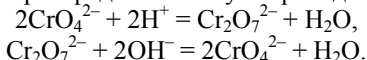
Соединения Cr (III) обладают восстановительными свойствами:



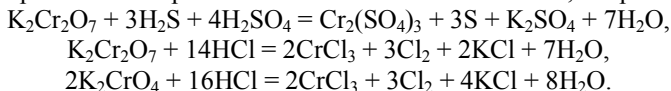
$\text{CrO}_3$  — оксид хрома (VI), кислотный оксид. Ему соответствуют две кислоты:



Хроматы устойчивы в щелочной среде, а бихроматы — в кислой. При изменении pH среды они могут переходить друг в друга:



Хроматы и бихроматы — сильнейшие окислители, например:



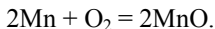
Все соли хромовых кислот ядовиты.

#### *Подгруппа марганца*

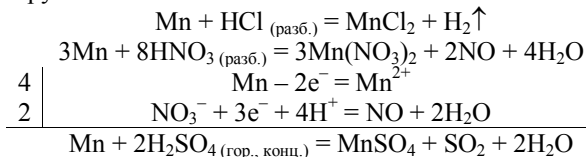
К этой подгруппе относятся элементы побочной подгруппы VII группы: Mn, Tc, Re. Строение атома  $(n-1)d^5ns^2$ . Tc — первый элемент, полученный искусственно. Отсюда его название — технеций. Высшая степень окисления +7, для Mn еще характерны С.О. +2, +4, +6.

Марганец — довольно распространенный элемент, содержание его в земной коре ~0,1% (по массе). Наиболее встречается часто в виде минерала пиролюзита —  $\text{MnO}_2$ . Mn — серебристо-белый твердый хрупкий металл,  $t_{\text{пл.}} = 1244^\circ\text{C}$ .

На воздухе марганец покрывается тонкой оксидной пленкой, предохраняющей от дальнейшего окисления:

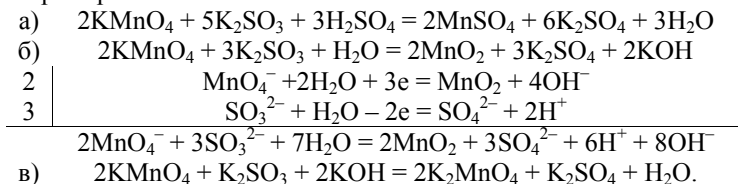


Реагирует с кислотами:



Марганец образует четыре оксида:  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  — основные;  $\text{MnO}_2$  — амфотерный;  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  — кислотный, ангидрид марганцевой кислоты  $\text{HMnO}_4$  (соли перманганата). Известны также производные Mn (VI) —  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  — марганцовистая кислота (соли манганаты).

Перманганаты — сильнейшие окислители. В зависимости от pH среды перманганат может восстанавливаться в разной степени: в кислой среде до соли  $\text{Mn}^{2+}$ , в нейтральной или слабощелочной среде до  $\text{MnO}_2$ , в сильнощелочной среде получают манганаты. Рассмотрим примеры:



При нагревании в сухом виде перманганат калия при температуре, равной  $200^\circ\text{C}$ , разлагается:



Эта реакция иногда применяется для получения кислорода.

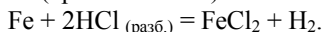
*Семейство железа*

К семейству железа относятся: Fe, Co, Ni. Это твердые блестящие металлы, обладающие магнитными свойствами.

Строение атомов: Fe —  $3d^6 4s^2$ , Co —  $3d^7 4s^2$ , Ni —  $3d^8 4s^2$ .

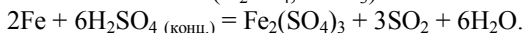
Для железа характерны степени окисления +2, +3, +6, для Co и Ni (+2, +3) более характерна степень окисления +2.

Соединения железа (II) получаются при растворении железа в разбавленных кислотах (кроме азотной):



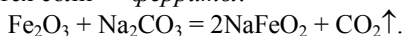
Известен оксид Fe (II)  $\text{FeO}$ .

Соединения железа (III) получаются при растворении железа в концентрированных кислотах ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ):



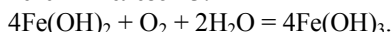
Оксид железа (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (бурого цвета) получается при соединении железа с кислородом:  $2\text{Fe} + 3/2\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Соли железа (II) и (III) хорошо гидролизуются, причем соли железа (III) гидролизуются сильнее, чем соли железа (II), так как  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  более слабое основание, чем  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  даже проявляет в некоторой степени амфотерные свойства, при сплавлении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  получаются соли — *ферриты*:

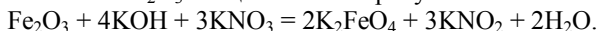


*феррит*

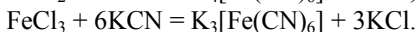
Наиболее устойчивой для железа является степень окисления +3. Fe (II) легко окисляется в железо +3:



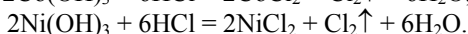
Кроме того, известны соли железной кислоты  $\text{H}_2\text{FeO}_4$ , в которой степень окисления Fe равна +6, это — *ферраты*. Ферраты получают при сплавлении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  со щелочами в присутствии окислителей:



Для железа характерно образование комплексных соединений, в частности цианидных:



Для Co и Ni наиболее устойчивой является степень окисления +2, в степени окисления +3 соли Co и Ni обладают окислительной способностью:



$\text{Co}^{+3}$  образует устойчивые комплексные соединения, например:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  — хлорид гексаамминкобальта (III);

$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  — гексанитро(III)кобальтат калия.

Для никеля более характерны комплексные соединения в степени окисления +2:

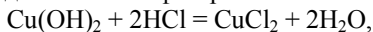
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  — хлорид тетраамминникеля (II).

*Элементы подгруппы Cu (I группа, побочная подгруппа)*

Cu, Ag, Au, строение атома  $(n-1)d^{10}ns^1$  — такое строение более устойчиво, чем  $(n-1)d^9ns^2$ . Это малоактивные металлы, окисляются с трудом, их ионы, наоборот, легко восстанавливаются. В ряду напряжения стоят после водорода, поэтому не вытесняют водород из воды и кислот.

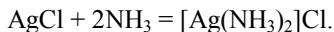
Степени окисления: Cu (+1, +2), Ag (+1, +2, +3), Au (+1, +3).

$\text{Cu}(\text{OH})_2$  обладает слабо амфотерными свойствами:



Для этих металлов характерны аммиакаты:

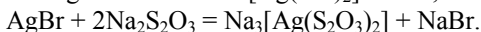
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  — гидроксид тетрааммидмеди (II):



Медь и серебро растворяются в азотной кислоте, золото — в царской водке. Серебро образует оксиды  $\text{Ag}_2\text{O}$ , AgO,  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ . Самым устойчивым является  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Гидроксида  $\text{Ag}^{+1}$  не образует:

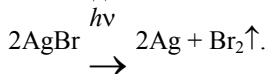


Кроме аммиачных комплексов, серебро образует устойчивые цианидные комплексы и комплексы с тиосульфат-ионом:

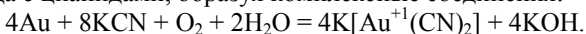


Последняя реакция используется в фотографии: в ходе закрепления из светочувствительного слоя удаляется неразложившийся бромид серебра.

Фотоматериалы (пленка, бумага) покрыты AgBr, который разлагается под влиянием света с выделением металлического серебра:



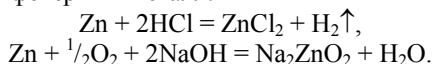
Золото, кроме царской водки, взаимодействует в присутствии кислорода с цианидами, образуя комплексные соединения:



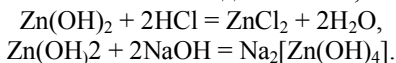
*Элементы подгруппы цинка (II группа, побочная подгруппа)*

Zn, Cd, Hg:  $(n-1)d^{10}ns^2$ . Предвнешний слой полностью заполнен, поэтому элементы проявляют валентность только 2 (у ртути есть +1).

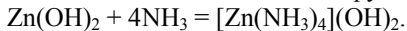
Цинк — амфотерный металл:



Амфотерными свойствами обладают и ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub>:



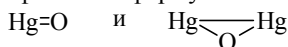
Образуют, как и элементы I побочной подгруппы, аммиакаты:



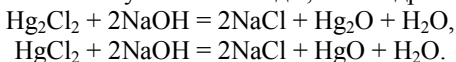
Соли кадмия и ртути обладают аналогичными свойствами, являются очень ядовитыми.

Ртуть — единственный металл, находящийся при комнатной температуре в жидком состоянии. Ртуть обладает способностью растворять в себе многие металлы, образуя с ними жидкие или твердые сплавы — *амальгамы*. Особенно легко образуются амальгамы с серебром и золотом, поэтому надо избегать соприкосновения золотых и серебряных изделий с ртутью.

Для ртути известны два оксида: Hg<sup>+2</sup>O и Hg<sub>2</sub><sup>+1</sup>O, валентность ртути везде равна 2, графические формулы соответственно:

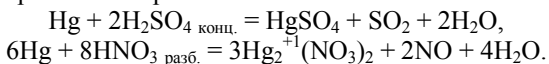


Особенность ртути — отсутствие гидроксидов. При действии на соли ртути щелочами получают оксиды, а не гидроксиды:

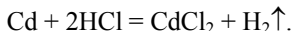


HgCl<sub>2</sub> — сулема, сильный яд, в воде малорастворима, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> — каломель.

По химическим свойствам ртуть менее активна, чем Zn и Cd. Она не растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах, щелочах. Взаимодействует с азотной кислотой и при нагревании — с концентрированной серной кислотой:



Кадмий стоит в ряду напряжений правее цинка, но до водорода и вытесняет его из разбавленных кислот:



$\text{Cd}(\text{OH})_2$  обладает более основными свойствами, чем  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , и практически не растворяется в щелочах.

*Элементы побочной подгруппы III группы*

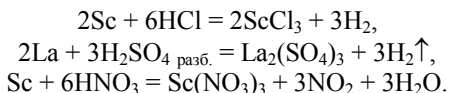
Sc, Y, La, Ac. Строение атома  $(n-1)d^1ns^2$ . Каждый из этих элементов открывает собой декаду  $d$ -элементов. Это серебристо-белые металлы, с температурой плавления:

Sc	Y	La	Ac
1539°C	1523°C	920°C	1040±50°C.

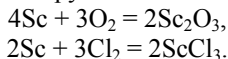
В природе распространены мало: первые три порядка  $10^{-3}\%$  по массе, а Ac —  $10^{-9}\%$  (оба его изотопа —  $^{227}\text{Ac}$ ,  $^{228}\text{Ac}$  — радиоактивны).

Металлические свойства выражены у них сильнее, чем у элементов главных подгрупп. Для всех элементов характерна степень окисления +3.

1. Растворяются в разбавленных кислотах (соляной, серной, азотной):



2. При нагревании реагируют с большинством неметаллов:



3. Оксиды элементов имеют формулу  $\text{E}_2\text{O}_3$ . Это тугоплавкие белые вещества. Гидроксиды являются основаниями, и основные свойства усиливаются в ряду:



К этой же подгруппе относятся два семейства, состоящие (каждое) из четырнадцати элементов. Иногда их вместе с элементами побочной подгруппы третьей группы называют *редкоземельными металлами*.

Редкоземельные металлы обычно в природе находятся совместно. Они образуют минералы, представляющие собой твердые растворы родственных соединений различных металлов. Одним из главных источников редкоземельных элементов является минерал *монацит*, он состоит в основном из фосфатов церия, лантана, иттрия и других редкоземельных элементов.

У лантанидов и актинилов идет заполнение соответственно  $4f$ - и  $5f$ -подуровней, строение же внешнего слоя остается неизменным. Это служит причиной близости химических свойств элементов в каждом семействе.

В семействе лантанидов  $4f$ -электроны близки по энергии и возможен переход электрона с  $4f$ -подуровня на  $5d$ -подуровень, для этих элементов характерны степени окисления +2 и +3.

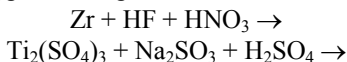
В семействе актинидов  $5f$ - и  $6d$ -электроны еще более близки по энергии, поэтому большее число  $5f$ -электронов могут участвовать в связи. Для актинидов возможны степени окисления +3, +4, +6, +7.

#### Задания для самоконтроля [4]:

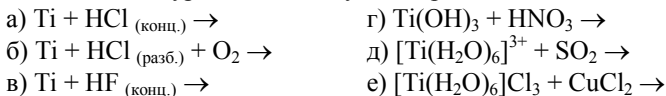
1. Написать уравнения реакций получения и гидролиза солей  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ .

2. Какая масса титаната калия получится при сплавлении смеси, состоящей из диоксида титана массой 1 г и карбоната калия массой 10 г, если выход продукта реакции 70%?

3. Написать уравнения реакций:



4. Составить уравнения следующих реакций:



5. Какой объем раствора с массовой долей карбоната натрия 10% ( $\rho_{\text{р-ра}} = 1,05$  г/мл) необходимо приготовить для реакции с оксидом ванадия (V) массой 1 г, если соотношение реагентов 1,2:1? Какая масса ванадата аммония может быть получена при взаимодействии полученного раствора с раствором хлорида аммония, если выход продукта реакции 60%?

6. Закончить уравнения реакции:



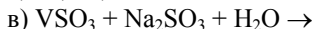
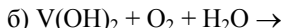
7. Написать уравнения реакций, соответствующих изменению окраски:

$\text{NaVO}_3 \longrightarrow \text{синяя} \longrightarrow \text{зеленая} \longrightarrow \text{фиолетовая.}$

↓

красная

8. Закончить уравнения реакций:



9. Рассчитать массу оксида хрома (III) и пиросульфата калия, необходимую для получения сульфата хрома массой 6 г, если выход продукта реакции 80%.

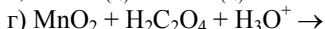
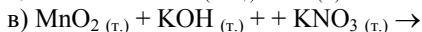
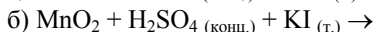
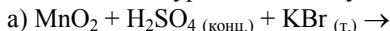
10. Рассчитать pH 0,1 М раствора сульфата хрома (III), учитывая его гидролиз по I ступени.

11. Какой объем кислорода при 20°C и 760 мм рт. ст. образуется при термическом разложении перманганата калия массой 20 г, если выход продукта реакции 90%?

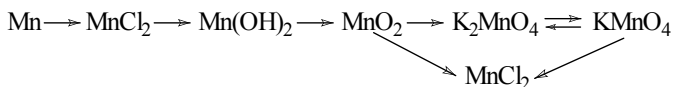
12. Какой объем раствора с массовой долей аммиака 25% ( $\rho_{\text{р-ра}} = 0,91 \text{ г/мл}$ ) необходимо добавить к 100 мл 0,1 н. раствора сульфата марганца (II), чтобы выпал осадок?

13. Вычислить нормальность 0,1 М раствора перманганата калия, используемого для окисления сульфида натрия в кислой, нейтральной и щелочной средах.

14. Составить уравнения следующих реакций:

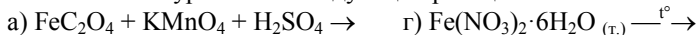


15. Осуществить ряд превращений:



16. Не проводя расчеты, указать, какова среда 0,1 М растворов перхлоратов железа (II), кобальта (II), никеля (II). Для какого из растворов значение pH будет выше? Написать уравнения реакций.

17. Составить уравнения следующих реакций:





бытка соляной кислоты выделился газ объемом 5,6 л (н. у.). Определите массы компонентов смеси.

28. Газы, полученные при термическом разложении смеси нитратов натрия и меди (II) общей массой 27,25 г пропустили через воду объемом 115 мл. При этом 1,12 л газа не поглотилось. Определите массовые доли веществ в исходной смеси и массовую долю вещества в растворе, полученном после поглощения газов.

### **Ход работы [5]:**

Каждая группа работает с одной из подгрупп металлов по заданию преподавателя. Результаты обсуждаются в конце занятия.

#### **I. Подгруппа титана**

*Опыт № 1. Свойства титана.*

а) На порошок титана подействовать разбавленной серной (или соляной) кислотой. Отметить отсутствие взаимодействия. Нагреть пробирку, объяснить появление окраски. Написать уравнение химической реакции.

б) Депассивация титана в присутствии фторид-ионов. На порошок титана подействовать разбавленной уксусной кислотой. Обратить внимание на отсутствие взаимодействия. Добавить в пробирку немного фторида аммония. Объяснить наблюдаемое явление. Написать уравнение химической реакции.

*Опыт № 2. Восстановление соединений титана (IV).*

В пробирку с тетрахлоридом титана, подкисленным соляной кислотой, поместите 2–3 кусочка цинка. Через некоторое время раствор окрашивается в фиолетовый цвет, характерный для титана (III). Напишите уравнение химической реакции. Полученный раствор разлейте в 3 пробирки. Одну пробирку оставьте стоять в штативе, наблюдайте постепенное исчезновение окраски. К раствору во второй пробирке прилейте по каплям раствор перманганата калия. Что происходит? К раствору в третьей пробирке добавьте 2–3 мл 2 н. раствора гидроксида натрия. Обратите внимание на цвет выпавшего осадка. Испытайте отношение гидроксида титана (III) к кислороду воздуха, а также к 10%-ным растворам соляной кислоты и щелочи. Напишите уравнения химических реакций. Какими свойствами обладают соединения титана низшей степени окисления?

#### **II. Подгруппа ванадия**

*Опыт № 1. Соли ванадиевой кислоты.*

Налить в пробирку 1–1,5 мл раствора ванадата натрия и прилить в одну из них раствор нитрата серебра, в другую — хлорида аммония.

Напишите уравнения химических реакций. К насыщенному раствору ванадата натрия прилить 48%-ный раствор азотной кислоты. Как меняется окраска раствора? Напишите уравнение химической реакции.

*Опыт № 2.* Соединения ванадия низшей степени окисления.

В раствор ванадата натрия, подкисленного 20%-ным раствором соляной кислоты, поместить 4–5 кусочков гранулированного цинка. Наблюдать, как изменяется окраска раствора. По мере появления новой окраски отлить по 1 мл раствора в чистые пробирки и закрыть пробкой. Объясните появление голубой, зеленой и фиолетовой окраски растворов. Напишите уравнения химических реакций последовательного восстановления соединений ванадия. Растворы солей сохраните.

*Опыт № 3.* Получение и свойства гидроксида ванадия (III).

В пробирку с раствором соли ванадия (III), полученным в предыдущем опыте, добавьте по каплям 2 н. раствор щелочи до выпадения осадка гидроксида ванадия (III). Исследуйте отношение полученного гидроксида к щелочам и 2 н. раствору серной кислоты. Напишите уравнения химических реакций.

*Опыт № 4.* Получение и свойства гидроксида ванадия (II).

В пробирку с раствором соли ванадия (II), полученным в 4-м опыте, прибавьте по каплям раствор щелочи до образования осадка. Полученный раствор разделите в две пробирки, в одну добавьте немного 2 н. раствора серной кислоты, в другую — 2 н. раствора щелочи. Каков характер гидроксида ванадия (II)? Напишите уравнения химических реакций.

### **III. Подгруппа хрома**

*Опыт № 1.* Свойства солей хромовых кислот.

а) К раствору хромата калия добавьте разбавленной серной кислоты, к раствору дихромата калия — раствор щелочи. Объясните наблюдаемое изменение окраски раствора. Напишите уравнения химических реакций.

б) К раствору хромата и дихромата калия прилейте раствор сульфида аммония и подогрейте. Как изменяется окраска раствора? Напишите уравнение химической реакции. Испытайте, как реагирует подкисленный раствор хромата или дихромата калия с сероводородом, солью железа (II). Написать уравнения химических реакций.

*Опыт № 2.* Пероксидные соединения хрома (VI).

К 2–3 мл раствора дихромата калия, подкисленного серной кислотой, прилейте 1–2 мл перекиси водорода и добавьте около 1 мл

эфира. Смесь взболтайте. Каков цвет растворов — эфирного и водного? Дайте объяснение, напишите уравнение химической реакции.

*Опыт № 3.* Кислородные соединения хрома (III).

В маленький фарфоровый тигель насыпьте измельченный дихромат аммония, поставьте его на фарфоровый треугольник в кольцо штатива и подожгите, внизу расстелите лист бумаги. Соберите образовавшийся оксид хрома (III). Напишите уравнение химической реакции.

*Опыт № 4.* Свойства оксида хрома (III).

Изучите отношение оксида хрома к растворам кислот и щелочей. Объясните наблюдаемое. Как можно перевести в раствор оксид хрома?

#### **IV. Подгруппа марганца**

*Опыт № 1.* Свойства перманганата калия.

а) Окислительные свойства перманганата калия в щелочной среде.

К нескольким каплям перманганата калия добавьте немного щелочи и раствора сульфита калия. Как изменяется цвет раствора и почему? Напишите уравнение химической реакции.

б) Окислительные свойства перманганата калия в нейтральной среде.

К небольшому количеству раствора перманганата калия в пробирке прилейте раствор сульфита калия. Как изменяется окраска раствора? Что выпадает в осадок? Напишите уравнение химической реакции.

в) Окислительные свойства перманганата калия в кислой среде.

Налейте в три пробирки по 0,5–1,0 мл раствора перманганата калия, подкислите серной кислотой, добавьте соответственно растворы сульфита калия, сульфата железа (II), сероводородной кислоты. Как изменяется окраска растворов? Напишите уравнения химических реакций. Как влияет среда на характер восстановления перманганатов? Подтвердите значениями потенциалов.

*Опыт № 2.* Получение оксида марганца (IV) и его свойства.

а) На раствор соли марганца (II) в присутствии щелочи подействуйте бромной водой. Каков цвет образовавшегося осадка? Напишите уравнение химической реакции.

б) На небольшое количество оксида марганца (IV) подействуйте концентрированной соляной кислотой. Что образуется? Напишите уравнение химической реакции.

*Опыт № 3.* Получение и свойства гидроксида марганца (II).

а) К хлориду марганца (II) прибавьте щелочи. Каков цвет образовавшегося осадка? Напишите уравнение химической реакции.

б) Часть образовавшегося гидроксида марганца (II) вместе с жидкостью отлейте в пробирку и оставьте на воздухе. Объясните, что происходит с осадком?

в) Оставшуюся часть осадка разделите на три пробирки, в одну добавьте разбавленную кислоту, в другую — избыток щелочи. Что происходит с осадком в первой пробирке и во второй? Объясните наблюдаемое явление. Напишите уравнения химических реакций.

г) В третью пробирку с гидроксидом марганца (II) прилейте бромной воды. Что образуется? Какими свойствами обладает гидроксид марганца (II)? Напишите уравнение химической реакции.

## **V. Железо, кобальт, никель**

*Опыт № 1.* Получение и свойства гидроксидов железа, кобальта и никеля.

а) Гидроксид железа (II).

Приготовьте 200 мл воды, не содержащей растворенного кислорода. Для этого кипятите дистиллированную воду в течение 5–10 минут, пропуская в нее оксид углерода (IV), а затем охладите воду в токе оксида углерода (IV) до комнатной температуры. Закройте отверстие колбы пробкой.

Пользуясь этой водой, в одной пробирке растворите несколько кристаллов соли Мора (каков ее состав?), подкислите раствор серной кислотой и положите несколько кусочков железа (зачем?). В другой пробирке приготовьте раствор гидроксида натрия. Приливая раствор щелочи к раствору соли Мора, получите осадок гидроксида железа (II). Каков цвет осадка? Что происходит с ним на воздухе? Напишите уравнения химических реакций.

Прodelайте аналогичный опыт, пользуясь имеющимися в лаборатории растворами сульфата железа (II) и щелочи. Сравните и объясните полученные результаты. Напишите уравнения химических реакций.

б) Гидроксид железа (III).

Получите гидроксид железа (III) и исследуйте его отношение к кислоте и избытку щелочи. Напишите уравнения химических реакций.

Какой из гидроксидов — железа (II) или железа (III) — обладает более выраженными основными свойствами и чем это можно объяснить?

в) Гидроксид кобальта (II).

К раствору соли кобальта (II) прилейте немного раствора гидроксида натрия. Отметьте цвет образующегося осадка. Добавьте еще щелочи и нагрейте, встряхивая содержимое пробирки. Как изменяет-

ся цвет осадка? Что происходит с гидроксидом кобальта (II) при стоянии на воздухе? Напишите уравнения химических реакций.

г) Гидроксид кобальта (III).

В две пробирки налейте раствор соли кобальта (II), в одну из них добавьте бромной воды, в другую — пероксид водорода, затем в обе прилейте раствор гидроксида натрия. Что происходит? Напишите уравнения химических реакций.

д) Гидроксид никеля (II).

Получите гидроксид никеля (II). Изменяется ли гидроксид никеля (II) при стоянии на воздухе? Напишите уравнения химических реакций.

е) Гидроксид никеля (III).

К осадку гидроксида никеля (II) прилейте бромной воды. Что происходит? Напишите уравнение химической реакции. Чем объясняется различное отношение гидроксидов железа (II), кобальта (II), никеля (II) к кислороду воздуха? Почему способ получения гидроксидов кобальта (III), никеля (III) отличается от способа получения гидроксида железа (III)? Как и почему изменяются кислотно-основные свойства гидроксидов железа, кобальта и никеля в зависимости от степени их окисления?

*Опыт № 2. Соли железа, кобальта и никеля.*

а) Свойства солей железа (II).

Определите pH раствора соли Мора. Напишите уравнение реакции гидролиза сульфата железа (II). Прилейте раствор карбоната натрия. Что наблюдается? Напишите уравнение химической реакции и объясните полученные результаты.

К раствору соли Мора прилейте раствор гексацианоферрата (III) калия (красной кровяной соли). Что получается? Напишите уравнение химической реакции. Для чего используется эта реакция?

б) Свойства солей железа (III).

Определите pH раствора хлорида железа (III). Напишите уравнение реакции гидролиза этой соли. Какая из солей — сульфат железа (II) или сульфат железа (III) — сильнее гидролизуется в растворах?

К раствору хлорида железа (III) добавьте раствор карбоната натрия. Каков состав образовавшегося осадка? Напишите уравнение химической реакции.

В две пробирки налейте по 1–2 мл раствора хлорида железа (III). В одну пробирку добавьте несколько капель раствора роданида аммония, в другую — раствора гексацианоферрата (II) калия (желтой кровяной соли). Что происходит? Напишите уравнения химических реакций. Для чего используются эти реакции?

в) Свойства солей кобальта (II).

Положите в пробирку несколько кристаллов безводного хлорида кобальта (II) и смочите водой. Как изменяется окраска? Добавьте концентрированную хлороводородную кислоту. Каков теперь цвет раствора?

К раствору сульфата кобальта (II) прилейте в одной пробирке сероводородную воду, в другой — раствор сульфида натрия. Напишите уравнения химических реакций.

г) Свойства солей никеля (II).

Испытайте отношение сероводорода и сульфида натрия к раствору соли никеля (II). Познакомьтесь с величинами произведений растворимости сульфидов никеля и кобальта. Почему образование простых (некомплексных) солей не характерно для кобальта (III) и в особенности для никеля (III)?

## **VI. Подгруппы меди, цинка**

*Соединения элементов подгруппы меди*

*Опыт № 1.* Получение и свойства гидроксида меди (II).

а) К раствору медного купороса медленно прилейте 2%-ный раствор гидроксида натрия до полноты осаждения гидроксида меди (II). Осадок промойте путем декантации холодной дистиллированной водой. Напишите уравнение химической реакции.

б) Полученный гидроксид меди (II) поместите в ряд пробирок и испытайте отношение к раствору 1 н. соляной кислоты, 30%-ному раствору гидроксида натрия и избытку 25%-ного раствора аммиака. Одну пробу гидроксида меди (II) подвергните нагреванию. Объясните наблюдаемое явление. Напишите уравнения химических реакций. Какими свойствами обладает гидроксид меди (II)?

*Опыт № 2.* Получение серебряного зеркала.

В хорошо промытую щелочью пробирку налейте раствор нитрата серебра, добавьте по каплям раствор гидрата аммиака до растворения вначале образовавшегося осадка, а затем прилейте 10%-ный раствор глюкозы. Смесь нагрейте на водяной бане. Что наблюдается? Напишите уравнение химической реакции.

*Опыт № 3.* Галогениды серебра.

Исходя из раствора нитрата серебра, получите хлорид, бромид, иодид серебра. Промойте выделившиеся осадки водой путем декантации и испытайте действие на них концентрированного раствора гидрата аммиака и концентрированного раствора тиосульфата натрия. Объясните наблюдаемые явления. Напишите уравнения химических

реакций. Как объяснить изменение окраски галогенидов серебра с увеличением атомного номера галогена?

*Соединения элементов подгруппы цинка*

*Опыт № 1.* Получение и свойства гидроксида цинка.

Получите осадок гидроксида цинка и изучите его отношение к растворам кислот, аммиака и щелочи. Какими свойствами обладает гидроксид цинка? Напишите уравнения химических реакций.

*Опыт № 2.* Получение и свойства гидроксида кадмия.

К 5 мл соли кадмия прилейте раствор гидроксида натрия. Каков состав выделившегося вещества? Осадок промойте водой методом декантации, высушите. При каких условиях необходимо сушить полученное вещество? Изучите отношение гидроксида кадмия к 2 н. раствору соляной кислоты, раствору гидроксида натрия и 25%-ному раствору аммиака. Объясните наблюдаемые явления. Напишите уравнения химических реакций.

# 3. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ

## 3.1. Занятие 1

### Атомно-молекулярное учение

#### План занятия

1. Определение понятий: элемент, атом, молекула, простое и сложное вещество, относительные атомная и молекулярная массы, абсолютные массы атомов и молекул, определение понятия «моль».
2. Какие величины называют молярной массой и молярным объемом?
3. Какие параметры определяют физическое состояние газа и какие условия состояния газа называются нормальными?
4. Что называется постоянной Авогадро? Как ее используют для определения масс атомов и молекул?
5. Как из уравнения состояния газа получить уравнение Менделеева — Клапейрона?
6. Какая величина называется универсальной газовой постоянной и в каких единицах она может быть выражена?
7. Что называется парциальным давлением газа? Закон парциальных давлений.
8. Что называется абсолютной и относительной плотностью газа?
9. Какова зависимость между молекулярной массой газа и его плотностью по водороду, воздуху?
10. Закон эквивалентов.
11. Дайте определение понятий: «эквивалент», «молярная масса эквивалента», «эквивалентный объем».
12. Методы определения атомных и молекулярных масс.
13. Как вычислить эквивалент и молярную массу эквивалента сложного вещества (оксида, кислоты, основания, соли)?
14. Как вычислить эквивалент вещества в окислительно-восстановительной реакции?

#### Теоретический материал для подготовки [6]

##### I. Атомно-молекулярное учение

Атомно-молекулярное учение развил и впервые применил в химии великий русский ученый М. В. Ломоносов. Основные положения этого учения изложены им в 1741 г. в работе «Элементы математической химии». Сущность учения М. В. Ломоносова можно свести к следующему:

- 1) все вещества состоят из молекул;
- 2) молекулы состоят из атомов;
- 3) молекулы и атомы находятся в непрерывном движении.

Через 67 лет после М. В. Ломоносова атомистическое учение применил Джон Дальтон (англ.). Окончательно утвердилось это учение в середине XIX в. В 1960 г. на Международном съезде химиков в г. Карлсруэ были приняты определения атома и молекулы.

**Молекула** — это наименьшая частица данного вещества, обладающая его химическими свойствами. Химические свойства молекулы определяются ее составом и химическим строением.

**Атом** — это наименьшая частица химического элемента.

**Атом** — это электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

**Химический элемент** — это определенный вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядра.

Простые вещества — это вещества, молекулы которых состоят из атомов одного элемента:  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$ ...

Сложные вещества — это вещества, молекулы которых состоят из атомов разных элементов:  $CuO$ ,  $H_2O$ ,  $HCl$ ...

Под веществом в химии понимают устойчивую совокупность частиц, обладающую массой покоя и характеризующуюся при определенных условиях постоянными физическими константами:  $t_{пл}$ ,  $t_{кип}$  и т. д.

Понятие «простое вещество» нельзя отождествлять с понятием «химический элемент». Простое вещество характеризуется определенной плотностью,  $t_{пл}$ ,  $t_{кип}$ , растворимостью и т. д. Эти свойства относятся к совокупности атомов, и для разных простых веществ они различны. Свойства же элемента относятся к отдельному атому.

Сложные вещества состоят не из простых веществ, а из атомов элементов. Вода состоит не из простых веществ водорода и кислорода, а из атомов элементов H и O.

Многие элементы образуют несколько простых веществ, различных по строению и свойствам. Это явление называется аллотропией, а образующиеся вещества — аллотропными видоизменениями или модификациями. Например:

- а) C — алмаз, графит, карбин;
- б) O —  $O_2$ ,  $O_3$  — кислород, озон;
- в) S — ромбическая, моноклинная, пластическая.

Явление аллотропии вызывается двумя причинами:

- 1) различным числом атомов в молекуле (б);
- 2) образованием различных кристаллических форм (а, в).

Современные методы позволяют определить чрезвычайно малые массы атомов с большой точностью ( $m_a(\text{H}) = 1,674 \cdot 10^{-24}$  кг,  $m_a(\text{O}) = 2,667 \cdot 10^{-26}$  кг).

В химии традиционно используются не абсолютные, а относительные массы.

**Относительной атомной массой  $A_r$  химического элемента называется величина, равная отношению массы атома данного элемента к  $1/12$  массы атома углерода  $^{12}\text{C}$ .**

$A_r(\text{Э}) = m_a(\text{Э}) / 1/12 m_a\text{C}$  (безразмерная величина).

$1/12 m_a\text{C} = 1$  а.е.м. — атомная единица массы.

Например,  $A_r(\text{H}) = 1,674 \cdot 10^{-27}$  кг /  $1/12 \cdot 1,993 \cdot 10^{-26}$  кг = 1,0079.

Масса атома берется с учетом естественного изотопного состава элемента, поэтому  $A_r$  — это средняя величина для изотопов данного элемента.

Изотопы — разновидности атомов одного элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но разные массы. Например, природный хлор состоит из 75,4% изотопа с  $A_r = 35,0$  и 24,6% изотопа с  $A_r = 37,0$ . Средняя  $A_r$  равна 35,453.

**Относительной молекулярной массой  $A_r$  вещества называется величина, равная отношению средней массы молекулы естественного изотопного состава вещества к  $1/12$  массы атома углерода  $^{12}\text{C}$ .**

$$M_r = \Sigma A_r.$$

## II. Количественные отношения в химии. Моль. Молярная масса

Моль — это единица количества вещества.

Моль — это количество вещества ( $n$ ), содержащее столько структурных единиц (молекул, атомов, ионов), сколько атомов содержится в 12 г изотопа  $^{12}\text{C}$ .

В 12 г  $^{12}\text{C}$  содержится  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомов — это число называется числом Авогадро ( $N_A$ ).  $N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23}$  1/моль.

Один моль атомов, молекул или ионов содержит число этих частиц, равное числу Авогадро, например:

1 моль атомов  $^{12}\text{C}$  —  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомов  $^{12}\text{C}$ ;

1 моль молекул  $\text{H}_2\text{O}$  —  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ;

1 моль ионов  $\text{SO}^{2-}$  —  $6,02 \cdot 10^{23}$  ионов  $\text{SO}^{2-}$ .

Если вещество содержит  $N$  атомов, ионов, молекул, то определить количество вещества можно по формуле

$$n = N/N_A. \quad (1)$$

Эту формулу можно использовать для нахождения числа атомов или молекул, ионов в определенном количестве вещества (числе моль):

$$N = N_A \cdot n. \quad (2)$$

Молярная масса — величина, равная отношению массы вещества к количеству вещества:

$$M = m/n. \quad (3)$$

Молярная масса имеет размерность г/моль.

Масса вещества, взятого определенным количеством вещества, может быть определена по формуле

$$m = M \cdot n, \quad (4)$$

а количество:

$$n = m/M. \quad (5)$$

Пример 1. Сколько молекул содержится в  $H_2O$  массой 36 г?

Решение:

$$N = N_A \cdot n \quad n = m/M \Rightarrow N = N_A \cdot m/M \quad M(H_2O) = 18 \text{ г/моль}; \\ N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул/моль} \cdot 36 \text{ г} / 18 \text{ г/моль} = 1,204 \cdot 10^{24} \text{ молекул}.$$

### III. Основные законы химии

#### Закон сохранения массы веществ

Закон сохранения массы веществ сформулирован в 1748 г. М. В. Ломоносовым.

***Масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.***

Закон был независимо от М. В. Ломоносова сформулирован в 1789 г. французским химиком Лавуазье.

С точки зрения атомно-молекулярного учения этот закон может быть объяснен следующим образом: при химических реакциях атомы не исчезают и не могут возникнуть из ничего; общее число атомов остается постоянным до и после реакции.

М. В. Ломоносов рассматривал этот закон как всеобщий закон природы, связывал его с законом сохранения энергии.

Взгляды М. В. Ломоносова подтверждены современной наукой. Взаимосвязь массы и энергии выражается уравнением Эйнштейна:

$$E = mc^2, \quad (6) \\ \Delta E = \Delta mc^2, \\ \Delta m = \Delta E/c^2.$$

Однако из-за большой величины скорости света ( $c = 300\,000 \text{ км/с}$ )  $\Delta m$  в химических реакциях очень мала, и ею можно пренебречь. Например,  $\Delta m$  равна  $10^{-9} \text{ г}$  для реакции  $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ , в расчете на

1 моль HCl (даже при точнейших аналитических определениях учитывается  $10^{-6}$  г).

### **Закон постоянства состава**

Данный закон сформулирован 1808 г. Прустом:

***Всякое чистое вещество независимо от способа его получения имеет постоянный качественный и количественный состав.***

Например,



Качественно  $\text{CO}_2$ : из углерода и кислорода.

Количественно: содержание C — 27,7%, O — 72,73% в  $\text{CO}_2$  или на 1 атом C — 2 атома O.

Однако развитие химии показало, что наряду с соединениями постоянного состава существуют и соединения переменного состава. По предложению советского ученого Курнакова, вещества постоянного состава названы дальтонидами, а вещества переменного состава — бертоллидами (в память о Дальтоне и Бертолле).

Состав дальтонидов выражается простыми формулами с целочисленными индексами:  $\text{H}_2\text{O}$ , HCl,  $\text{CCl}_4$  и др. Это вещества, имеющие молекулярно-кристаллическую решетку.

Бертоллиды имеют атомную, ионную или металлическую решетку, и в зависимости от метода получения состав их может колебаться. Например, оксид V (II), в зависимости от условий, может иметь состав от  $\text{VO}_{0,9}$  до  $\text{VO}_{1,3}$ . Это не значит, что в состав молекулы входит дробное число атомов, это значит, что на один атом V может приходиться разное число атомов O.

В связи с наличием соединений переменного состава в современную формулировку закона Пруста следует внести уточнения:

***Состав соединения молекулярной структуры является постоянным независимо от способа получения. Состав же соединений с немолекулярной структурой (с атомной, ионной и металлической решеткой) не является постоянным и зависит от условий получения.***

### **Закон Авогадро**

Закон Авогадро назван по имени ученого, его открывшего:

***В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температура, давление) содержится одинаковое число молекул.***

Закон объясняется малыми силами взаимодействия между молекулами газов. Они находятся на большом расстоянии друг от друга. Занимаемый ими объем определяется не размерами молекулы газа, а расстоянием между ними. Отсюда, в равных объемах — равное число молекул.

*Следствие:*

1 моль любого газа при нормальных условиях занимает объем, равный 22,4 л. Этот объем называется молярным объемом газа —  $V_m$ .

$$V_m = V/n = 22,4 \text{ л/моль.} \quad (7)$$

Формулу (7) можно использовать для нахождения количества газообразного вещества:

$$n = V/V_m.$$

На основании закона Авогадро определяют молярные массы газообразных веществ.

В одном и том же объеме ( $V$ ) содержится равное число не только молекул, но и моль вещества  $v$ . Пусть масса объема ( $V$ ) газа 1 —  $m_1$ , газа 2 —  $m_2$ :

$$m_1 = M_1 \cdot n, \quad m_2 = M_2 \cdot n,$$

тогда:  $m_1/m_2 = M_1 \cdot n / M_2 \cdot n$  или  $m_1/m_2 = M_1/M_2$ .

Отношения массы определенного объема одного газа к массе такого же объема другого газа (взятого при тех же условиях) называется плотностью первого газа по второму (обозначается буквой  $D$ ):

$$m_1/m_2 = M_1/M_2 = D. \quad (8)$$

Обычно плотность газа определяют по отношению к водороду ( $M(\text{H}_2) = 2 \text{ г/моль}$ ), тогда  $M_1 = 2 D(\text{H}_2)$ , то есть относительная молекулярная масса вещества в газообразном состоянии равна его удвоенной плотности по водороду. Часто плотность определяют по воздуху ( $M_r = 29$ ), тогда  $M_2 = 29 D_{\text{возд.}}$ ! Не путать с плотностью вещества  $\rho$ :

$\rho = m/V$ , размерность г/мл, г/л, кг/л.

Взаимосвязь объема, давления, температуры и количества вещества газа отражает уравнение Менделеева — Клапейрона:

$$PV = nRT \text{ или } pV = (m/M)RT, \quad (9)$$

где  $R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ ;  $V$  — объем,  $\text{м}^3$ ;  $P$  — давление, Па.

Уравнение (9) позволяет определить любой из параметров  $P$ ,  $V$ ,  $m$ ,  $M$ , если известны другие.

## 3.2. Занятие 2

### Строение атома. Химическая связь

#### План занятия

1. История развития представлений о строении атома (первые модели атома).
2. Строение атома водорода по Бору. Постулаты Бора.
3. Объяснение линейчатого спектра атома водорода. Теоретический расчет спектра атома водорода.
4. Развитие теории Бора Зоммерфельдом.

5. Основные недостатки теории Бора — Зоммерфельда.
6. Волновые свойства материальных частиц. Волны де Бройля.
7. Двойственная природа света — двойственная природа электрона. Принцип неопределенности.
8. Квантовая механика и уравнение Шредингера.
9. Квантово-механическое объяснение строения атома водорода. Характеристика состояния электрона в атоме. Квантовые числа ( $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ ).
10. Электронные структуры атомов. Принцип Паули. Правило Хунда.
11. Последовательность энергетических состояний электрона атома.
12. Периодическая система Д. И. Менделеева и строение атомов элементов; заполнение электронных слоев согласно энергетическому состоянию электрона.
13. Энергетические характеристики атомов — энергия ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность. Закономерности изменения их величин в периодах и группах периодической таблицы Д. И. Менделеева.

## **Химическая связь**

1. Природа ковалентной связи.
2. Основные характеристики химической связи — длина, направленность, прочность.
3. Метод локализованных пар или валентных связей (ВС):
  - а) насыщенность и направленность ковалентной связи;
  - б) ординарные и кратные связи;
  - в)  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -связь.
4. Полярность ковалентной связи (дипольный момент).
5. Гибридизация электронных облаков и геометрия молекул. Условия устойчивости гибридизации.
6. Квантово-механическое объяснение ковалентной связи и сопоставление теоретических и экспериментальных данных.
7. Метод молекулярных орбиталей (МО). Линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО-МО).
8. Молекулярные орбитали — молекулярная функция состояния электрона ( $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\varphi$ -орбитали).
9. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали (МО).
10. Схемы образования двухатомных гомонуклеарных молекул по методу МО. Запрет Паули. Правило Хунда ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и др.).

11. Объяснение парамагнитных свойств кислорода на основе метода МО.

12. Схемы образования и электронные формулы двухатомных гетероядерных частиц по методу МО ( $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{CN}^-$  и др.).

13. Изoeлектронные молекулы ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{CN}^-$ ).

14. Объяснить, почему в молекуле  $\text{F}_2$  энергия связи (36 ккал/моль) меньше, чем в молекуле  $\text{Cl}_2$  (57 ккал/моль).

15. Ионная связь. Основные свойства, характеризующие связь (ненасыщенность, ненаправленность). Энергия кристаллической решетки.

16. Донорно-акцепторная связь.

17. Водородная связь.

18. Теории металлического состояния вещества.

## Теоретический материал для подготовки [6]

В конце XIX в. был установлен ряд фактов, свидетельствующих о сложном строении атома. Сюда относится открытие Томсоном в 1897 г. электрона, открытие Беккерелем (1896) явления радиоактивности, открытия явлений фотоэффекта, рентгеновских лучей и т. д. Естественно, встал вопрос о строении атома, его внутренней структуре.

Незамедлительно появились первые модели, теории строения атома. Остановимся на некоторых из них.

### Модель атома Томсона

Согласно модели атома Томсона, предложенной им в 1903 г., атом состоит из положительного заряда, равномерно распределенного по всему объему атома и электронов, колеблющихся внутри этого заряда. По Томсону, атом напоминает арбуз, наполненный семечками (рис. 1).

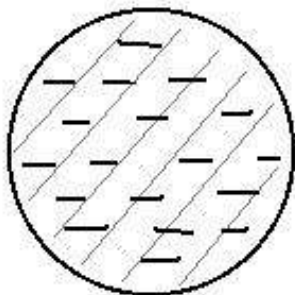
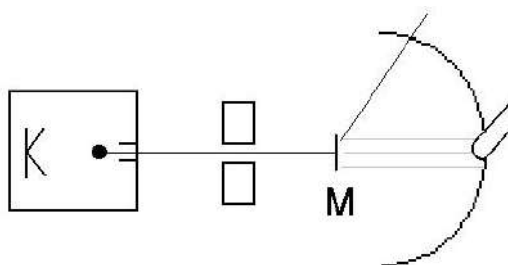


Рис. 1  
Модель атома Томсона

Для проверки модели Томсона Эрнест Резерфорд провел ряд опытов. Он помещал в свинцовый куб металлическую пластинку, за которой помещался экран, покрытый сульфидом цинка ( $\alpha$ -частицы вызывают его свечение). С помощью лупы можно было следить за рассеиванием  $\alpha$ -частиц при их прохождении через металлическую пластину (рис. 2).



**Рис. 2**

Схема опыта Резерфорда

Оказалось, что большинство  $\alpha$ -частиц проходят через фольгу, не изменяя своего направления, хотя толщина этого листочка соответствовала сотням тысяч атомных диаметров. Но некоторая часть отклонялась на небольшие углы, а иногда  $\alpha$ -частицы резко меняли направление своего движения и даже отбрасывались назад, как бы натолкнувшись на препятствие.

Из результатов этих опытов следовало, что подавляющая часть пространства в атоме не содержит тяжелых частиц, а занята только электронами. Масса электрона в 7500 раз меньше массы  $\alpha$ -частицы.

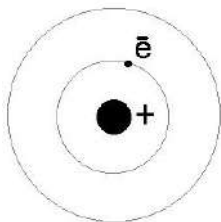
Случаи же резкого отклонения  $\alpha$ -частиц свидетельствуют о наличии в атоме тяжелого ядра, в котором сосредоточена основная масса атома. Однако ядро должно занимать маленький объем, поскольку  $\alpha$ -частицы редко с ним сталкиваются. Ядро должно обладать положительным зарядом, чтобы одноименно заряженные частицы от него отталкивались. Исходя из этих соображений, Резерфорд в 1911 г. предложил ядерную модель атома.

## **Модель Резерфорда**

Атом состоит из положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена преобладающая часть массы атома, и вращающихся вокруг него электронов.

Положительный заряд ядра нейтрализуется суммарным отрицательным зарядом электронов, так что в целом атом нейтрален. Цен-

центробежная сила, возникающая при движении электронов, уравновешивается электростатическим притяжением электрона к ядру (рис. 3).



**Рис. 3**

Модель атома Резерфорда

Размеры ядра очень малы по сравнению с размерами атома в целом: диаметр атома — величина порядка  $10^{-8}$  см, а диаметр ядра — порядка  $10^{-13}$ – $10^{-12}$  см.

Модель атома по Резерфорду была крупным шагом в познании строения атома. Основные положения теории Резерфорда — положительно заряженное тяжелое ядро, окруженное электронами, — выдержали испытание временем. Однако модель имела некоторые недостатки.

1. Теория Резерфорда не могла объяснить устойчивости атома. Электрон, вращаясь, должен, согласно теории Максвелла, излучать электромагнитную энергию, что привело бы к нарушению равновесия между центробежной силой и силой электростатического притяжения электрона к ядру. В результате этого электрон должен постоянно приближаться к ядру и, исчерпав всю свою энергию, «упасть» на ядро, то есть атом должен прекратить свое существование. Этот вывод противоречит реальным свойствам атомов, которые представляют собой устойчивые образования.

2. Теория Резерфорда не могла объяснить природу линейчатых спектров, характерных для газов. Ведь если электрон постоянно испускает энергию, то спектры должны быть сплошными.

Существенный шаг в развитии представлений о строении атома сделал в 1913 г. Нильс Бор, предложивший теорию, объединяющую модель атома Резерфорда с квантовой теорией света Планка.

В 1900 г. Планк показал, что лучистая энергия испускается и поглощается телами не непрерывно, а дискретно, то есть отдельными порциями — квантами. Энергия ( $E$ ) каждой такой порции связана с частотой излучения  $\nu$  соотношением, получившим название уравнения Планка:

$$E = h \cdot \nu, \text{ где } h \text{ — постоянная Планка, равная } 6,625 \cdot 10^{-27}.$$

## Теория Бора

Основываясь на положениях квантовой теории света, Бор предположил, что энергия электронов в атоме изменяется не непрерывно, а скачками, то есть дискретно. Поэтому в атоме возможны не любые энергетические состояния электронов, а лишь определенные, «разрешенные» состояния. Иначе говоря, энергетические состояния электрона в атоме квантованы.

Переход из одного, «разрешенного», состояния в другое совершается скачкообразно и сопровождается испусканием или поглощением кванта энергии.

Основные положения своей теории Бор сформулировал в виде постулатов (постулат — утверждение, принятое без доказательств).

**I. Электрон может вращаться вокруг ядра не по любым, а только по определенным круговым орбитам, называемыми стационарными. Угловой момент количества движения на этих орбитах кратен кванту действия.**

$$mvr = hn/2\pi, \quad (1)$$

где  $m$  — масса электрона;  $v$  — скорость движения;  $h$  — постоянная Планка;  $n$  — коэффициент пропорциональности.

**II. Двигаясь по стационарной орбите, электрон не излучает энергию.**

Бор вычислил радиус стационарных орбит, используя уравнение (1) и положение теории Резерфорда о равенстве центростремительной силы и силы электростатического притяжения:

$$mv^2/r = ze^2/r^2. \quad (2)$$

Из (1) выразим  $v$ :

$$v = hn/2\pi mr. \quad (3)$$

Подставим (3) в (2):

$$mh^2n^2/r4\pi^2m^2r^2 = ze^2/r^2.$$

Отсюда выразим  $r$ :

$$r = h^2 \cdot n^2 / 4\pi^2 zme^2. \quad (4)$$

То есть радиусы стационарных орбит относятся как квадраты натуральных чисел. Эти орбиты квантованы.

Полная энергия электрона складывается из кинетической и потенциальной энергии:

$$E = E_{\text{кин.}} + E_{\text{пот.}} = -\frac{ze^2}{2r}. \quad (5)$$

Подставив в уравнение (5) выражение (4), получим

$$E = \frac{2z^2 e^4 \pi^2 m}{h^2 n^2}, \quad (6)$$

где  $n$  — главное квантовое число.

**III. Излучение происходит при скачкообразном переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую. При переходе электрона с дальней орбиты на ближнюю электрон теряет квант энергии, а при переходе с ближней на дальнюю поглощает.**

$$E_{\text{дал}} - E_{\text{бл}} = h\gamma. \quad (7)$$

Если выразить значения энергии, используя формулу (6), то получим для частоты  $\gamma$ :

$$\gamma = R \left( \frac{1}{n_{\text{дал}}^2} - \frac{1}{n_{\text{бл}}^2} \right) \text{ — частота поглощенного кванта энергии.} \quad (8)$$

Дальнейшее усовершенствование теории Бора получила в работах Зоммерфельда, который показал, что электрон может вращаться по эллипсоидной орбите. В зависимости от того, по каким орбитам электроны движутся, они обладают определенным угловым моментом  $l^*$  (или моментом импульса):

$$l = \sqrt{[\ell \cdot (\ell - 1)]} \cdot h / 2\pi, \quad (9)$$

где  $\ell$  — орбитальное квантовое число, определяющее форму атомной орбитали.

Теория Бора объяснила природу атомных спектров и впервые позволила рассчитывать спектры. Расчет спектра атома водорода, сделанный Бором (8), совпал с действительным местоположением линий в спектре.

Однако теория Бора имела и недостатки.

1. Бор автоматически соединил законы электродинамики с законами квантовой физики, то есть законы макромира и микромира.

2. Не ясно, где находится электрон в процессе перехода с одной орбиты на другую.

3. Не ясна причина различной интенсивности в спектре атома водорода, а также причины расщепления этих линий в магнитных и электрических полях.

Все эти вопросы были решены в 1920-х гг. после появления и развития новой отрасли теоретической физики — квантовой или волновой механики. С некоторыми положениями последней мы познакомимся несколько позже, а пока рассмотрим спектр атома водорода с точки зрения теории Бора.

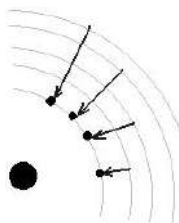
Возникновение линий в спектре обусловлено тем, что при возбуждении атомов (нагревании, электроразряде и т. д.) электроны, принимая соответствующие порции энергии, переходят в состояния с более высокими энергетическими уровнями.

В таком возбужденном состоянии электроны находятся лишь ничтожные доли секунды. Переход электронов в состояние с более низкими энергетическими уровнями сопровождается выделением квантов энергии, что отвечает появлению в спектре отдельных линий, соответствующих определенной частоте колебания  $\gamma$ , то есть определенной длине волны.

Поскольку газообразный атомарный водород содержит множество атомов с различными степенями возбужденности, спектр его состоит из большого числа линий.

Переходы возбужденных электронов с различных квантовых уровней на первый отвечают группе линий, находящихся в ультрафиолетовой области (серия Лаймана):

$$\gamma = R(1/1^2 - 1/n^2). \quad (10)$$



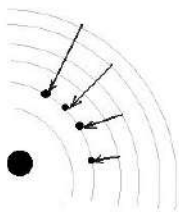
**Рис. 4**

Ультрафиолетовая область

Переходы возбужденных электронов на второй уровень в основном соответствуют видимой области спектра (серия Бальмера):

$$\gamma = R(1/2^2 - 1/n^2) \quad \gamma = \gamma/c = 1/\lambda,$$

где  $\gamma$  — волновое число.



**Рис. 5**

Видимая область

Переходы электронов на третий, четвертый и пятый уровни соответствуют ИК-области спектра. Это наиболее длинноволновая область спектра.

$\gamma = R(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$ , для этих серий  $n_1 = 3, 4, 5$  соответственно.

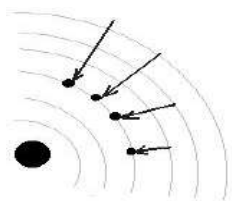


Рис. 6  
Серия Пашена

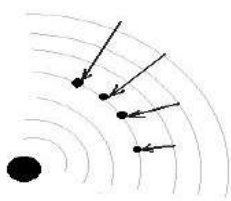


Рис. 7  
Серия Бреккета

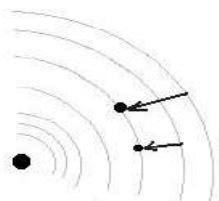


Рис. 8  
Серия Пфунда

Все эти серии линий лежат в ИК-области.

Атомный спектр у каждого элемента строго индивидуален. Этим пользуются для идентификации веществ с помощью различных способов спектроскопии.

### Современные представления о строении атома. Квантовомеханическая теория строения атома

В основе современных представлений о строении атома лежит представление о двойственной природе объектов микромира. Экспериментальные данные по дифракции и интерференции светового излучения указывали, что световое излучение следует рассматривать как волновой процесс, характеризующийся определенной длиной волны. С другой стороны, опыты по давлению света и фотоэлектронный эффект свидетельствовали, что свет следует рассматривать как поток движущихся частиц — фотонов. По аналогии, французский физик де Бройль высказал предположение, что двойственная природа присуща всем частицам микромира, в том числе и электронам.

Согласно уравнению Планка, энергия и частота света связаны между собой соотношением  $E = h\nu$ , а по уравнению Эйнштейна —  $E = mc^2$ . Решая эти уравнения совместно, имеем

$$mc^2 = h\nu. \quad (11)$$

Подставив выражение  $\nu = c/\lambda$  в уравнение (11), получим

$$\lambda = h/mc. \quad (12)$$

Если будем вместо светового потока рассматривать конкретно движение электрона или другой микрочастицы, то скорость света заменится на  $v$ , получим **основное уравнение волновой механики** — уравнение де Бройля:

$$\lambda = h/mv. \quad (13)$$

Физический смысл этого уравнения: частице с массой  $m$ , движущейся со скоростью  $v$ , соответствует длина волны  $\lambda$ . Следовательно, электрон является одновременно и частицей, и волной.

Волновая природа электронов была доказана экспериментально опытами Девисона и Джермера (1927): поток электронов, проходя через кристалл Ni, подвергался дифракции (характерное свойство волны).

Корпускулярные свойства электрона были подтверждены опытами Томпсона, определившего массу и заряд электрона, то есть свойства частицы:  $m = 9,1 \cdot 10^{-28}$  г.

Основы волновой механики, вскрывшей двойственную корпускулярно-волновую природу частиц микромира, были разработаны в 1920-х гг. в трудах де Бойля, Гейзенберга, Шредингера и др.

Гейзенберг для объяснения двойственности природы электрона ввел принцип неопределенности, который заключается в следующем: невозможно в любой данный момент точно определить местонахождение электрона в пространстве и его момент количества движения:

$$\Delta r \cdot \Delta v \geq h/m,$$

$$\Delta r \geq h/m \cdot \Delta v.$$

Чем точнее  $\Delta r$ , тем менее точно  $m\Delta v$ , то есть имеет смысл говорить только о вероятности пребывания электрона в той или иной точке пространства.

Вероятность пребывания электрона в данной точке пространства выражается из волнового уравнения Шредингера:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - u) \cdot \psi_{xyz} = 0.$$

Решение уравнения Шредингера показывает, что электрон может находиться в любой точке пространства, окружающего ядро, но вероятность его пребывания в той или иной части неодинакова. Электрон как бы «размазан» вокруг ядра, образуя электронное облако неравномерной плотности, то есть вместо боровских плоских орбит квантовая теория предполагает, что ядро атома окружено пульсирующим электронным облаком.

***Под термином «орбиталь» понимается сфера, включающая совокупность наиболее вероятных положений электронов в атоме.***

Граничащая поверхность построена так, что вероятность пребывания электронов внутри ее высока, а вне — мала; 90% — внутри сферы. В современной теории вместо термина «орбита» используется термин «атомная орбиталь» (А. О.).

Согласно современным представлениям, состояние электронов в атоме можно описать совокупностью 4 квантовых чисел.

## Квантовые числа

$n$  — главное квантовое число, характеризует общий запас энергии электронного слоя (при увеличении  $n$   $E$  возрастает), определяет номер квантового слоя. Для невозбужденных состояний  $n$  может быть равно 1, 2, 3, ..., 7, в зависимости от того, в каком периоде находится элемент.

*Электроны с одинаковым  $n$  образуют квантовый слой или энергетический уровень.*

Количество квантовых слоев определяется номером периода.

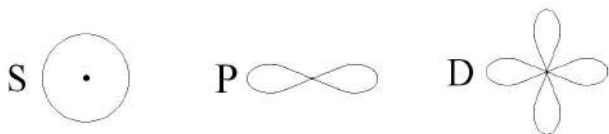
$\ell$  — орбитальное квантовое число (побочное), характеризует форму А. О.,  $\ell$  изменяется от 1 до  $n - 1$ .

$n = 1$	$\ell = 0$			
$n = 2$	$\ell = 0$	1		
$n = 3$	$\ell = 0$	1	2	
$n = 4$	$\ell = 0$	1	2	3
	$s$	$p$	$d$	$f$

Число значений характеризует число вариантов форм А. О. в пределах данного квантового слоя. Например, если  $n = 2$ , то  $\ell = 0, 1$ , то есть на 2-м слое две формы атомных орбиталей.

Электроны, имеющие одинаковое значение, образуют подуровень:  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -подуровни. На первом слое —  $s$ -подуровень, на втором —  $s$ -,  $p$ -подуровни и т. д.

Орбитальное квантовое число определяет форму орбиталей (рис. 9).



**Рис. 9**  
Форма атомных орбиталей

$m_\ell$  — второе побочное квантовое число (магнитное), характеризует ориентацию А. О. в пространстве, изменяется от  $-\ell$  до  $+\ell$ , через ноль.

$$\ell = 0(s) \quad m_\ell = 0;$$

$$\ell = 1(p) \quad m_\ell = -1, 0, 1;$$

$$\ell = 2(d) \quad m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2;$$

$$\ell = 3(f) \quad m_\ell = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3.$$

Число  $m_\ell$  (магнитных квантовых чисел) характеризует число возможных пространственных ориентаций А. О. данной формы (равнозначных по энергии), то есть число А. О. на подуровне.

Пространственная ориентация А. О.

$\ell = 0$  — S — сферическая поверхность,  $m_\ell = 0$  (орбиталь 1), условно обозначим ее клеточкой:  $\square$ .

$\ell = 1$  — (p) — форма гантели,  $m_\ell = -1, 0, 1$ .

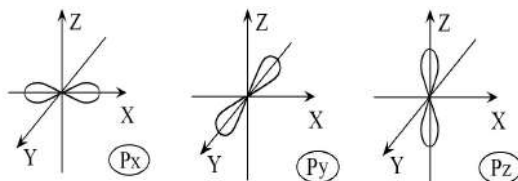


Рис. 10

Вырожденные А. О. p-типа

$m_s$  — спиновое квантовое число, характеризует вращение электрона вокруг собственной оси,  $m_s = \pm 1/2$  (спиновый момент).

Следовательно, каждый электрон в атоме характеризуется набором четырех квантовых чисел.

При описании состояния электрона в атоме с помощью квантовых чисел всегда должен соблюдаться **принцип Паули**:

*В атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором четырех квантовых чисел. Это значит, что в пределах одной А. О. может находиться не более двух электронов, причем спины их антипараллельны.*

Расположение же электронов на вырожденных А. О. (в пределах одного подуровня) подчиняется **правилу Гунда**:

*Электроны в пределах одного подуровня располагаются таким образом, чтобы обеспечить максимальный суммарный спиновый момент.*

N = 1			2			3		
$\ell = 0(s)$			$0(s), 1(p)$			$0(s), 1(p), 2(d)$		
$m_\ell = 0 \square$			0			0		
$m_s = -1/2, 1/2$			$+1/2, -1/2$			$-1, 0, 1$		
$\Sigma 2$			$\Sigma 2$			$\Sigma 6$		
$\Sigma 2$			$\Sigma 6$			$\Sigma 18$		

$N = 2n^2$  — максимально возможное число электронов на данном энергетическом уровне ( $n$  — номер уровня).

Используя квантовое число, можно составить электронные формулы атомов элементов, то есть показать порядок распределения электронов по атомным орбиталям (энергетическим уровням и подуровням). Изображаются так:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} \dots$

Каждая А. О. характеризуется определенным значением средней энергии. Первоначально заполняются орбитали с меньшей энергией:  $E_{ns} < E_{np} < E_{nd}$ .

**Построение электронных оболочек атомов в зависимости от положения элементов в Периодической системе. Зависимость свойств химических элементов от строения атома.**

### **Периодическая система**

Порядок заполнения электронами энергетических уровней (квантовых слоев) теоретически обосновывает Периодическую систему элементов Д. И. Менделеева:

1. Порядковый номер элемента определяет заряд ядра элемента, общее число электронов в атоме.

2. Число энергетических уровней равно номеру периода.

3. Число электронов на внешнем уровне у элементов малых периодов и элементов главных подгрупп больших периодов определяется номером группы. У них заполняются электронами  $s$ -,  $p$ -подуровни внешнего слоя.

4. В больших периодах (IV–V), начиная с 3-й группы, у элементов побочных подгрупп застраивается  $(n - 1)d$ -подуровень, а на внешнем слое у них не более двух электронов. Суммарно  $(n - 1)d n s$  равно, как правило, номеру группы.

5. VI, VII периоды. После элемента 3-й группы La элементы с 58 (Ce) до 71 (Lu) застраивают  $4f$ -подуровень, а на внешнем уровне у них остается одинаковое число электронов, что определяет общность их свойств. Это лантаноиды.

Аналогично в VII периоде с Th (№ 90) до Lr (№ 103) застраивается  $5f$ -подуровень. Это актиноиды. И те и другие —  $f$ -элементы.

Последовательность заполнения атомных электронных орбиталей в зависимости от значений главного и орбитального квантовых чисел определяется **правилами Клечковского**.

1. При увеличении заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы  $(n + \ell)$  к орбиталям с большим значением этой суммы.

**Например,  $4s$ :  $n = 4$   $\ell = 0$   $(n + \ell) = 4$**

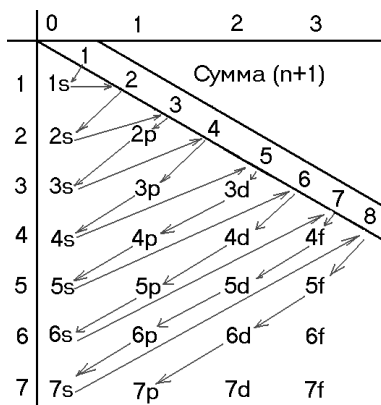
**$3d$ :  $n = 3$   $\ell = 2$   $(n + \ell) = 5$ , поэтому  $4s$  заполняется раньше, чем  $3d$ .**

2. Если сумма одинакова, то заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания значения главного квантового числа.

**Например,  $4p$ :  $n = 4$   $\ell = 1$   $(n + \ell) = 5$**

5s:  $n = 5$   $\ell = 0$  ( $n + \ell$ ) = 5, но  $4 < 5$ , поэтому раньше заполняется 4p, затем 5s.

Последовательность заполнения может быть выражена схемой:



Итак, в зависимости от того, какой подуровень последним заполняется электронами, элементы делятся на:

*S*-элементы (*s*-подуровень) — главные подгруппы;

*P*-элементы (*p*-подуровень) — главные подгруппы;

*d*-элементы (*d*-подуровень) — побочные подгруппы;

*f*-элементы (*f*-подуровень) — семейство лантаноидов и актиноидов.

Таким образом, периодическая таблица является естественной классификацией химических элементов по электронной структуре их атомов.

Современная формулировка периодического закона:

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

При движении по периодической таблице в соответствии с ростом заряда ядра мы периодически возвращаемся к одной и той же подгруппе.

В одну подгруппу объединены элементы с одинаковым строением внешнего квантового слоя, то есть с ростом заряда ядра строение внешнего квантового слоя (уровня) периодически повторяется. А поскольку свойства элементов в основном зависят от числа электронов на внешнем уровне, то и они периодически повторяются. В этом — физический смысл периодического закона.

Рассмотрим изменения свойств в зависимости от положения элемента в периодической таблице.

В малых периодах с ростом заряда ядра:

а) возрастает число электронов на внешнем уровне

I период — от 1 до 2;

II, III периоды — от 1 до 8;

б) радиус атома несколько уменьшается, что объясняется ростом сил притяжения электронов с ростом заряда ядра.

Оба фактора ведут к возрастанию неметаллических и ослаблению металлических свойств.

В больших периодах более сложное изменение свойств элементов, так как заполнение электронами более сложно. Пока идет заполнение *d*-подуровня, на внешнем слое остается постоянное число электронов (1–2), поэтому свойства *d*-элементов изменяются медленно. Незначительно меняется и радиус, так как идет заполнение внутреннего слоя. После же заполнения этого подуровня, когда начинает расти число электронов на внешнем уровне, свойства элементов начинают изменяться так же, как и в малых периодах.

Наибольшее сходство имеют элементы, объединенные в одну подгруппу, так как они имеют одинаковое строение внешнего квантового слоя: в главных подгруппах *s,p*-элементы, в побочных — *d*-элементы, поэтому свойства элементов этих подгрупп разные.

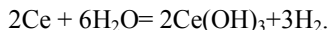
В главных подгруппах с ростом заряда ядра растут металлические свойства, так как значительно растёт радиус ядра.

У элементов главной подгруппы внешние электроны — валентные. Их максимальная валентность определяется номером группы.

Особенности элементов побочных подгрупп состоят в том, что валентными у них могут быть электроны не только внешнего, но и  $(n - 1)$  *d*-подуровня, поэтому их максимальная валентность тоже равна номеру группы. Но часто они образуют соединения только за счет внешних электронов, отсюда склонность к проявлению переменной валентности.

Радиусы атомов у элементов побочных подгрупп сильно не растут, а даже уменьшаются при переходе от элемента V к элементу VI периода (из-за сжатия атома при заполнении *f*-подуровня). Например, Ti — радиус 146 нм, Zr — 160 нм, Hf — 159 нм. В связи с этим резкого увеличения металлических свойств с ростом заряда ядра в побочных подгруппах не происходит.

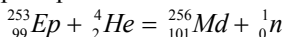
**Лантаноиды** — значит подобные лантану. Все они имеют степень окисления, равную +3, являются активными металлами, взаимодействующими с водой:



Их гидроксиды — основания.

Лантаноиды широко применяются в электронно-вычислительных устройствах, в производстве цветных телевизоров. Из них изготовляют защитные очки для сварщиков, металлургов, стеклодувов, используют в медицине, космической технике и т. д.

Все *актиноиды* радиоактивны. Th, Pr и U встречаются в природе в виде изотопов с большим периодом полураспада. Остальные актиноиды в основном получены искусственным путем в результате ядерных реакций. Например:



Эйнштейний Менделевий

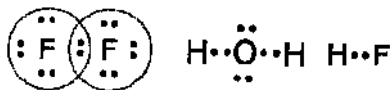
Уран, плутоний и некоторые другие актиноиды используются для получения атомной энергии.

## Типы химической связи

Различают три основных типа химических связей: ковалентную, ионную и металлическую.

### Ковалентная связь

Впервые природу ковалентной связи пытался объяснить Льюис в 1916 г. Он предположил, что ковалентная связь осуществляется за счет образования общей электронной пары или нескольких пар. В образование одной общей электронной пары каждый атом вносит по одному электрону, то есть каждый атом участвует в равной доле. Например:



При образовании связи атомы стремятся к образованию устойчивого 8-электронного облака, то есть конфигурации инертного газа.

Теория Льюиса носила односторонний и формальный характер, так как в ней не могли быть использованы представления о волновых свойствах электронов.

Согласно современным представлениям, химическая связь бывает *полярной* и *неполярной*.

**Неполярная** ковалентная связь возникает между атомами с одинаковой электроотрицательностью. В неполярных молекулах центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают. Например:

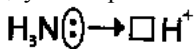


Если электронная плотность сдвинута к одному из атомов, то такая ковалентная связь называется **полярной**.

Разновидностью ковалентной связи является **донорно-акцепторная** связь. Это такая связь, которая образуется за счет двух-электронного облака одного атома и свободной орбитали другого.

Рассмотрим в качестве примера образование молекулы  $\text{NH}_3$ .  $\text{N} 2s^2 2p^3$ , в образовании связи участвовали три  $p$ -электрона азота, осталась неподеленная  $\bar{e}$ -пара азота —  $2s^2$ -электроны ( $:\text{NH}_3$ ).

Если провести реакцию между  $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$  и  $\text{H}^+$ -протоном, то образуется ион  $\text{NH}_4^+$ , для образования которого атом азота предоставил  $\bar{e}$ -пару, а ион  $\text{H}^+$  — свободную  $1s$ -орбиталь:



донор акцептор

Частица, предоставляющая на связь двухэлектронное облако, называется **донором**, а частица со свободной орбиталью — **акцептором**.

Еще один пример:  $\text{BF}_3$ .  $\text{B} 2s^1 2p^2$ , осталась свободная  $p$ -орбиталь, то есть атом бора может быть акцептором. Если при образовании молекулы  $\text{BF}_3$  будет избыток ионов  $\text{F}^-$ , которые имеют неподеленные пары, то возникает донорно-акцепторная связь и образуется ион  $(\text{BF}_4)^-$ :



## Метод валентных связей

Основные положения метода:

1. Химическая связь возникает в результате перекрывания облаков внешних неспаренных электронов с антипараллельными спинами.

2. В месте перекрывания электронных облаков электронная плотность максимальная. Иначе говоря, вероятность пребывания электронов в пространстве между ядрами больше, чем в других местах. Благодаря этому возрастают силы притяжения между положительным зарядом ядра одного атома и отрицательными зарядами электронов другого атома и ядра сближаются. Например, расстояние между ядрами в молекуле  $\text{H}_2$  ( $0,74 \text{ \AA}^0$ ) заметно меньше суммы радиусов двух атомов ( $1,06 \text{ \AA}^0$ ).

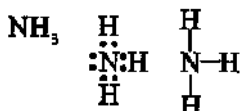
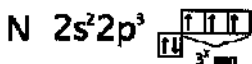
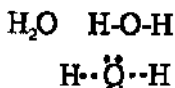
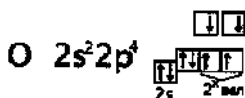
3. Химическая связь образуется, если перекрывающие орбитали имеют одинаковую симметрию относительно линии связи. Волновые функции перекрывающихся облаков должны иметь одинаковый знак. В зависимости от типа перекрывания существуют  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи.

Рассмотрим в рамках метода валентных связей основные характеристики ковалентной связи.

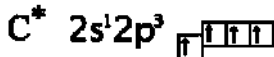
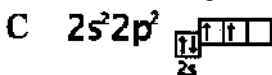
### 1. Насыщенность связи

Одно из важнейших свойств ковалентной химической связи — насыщенность. Вследствие насыщенности связи молекулы имеют определенный состав и существуют в виде дискретных частиц с определенной структурой.

*Каждый элемент может образовать лишь определенное количество ковалентных связей, число которых определяется валентностью элемента.* Валентность элемента, в свою очередь, определяется числом неспаренных электронов, которые участвуют в образовании связи.



В ряде случаев число неспаренных электронов увеличивается в результате возбуждения атома, при котором двухэлектронные облака распадаются на одноэлектронные.



Поэтому углерод может проявлять валентность 2 и 4 ( $CO$ ,  $CO_2$ ). Возбуждение атомов до нового валентного состояния требует затраты определенной энергии. Поэтому оно возможно лишь тогда, когда эта затрата компенсируется при образовании связи.

### 2. Направленность связи

Поскольку электронные облака имеют различную форму, их взаимное перекрывание может осуществляться различными способами. В зависимости от способа перекрывания и симметрии образующегося облака различают  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -связи.

*Если А. О. перекрываются вдоль линии, соединяющей центры атомов, то такая связь называется  $\sigma$ -связью.*

$\sigma$ -связь образуется между  $s-s$ -,  $s-p$ -,  $p-p$ -электронами:

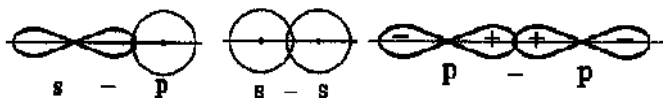


Рис. 11

Образование  $\sigma$ -связи

При  $\sigma$ -связи перекрывание происходит в одной точке между ядрами.

**$\pi$ -связи** возникают при перекрывании электронных облаков по обе стороны от линии соединения атомов, то есть в направлении, перпендикулярном линии, соединяющей центры атомов.

Такая связь может быть между  $p$ - $p$  и  $d$ - $d$ -электронами:

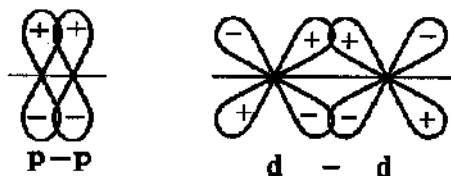


Рис. 12

Образование  $\pi$ -связи

$\pi$ -связь образуется в том случае, когда  $\sigma$ -связь уже реализована, то есть это кратная связь.

$\pi$ -связь менее прочная, чем  $\sigma$ -связь, поэтому энергия двойной связи не равна удвоенному значению одинарной. Например:

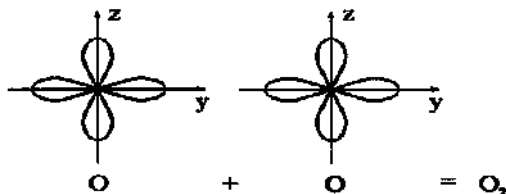
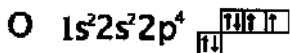


Рис. 13

Образование  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в молекуле кислорода:

$P_y-P_y$  —  $\sigma$ -связь,  $P_z-P_z$  —  $\pi$ -связь.

**$\delta$ -связи** характеризуются перекрыванием всех четырех лепестков  $d$ -электронных облаков, расположенных в параллельных плоскостях.

Поскольку электронные облака (кроме  $s$ -облаков) направлены в пространстве, то и химические связи, образуемые с их участием, пространственно направлены.

1. Молекулы типа АВ или АА, то есть состоящие только из двух атомов, имеют линейную форму.

Например:

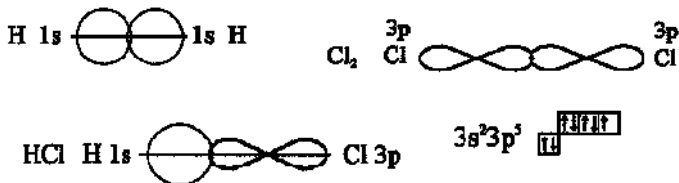


Рис. 14

Образование связи в линейных молекулах

2. Молекулы типа  $\text{A}_2\text{B}$ . Атом В — двухвалентен, участвует в образовании связи двумя  $p$ -электронами (VI группа, главная подгруппа). Два  $p$ -электрона располагаются под углом  $90^\circ$ , поэтому образующиеся молекулы имеют угловую структуру.

Например:

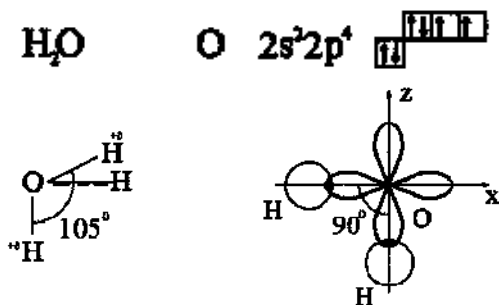


Рис. 15

Образование связи в молекуле воды

Практически валентный угол в молекуле воды расширяется до  $105^\circ$  за счет отталкивания положительно поляризованных атомов водорода (ковалентная полярная связь). Есть и другое объяснение, с которым познакомимся ниже.

3. Рассмотрим V группу. Молекулы типа  $\text{A}_3\text{B}$ . Атом В-элемента (например, азот) имеет три валентных электрона, которые располагаются по координатным осям. Таким образом, молекула этого типа будет иметь форму пирамиды.

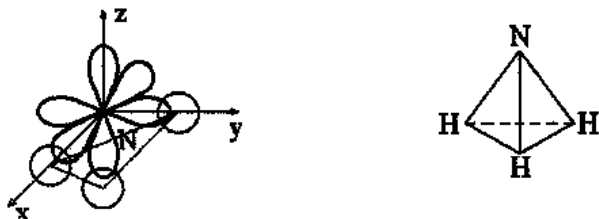


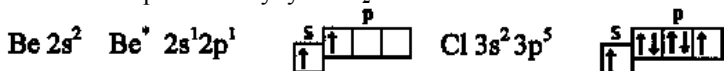
Рис. 16

Образование связи и пространственное строение молекулы аммиака

Во всех рассмотренных случаях в образовании связи участвовали у данного атома электроны одного энергетического состояния — только  $p$ . Обычно атомы формируют связи за счет электронов разных энергетических состояний. Для объяснения связей в этом случае пользуются *теорией гибридизации*.

## Теория гибридизации

1. Рассмотрим молекулу  $\text{BeCl}_2$ :



От атома Be в образовании связи участвуют одновременно как  $s$ -, так и  $p$ -электроны. Однако две связи, образованные им с хлором, на практике оказываются равносильными и расположенными под углом  $180^\circ$ , то есть по прямой. Объяснить это можно тем, что, *согласно теории гибридизации, химические связи образуют электроны не «чистых», а «смешанных» гибридных орбиталей*, то есть:

а) при образовании связи первоначальная форма и энергия орбиталей (электронных облаков) взаимно изменяются и образуются орбитали новой, но уже одинаковой формы и энергии — гибридные орбитали;

б) число гибридных орбиталей равно числу исходных орбиталей;

в) гибридные орбитали обладают большей способностью перекрываться, поэтому образование за счет их химической связи ведет к уменьшению свободной энергии системы, то есть к упрочению химической связи.

В данном случае из одной  $s$ - и одной  $p$ -орбитали получаются две  $sp$ -гибридных орбитали, расположенные под углом  $180^\circ$ , которые и перекрываются с  $p$ -электронами хлора (тип гибридизации  $sp$ ).

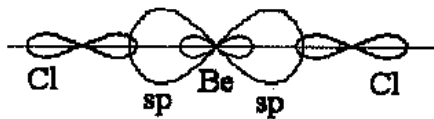


Рис. 17

Образование связи в молекуле  $\text{BeCl}_2$

2. Рассмотрим молекулу  $\text{BCl}_3$ :

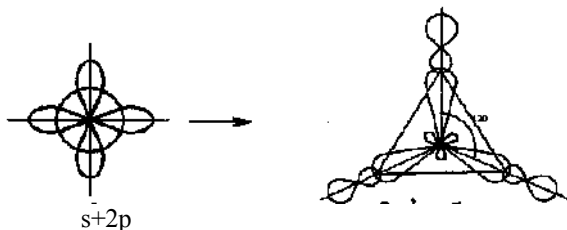
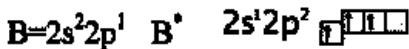


Рис. 18

Образование связи за счет  $3sp^2$ -гибридизации в молекуле хлорида бора

При этом виде гибридизации молекулы имеют форму равностороннего треугольника.

3. Рассмотрим молекулу  $\text{CH}_4$ :

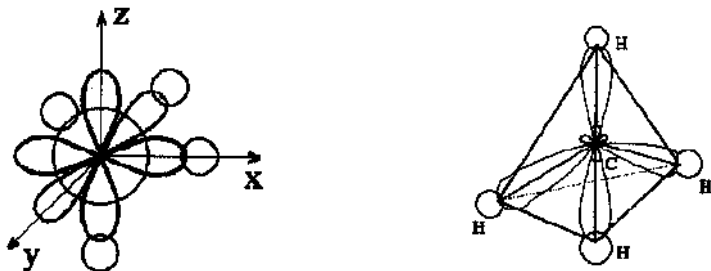


Рис. 19

$sp^3$ -гибридизация на примере молекулы  $\text{CH}_4$

При перекрывании электронных облаков одной  $s$ - и трех  $p$ -орбиталей связи были бы неравноценными. Происходит  $sp^3$ -гибридиза-

ция, образуются четыре одинаковые гибридные атомные орбитали. При  $sp^3$ -гибридизации молекула имеет форму тетраэдра.

Иногда отклонение угла в молекуле  $H_2O$  объясняется тем, что в атоме кислорода также происходит  $sp^3$ -гибридизация,  $O\ 2s^2 2p^4$ , причем две из гибридных орбиталей перекрываются с  $s$ -орбиталями водорода, а две другие заняты собственными спаренными электронами кислорода.

Остановимся теперь на еще одной характеристике ковалентной связи — это **прочность связи**.

Мерой прочности связи может служить энергия связи. Под энергией связи понимают ту энергию, которая необходима для разрыва связи. Чем больше энергия связи, тем она прочнее связь.

Прочность ковалентной связи зависит:

- 1) от типа связи ( $\sigma$  или  $\pi$ ).  $\sigma$ -связь прочнее, чем  $\pi$ -связь;
- 2) от полноты перекрывания электронных облаков. Чем больше их перекрывание, тем больше электронная плотность между ядрами атомов, тем прочнее связь.

Так, энергия связи 1 моль  $H_2$  равна 435 кДж/моль. Процесс разрыва связи в виде термохимического уравнения можно изобразить так:

$H - H = 2H - 435 \text{ кДж/моль}$  (затрачивается на разрыв связи).

Разумеется, столько же энергии выделяется при образовании 1 моль  $H_2$  из отдельных атомов:

$H + H = H_2 + 435 \text{ кДж/моль}$ .

Следует иметь в виду, что в этих термохимических уравнениях численные значения энергии относятся не к одной молекуле, а к 1 моль вещества, то есть к  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекулам.

Чтобы вычислить энергию отдельной связи в одной молекуле, надо численное значение энергии, приведенное для 1 моль вещества, разделить на число Авогадро. Получаются очень малые численные значения, поэтому на практике пользуются значениями, отнесенными к 1 моль вещества.

При очень большой разности ЭО у атомов имеет место явная односторонняя поляризация: электронное облако связи максимально смещается в сторону атома с наибольшей ЭО. Вследствие односторонней поляризации атомы переходят в противоположно заряженные ионы и возникает **ионная связь**.

**Особенности ионной связи** — *ненасыщенность и ненаправленность*. **Ненасыщенность** связи проявляется в том, что положительный ион, притягивая к себе отрицательный ион, не теряет способности притягивать к себе другие отрицательные ионы. Например, в хло-

риде натрия каждый ион  $\text{Na}^+$  окружен 6 ионами  $\text{Cl}^-$ , с которыми он взаимодействует равнозначно. Число притягиваемых ионов ограничивается возникающими между ними силами отталкивания.

**Ненаправленность** ионной связи проявляется в отсутствии направления, в котором преимущественно притягиваются ионы.

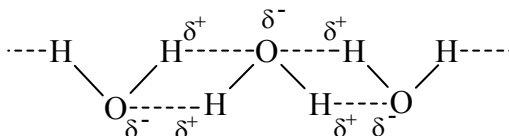
В реальных молекулах обычно не бывает чисто ионной связи.

Принципиального различия в механизме возникновения ковалентной и ионной связи нет. Они отличаются лишь степенью поляризации электронного облака молекулы.

**Металлическая связь** — нелокализованная. В узлах кристаллической решетки — положительные ионы, между ними — свободные электроны. Этим объясняется электропроводность металлов.

**Водородная связь** образуется между атомом водорода одной молекулы и атомом сильно электроотрицательного элемента (O, N, F) другой молекулы.

Эта связь объясняется тем, что атом водорода имеет маленький радиус и поэтому сравнительно большой положительный заряд в полярных молекулах, за счет которого и притягивает отрицательно поляризованные атомы других молекул. Например:



Водородная связь менее прочная, чем ионная и ковалентная, но более прочная, чем межмолекулярное взаимодействие.

### Типы кристаллических решеток

В зависимости от того, какие частицы находятся в узлах кристаллической решетки, различают ионные, атомные, молекулярные и металлические кристаллические решетки. От вида кристаллической решетки зависят свойства веществ.

### Метод молекулярных орбиталей

В основе метода молекулярных орбиталей лежит представление об «орбитальном» строении молекулы.

1. Предполагается, что все электроны молекулы распределяются по соответствующим молекулярным орбиталям, характеризующимися определенными квантовыми числами.

2. Молекулярные орбитали — многоцентровые, они представляют собой результат линейной комбинации атомных орбиталей. Обозначают:  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ .

Если атомные орбитали молекул обозначить  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$ , то их линейная комбинация дает молекулярные орбитали двух типов:

$$\Psi_+ = C_1\varphi_A + C_2\varphi_B,$$

$$\Psi_- = C_3\varphi_A - C_3\varphi_B.$$

Коэффициент  $C_i$  указывает на долю участия атомных орбиталей в молекулярной орбитали.

Этот метод называют еще ЛКАО — линейная комбинация атомных орбиталей.

3. Число молекулярных орбиталей равно числу атомных орбиталей, из которых они получились.

4. Заполнение молекулярных орбиталей происходит по правилу Хунда и принципу Паули, принципу наименьшей энергии.

5. Атомные орбитали могут комбинироваться с образованием М. О., если они:

а) имеют близкие энергии;

б) перекрываются в заметной степени;

в) имеют одинаковую симметрию относительно линии связи в молекуле.

Образование молекулярных орбиталей из атомных обычно изображают в виде энергетической диаграммы, где по вертикали схематически откладывают значение энергии.

## Рассмотрим несколько примеров

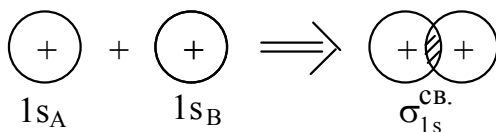
### 1. Молекула $H_2$

Атом водорода имеет электронную конфигурацию  $1s^1$ . Из двух атомных орбиталей двух атомов водорода (обозначим их  $H_a$  и  $H_b$ ) получают две молекулярные орбитали:

*связывающая*

$$\sigma_{1s}^{cb.} = \Psi_{1sA} + \Psi_{1sB}.$$

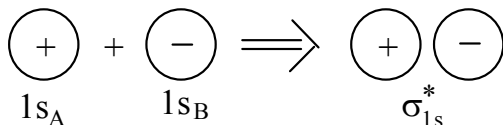
Энергия этой молекулярной орбитали ниже, чем исходных атомных. Комбинируются волновые функции с одинаковым знаком, и электронная плотность между ядрами возрастает, ядра сближаются, система упрочняется. Распределение электронной плотности на  $\sigma^{cb.}$ -молекулярной орбитали можно изобразить так:



### разрыхляющая

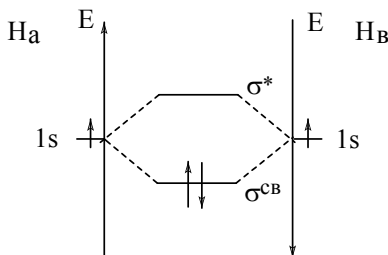
$$\sigma_{1s}^* = \Psi_{1s_A} - \Psi_{1s_B}.$$

Энергия этой молекулярной орбитали выше, чем исходных атомных. Комбинируются волновые функции с разными знаками, поэтому между ядрами образуется нулевая электронная плотность:



Атомные орбитали вносят одинаковые вклады в молекулярные орбитали, поэтому коэффициенты  $C_i = 1$ .

Изобразим энергетическую диаграмму, отражающую расположение на энергетической шкале атомных и молекулярных орбиталей:



По принципу наименьшей энергии электроны в молекуле будут располагаться на  $\sigma^{cb}$ -молекулярной орбитали. Электронная конфигурация молекулы  $H_2$ :  $(\sigma_{1s}^{cb})^2$ .

Порядок связи ( $n$ ) в данном методе определяется по формуле

$$n = \frac{\Sigma \bar{e}^{cb} - \Sigma \bar{e}^*}{2},$$

где  $\Sigma \bar{e}^{cb}$  — число электронов на связывающих орбиталях;  $\Sigma \bar{e}^*$  — число электронов на разрыхляющих орбиталях.

Для молекулы  $H_2$ :

$$n = \frac{2 - 0}{2} = 1.$$

## 2. Молекула $O_2$

Электронная конфигурация атома кислорода:  $O 1s^2 2s^2 2p^4$ .

Таких атомов в молекуле два, обозначим их  $O_A$  и  $O_B$ . Комбинироваться при образовании молекулярных орбиталей будут атомные орбитали с одинаковой энергией:

$$\sigma_{1s}^{cb.} = \Psi_{1sA} + \Psi_{1sB},$$

$$\sigma_{1s}^* = \Psi_{1sA} - \Psi_{1sB},$$

$$\sigma_{2s}^{cb.} = \sigma_{2sA} + \sigma_{2sB},$$

$$\sigma_{2s}^* = \sigma_{2sA} - \sigma_{2sB}.$$

Для построения М. О. из атомных орбиталей  $p$ -типа необходимо учесть еще их симметрию. Примем за линию связи ось  $x$ .

При комбинации  $p_x$  атомных орбиталей образуются две молекулярные орбитали  $\sigma$ -типа:

$$\sigma_x^{cb.} = \Psi_{2p_{xA}} + \Psi_{2p_{xB}} :$$



$\sigma_x^{cb.} - \text{М.О.}$

$$\sigma_x^* = \Psi_{2p_{xA}} - \Psi_{2p_{xB}} :$$

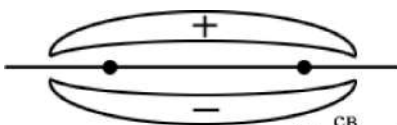


$\sigma_x^* - \text{М.О.}$

При комбинации  $p_y$  и  $p_z$  атомных орбиталей образуются молекулярные орбитали  $\pi$ -типа:

$$\pi_y^{cb.} = \Psi_{2p_{yA}} + \Psi_{2p_{yB}}$$

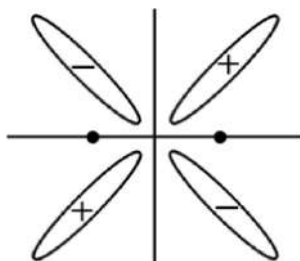
$$\pi_z^{cb.} = \Psi_{2p_{zA}} + \Psi_{2p_{zB}}$$



$\pi_y^{cb.} - \text{М.О.}$

$$\pi_y^* = \Psi_{2p_{yA}} - \Psi_{2p_{yB}}$$

$$\pi_z^* = \Psi_{2p_{zA}} + \Psi_{2p_{zB}}$$

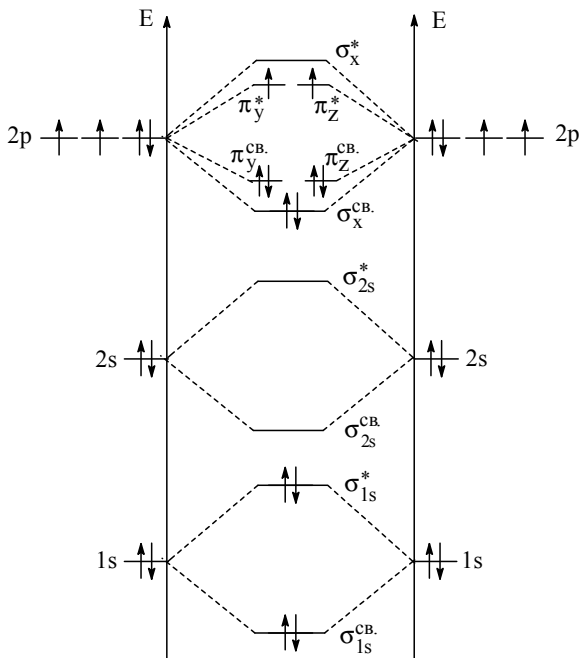


$\pi_y^* - \text{М.О.}$

По энергии молекулярные орбитали располагаются следующим образом:

$$\sigma_{1s}^{cb.} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s}^{cb.} < \sigma_{2s}^* < \sigma_x^{cb.} < \pi_y^{cb.} = \pi_z^{cb.} < \pi_y^* = \pi_z^* < \sigma_x^*.$$

Изобразим этот порядок на энергетической диаграмме:



По принципу наименьшей энергии электроны вначале идут на связывающие орбитали, а затем — на разрыхляющие. На разрыхляющих  $\pi_y^*$  и  $\pi_z^*$  орбиталях, по правилу Гунда, электроны располагаются по одному, чтобы их спин был максимальным.

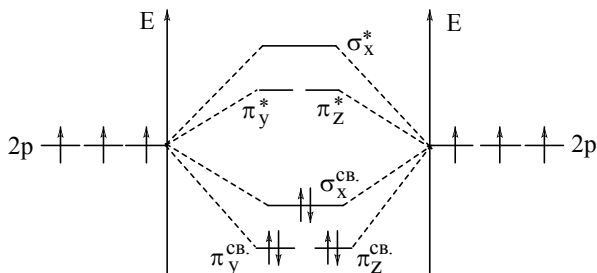
Порядок связи в молекуле кислорода:

$$n = \frac{6 - 2}{2} = 2.$$

Если 2s- и 2p-орбитали близки по энергии, то электроны на  $\sigma_{2s}^*$ - и  $\sigma_x^{cb.}$ -орбиталях взаимно отталкиваются и поэтому  $\pi_y^{cb.}$ - и  $\pi_z^{cb.}$ -орбитали оказываются энергетически более выгодными.

Энергетическое различие 2s- и 2p-орбиталей в периоде увеличивается от I к VII группе, поэтому вплоть до азота энергетически более

выгодны  $\pi_y^{cb.}$  - и  $\pi_z^{cb.}$ -орбитали. Например, для молекулы  $N_2$  энергетическая диаграмма выглядит так:

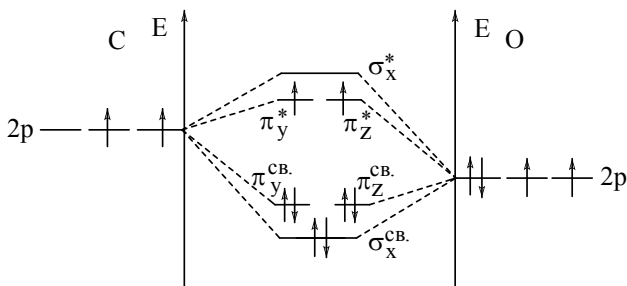


$$n = \frac{6-0}{2} = 3 \text{ — тройная связь.}$$

Двухатомные гетероядерные молекулы образуются аналогично, только коэффициент  $s \neq 1$ . В связывающую орбиталь больший вклад вносит атомная орбиталь более электроотрицательного атома, а в разрыхляющую — менее электроотрицательного:

$$\Psi^{cb.} = C_1\Psi_A + C_2\Psi_B; \Psi^* = C_3\Psi_A - C_4\Psi_B.$$

Если атом В более электроотрицателен, чем атом А, то  $C_2 > C_1$ , а  $C_3 > C_4$ . Например, энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей молекулы CO будет выглядеть так:



Остановимся теперь на еще одной характеристике ковалентной связи — это **прочность связи**.

Мерой прочности связи может служить энергия связи. Под энергией связи понимают ту энергию, которая необходима для разрыва связи. Чем больше энергия связи, тем прочнее связь.

Прочность ковалентной связи зависит от:

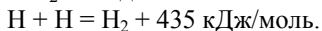
- 1) типа связи ( $\sigma$  или  $\pi$ ).  $\sigma$ -связь прочнее, чем  $\pi$ -связь;

2) полноты перекрывания электронных облаков. Чем больше их перекрывание, тем больше электронная плотность между ядрами атомов, тем прочнее связь.

Так, энергия связи 1 моль  $\text{H}_2$  равна 435 кДж/моль. Процесс разрыва связи в виде термохимического уравнения можно изобразить так:



Разумеется, столько же энергии выделяется при образовании 1 моль  $\text{H}_2$  из отдельных атомов:



Следует иметь в виду, что в этих термохимических уравнениях численные значения энергии относятся не к одной молекуле, а к 1 моль вещества, то есть к  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекулам.

Чтобы вычислить энергию отдельной связи в одной молекуле, надо численное значение энергии, приведенное для 1 моль вещества, разделить на число Авогадро. Получаются очень малые численные значения, поэтому на практике пользуются значениями, отнесенными к 1 моль вещества.

### 3.3. Занятие 3

#### Химическая кинетика

##### План занятия

1. Что называется скоростью химических реакций? Как изменяются скорости химических реакций? Приведите примеры реакций, протекающих с различными скоростями.
2. От каких факторов зависит скорость химических реакций?
3. Сформулируйте закон действия масс. Запишите его выражение для реакции  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ . Изобразите графически зависимость скорости реакции от концентрации.
4. Каков физический смысл константы скорости химической реакции? От каких факторов зависит величина константы скорости?
5. Может ли степень измельчения реагентов влиять на скорость гетерогенного химического процесса, почему?
6. Как влияет изменение температуры на скорость химических реакций?
7. Что называется энергией активации химического процесса? Как можно определить энергию активации данной химической реакции?

8. Какие реакции называются цепными? Приведите примеры реакций, проходящих по механизму цепных с неразветвленной и разветвленной цепью.

9. Какие реакции называются обратимыми? Приведите примеры.

10. Какое состояние для обратимых процессов называется равновесным? Критерий состояния химического равновесия.

11. Почему химическое равновесие называется динамическим?

12. Количественная характеристика состояния равновесия. Физический смысл константы равновесия. Способы ее выражения.

**Краткий теоретический материал изложен на стр. 13–17.**

### **3.4. Занятие 4**

#### **Основы химической термодинамики**

##### **План занятия**

1. Термодинамические величины. Внутренняя энергия.
2. Энтальпия.
3. Энтропия и энергия Гиббса.
4. Стандартные термодинамические величины. Химико-термодинамические расчеты.

##### **Теоретический материал для подготовки**

Химическая термодинамика изучает энергетические эффекты и направление химических и физических процессов.

Какие факторы определяют направление химических реакций?

Направление самопроизвольного протекания химических реакций определяется совместным действием двух факторов:

- 1) тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией;
- 2) тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния, то есть состояния, которому соответствует максимальная беспорядочность распределения частиц.

Для количественного описания процессов используются термодинамические функции:  $U$  — внутренняя энергия;  $H$  — энтальпия;  $S$  — энтропия;  $G$  — энергия Гиббса. Абсолютные значения этих функций (кроме  $S$ ) неизвестны, но этого и не требуется, поскольку в термодинамике оперируют изменениями функций  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ . Рассмотрим эти величины подробнее.

## Термодинамические величины. Внутренняя энергия

Внутренняя энергия  $U$  вещества (или системы) — это полная энергия частиц, составляющих данное вещество. Она складывается из кинетической и потенциальной энергии частиц. **Кинетическая энергия** — это энергия поступательного, колебательного и вращательного движения частиц; **потенциальная энергия** обусловлена силами притяжения и отталкивания, действующими между частицами.

В ходе какого-либо процесса внутренняя энергия системы изменяется на величину  $\Delta U$ . При этом действует закон сохранения энергии, согласно которому *изменения внутренней энергии не зависят от способа проведения процесса, а определяются только начальным и конечным состоянием системы*:

$$\Delta U = -U_1 = Q - A, \quad (1)$$

где  $U_1$  — энергия начального состояния;  $U_2$  — внутренняя энергия конечного состояния;  $A$  — работа, совершенная при переходе из первого во второе состояние;  $Q$  — поглощенная из внешней среды теплота.

Если в ходе процесса не происходит никакой работы, то

$$\Delta U = Q_V, \quad (2)$$

где  $Q_V$  — теплота, поглощенная системой в условиях постоянного объема.

В *термохимических* уравнениях **положительной принято считать теплоту, выделенную системой**.

В уравнениях *термодинамики* принято обратное условие: **положительной считается теплота, поглощенная системой**.

Уравнение (2) справедливо для процесса, идущего без изменения объема. Однако чаще в химии приходится иметь дело с процессами, протекающими при постоянном давлении. При этом удобно пользоваться величиной энтальпии  $H$ , определяемой соотношением

$$H = U + PV. \quad (3)$$

При постоянном давлении и при условии, что в ходе процесса совершается только работа расширения:

$$A = P\Delta V, \quad (4)$$

из уравнения (3) следует, что изменение энтальпии  $\Delta H$  выражается уравнением

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V,$$

отсюда:

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V. \quad (5)$$

Учитывая выражение (4), получим

$$\Delta U = \Delta H - A. \quad (6)$$

Сопоставляя уравнения (1) и (6), получим

$$\Delta H = Q_p,$$

где  $Q_p$  — теплота, поглощенная системой при постоянном давлении.

В ходе химической реакции изменение энтальпии равно взятому с противоположным знаком тепловому эффекту реакции, проведенной при постоянной температуре и постоянном давлении.

$\Delta H$  можно представить в виде

$$\Delta H = H_2 - H_1,$$

где  $H_2$  и  $H_1$  — запас энергии системы в конечном состоянии (2) и исходном состоянии (1).

Таким образом,  $\Delta H$  выражает изменение энергии системы при переходе из состояния (1) в состояние (2). Это изменение энергии равно количеству выделенной или же поглощенной теплоты, то есть тепловому эффекту реакции. Как мы уже отмечали, для экзотермических реакций  $\Delta H < 0$ , для эндотермических —  $\Delta H > 0$ .

$\Delta H$  чаще называют просто *энтальпией химической реакции*.

## Энтропия и энергия Гиббса

Как уже говорилось, макросостояние системы тем более вероятно, чем большим числом микросостояний оно может осуществляться.

Обычно число микросостояний, отвечающих тому или иному макросостоянию системы, очень велико. Это связано с тем, что в макроскопических количествах вещества число частиц колоссально велико, а их положения и скорости при обычных температурах чрезвычайно разнообразны.

Характеризовать в этом смысле систему оказалось удобнее не самой вероятностью осуществления данного макросостояния, а величиной, пропорциональной ее логарифму. Эта величина называется *энтропией*. Энтропия ( $S$ ) — мера беспорядочности системы, она связана с числом равновероятных микроскопических состояний ( $w$ ), которыми можно реализовывать макроскопическое состояние системы:

$$S = r \cdot \lg w,$$

где  $r$  — коэффициент пропорциональности.

Чем выше неупорядоченность системы, тем больше число способов реализации этого состояния ( $w$ ), тем больше энтропия.

Наименьшую энтропию имеют идеально построенные кристаллы при абсолютном нуле. Энтропия кристалла, в структуре которого имеются какие-либо неправильности, уже при абсолютном нуле несколько больше, так как нарушения идеальности могут развиваться не единственным способом. С повышением температуры энтропия

всегда возрастает, так как возрастает интенсивность движения частиц, а следовательно, растет число способов их расположения.

Возрастает энтропия также при превращении вещества из кристаллического состояния в газообразное. Изменяется энтропия и при протекании химических процессов. Эти изменения обычно особенно велики в случае реакций, приводящих к изменению числа молекул газов: увеличение числа молекул газа приводит к возрастанию энтропии, уменьшение — к ее понижению.

Энтропия имеет размерность энергии, деленной на температуру, обычно ее выражают в Дж/К·моль.

В термодинамике введены функции, которые отражают влияние на направление протекания процесса и тенденции к уменьшению внутренней энергии и к увеличению энтропии.

Для изотермических реакций, протекающих при постоянном давлении, такой функцией является *энергия Гиббса* (Гиббс — выдающийся американский физик, один из основателей химической термодинамики).

Энергия Гиббса ( $G$ ) связана с энтальпией, энтропией и температурой отношением

$$G = H - TS. \quad (1)$$

В соответствии с этой формулой при изобарно-изометрическом процессе ( $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ) изменение энергии Гиббса равно

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2)$$

При обратимом и изотермическом проведении процесса  $\Delta G$  равно по абсолютной величине, но обратно по знаку максимальной полезной работе, которую система производит в данном процессе:

$$\Delta G = -A_{\text{макс.}}. \quad (3)$$

Полезной работой называется вся производимая в ходе процесса работа, за вычетом работы расширения  $P\Delta V$ .

**Доказано, что в условиях постоянства температуры и давления реакции протекают самопроизвольно в сторону уменьшения энергии Гиббса.**

Учитывая выражение (3), сказанное выше, можно сформулировать иначе:

**Самопроизвольно могут протекать только те реакции, за счет энергии которых можно совершать полезную работу.**

Необходимо иметь в виду, что отрицательное значение  $\Delta G$  реакции указывает только на *возможность* ее протекания. Однако если скорость реакции очень мала, то, несмотря на соблюдение условия  $\Delta G < 0$ , реакция практически не будет протекать. В таких случаях для увеличения скорости необходимо подобрать катализатор.

## Стандартные термодинамические величины

### Химико-термодинамические расчеты

Величина изменения энергии Гиббса при реакции зависит от температуры, а также от природы и концентрации взятых и получающихся веществ. Для удобства сопоставления различных реакций принято сравнивать значения  $\Delta G$  *при стандартных условиях*.

Стандартные условия:  $T = 298 \text{ K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ),  $P = 760 \text{ мм рт. ст.} = 101,325 \text{ кПа}$ , при концентрации индивидуальных веществ, равной 1 моль в 1000 г растворителя.

Состояние вещества, находящегося в стандартных условиях, называется *стандартным состоянием*.

Термодинамические величины, характеризующие вещество в его стандартном состоянии, называются *стандартными величинами*.

Стандартные величины и их изменения принято обозначать с помощью знака «°»:  $S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ .

Стандартное изменение энергии Гиббса реакции связано с константой равновесия реакции уравнением

$$\Delta G^\circ = -2,3 RT \cdot \lg K.$$

Это уравнение дает возможность, зная  $\Delta G$ , вычислять константу равновесия, и, наоборот, по экспериментально найденному значению константы равновесия определить  $\Delta G^\circ$  реакции.

При вычислении стандартных изменений энтальпии и энергии Гиббса реакций обычно используют стандартные энтальпии и энергии Гиббса *образования веществ*. Эти величины представляют собой  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta G^\circ$  реакций образования данного вещества из простых веществ в стандартных условиях. Энтальпия образования и энергия Гиббса образования простых веществ принимаются равными нулю.

Согласно закону Гесса, *стандартное изменение энтальпии реакции равно сумме стандартных энтальпий образования продуктов за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ*:

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_{\text{обр.пр.}} - \sum \Delta H_{\text{об.иск.в-в.}}$$

Это первое и основное следствие из закона Гесса.

Сам закон Гесса звучит так:

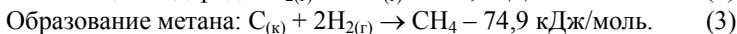
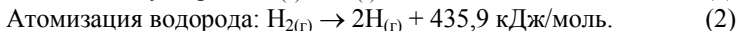
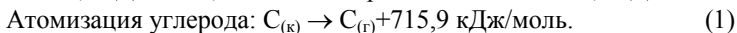
*Энтальпия реакции определяется только состоянием реагентов и продуктов и не зависит от пути реакции (количества стадий, скорости, наличия катализатора и т. д.).*

Из этого закона вытекает еще два важных следствия.

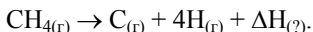
1. Значения энтальпии прямой и обратной реакции равны, но противоположны по знаку.

2. Если процесс многостадийный, то суммарный тепловой эффект равен алгебраической сумме энтальпий каждой стадии. Это означает, что для определения энтальпии интересующей нас стадии реакции можно складывать и вычитать эффекты других стадий и сами уравнения реакций.

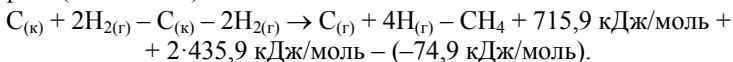
**Пример 1.** Определить энергию связи в молекуле  $\text{CH}_4$ , если известны энтальпии атомизации углерода  $\Delta H = 715,9$  кДж/моль и водорода  $\Delta H = 435,9$  кДж/моль, энтальпия образования  $\text{CH}_4 = -74,9$  кДж/моль.



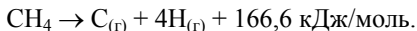
Из этих трех уравнений путем алгебраических преобразований надо получить уравнение



Для этого сложим первое и удвоенное второе уравнения и их энтальпии и вычтем из этой суммы третье уравнение и его тепловой эффект (энтальпию):



В левой части все сокращается, переносим влево со знаком «+»  $\text{CH}_4$ , получим



Мы получили значение энергии четырех связей  $\text{CH}$ .

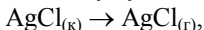
Энергия одной связи  $\text{CH}$ :

$$1662,6 : 4 = 415,65 \text{ кДж/моль.}$$

Закон Гесса и его следствия применимы не только к химическим процессам, но и к фазовым переходам (плавление, испарение, возгонка и т. д.), модификационным превращениям ( $\text{P}_{\text{белый}} \rightarrow \text{P}_{\text{красный}}$ ).

Например, фазовый переход:

**Пример 2.** Рассчитать теплоту сублимации  $\text{AgCl}$ :



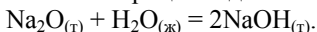
$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{298}(\text{AgCl}_{(\text{г})}) - \Delta H^\circ_{298}(\text{AgCl}_{(\text{к})}) = \\ = -92,5 \text{ кДж} - (-127,1) \text{ кДж} = 219,6 \text{ кДж.}$$

Аналогично энтальпии, изменение энергии Гиббса, в соответствии с законом сохранения энергии, можно вычислить формуле

$$\Delta G^\circ = \Sigma \Delta G_{\text{обр. пр.}} - \Sigma \Delta G_{\text{об. иск. в-в.}}$$

При этом суммирование производится с учетом количества участвующих в реакции веществ, в соответствии с ее уравнением.

**Пример 3.** Вычислить  $\Delta G$  реакции взаимодействия оксида натрия с водой. Может ли этот процесс идти самопроизвольно?



$$\Delta G = 2\Delta G_{\text{NaOH}} - \Delta G_{\text{HON}} - \Delta G_{\text{Na}_2\text{O}}, \quad (1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad T = 298\text{K}. \quad (2)$$

$$\Delta H^{\circ}_{298}(\text{NaOH}_{(\text{т})}) = -426,62 \text{ кДж/моль}, \quad S^{\circ}_{298}(\text{NaOH}_{(\text{т})}) = 64,2 \text{ кДж/моль} \cdot \text{K}.$$

$$\Delta H^{\circ}_{298}(\text{Na}_2\text{O}_{(\text{т})}) = -430,6 \text{ кДж/моль}, \quad S^{\circ}_{298}(\text{Na}_2\text{O}_{(\text{т})}) = 71,7 \text{ кДж/моль} \cdot \text{K}.$$

$$\Delta H^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285,84 \text{ кДж/моль}, \quad S^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = 70,0 \text{ кДж/моль} \cdot \text{K}.$$

$$\Delta G^{\circ}(\text{NaOH}_{(\text{т})}) = -426,62 \text{ кДж/моль} - 298\text{K} \cdot 0,0642 \text{ кДж/моль} \cdot \text{K} = -445,75 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta G^{\circ}(\text{Na}_2\text{O}_{(\text{т})}) = -430,6 \text{ кДж/моль} - 298\text{K} \cdot 0,0717 \text{ кДж/моль} \cdot \text{K} = -451,97 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta G(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285,84 \text{ кДж/моль} - 298\text{K} \cdot 0,07 \text{ кДж/моль} \cdot \text{K} = -306,7 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta G^{\circ} = 2 \cdot (-445,75) \text{ кДж} - (-451,97 - 306,7) \text{ кДж} = -132,83 \text{ кДж}.$$

Реакция пойдет самопроизвольно, так как  $\Delta G < 0$ .

Рассчитать  $\Delta G$  можно другим способом исходя из формулы (2), первоначально вычислив  $\Delta H$  реакции и  $\Delta S$  реакции:

$$\Delta H = 2\Delta H^{\circ}_{298}(\text{NaOH}_{(\text{т})}) - \Delta H^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \Delta H^{\circ}_{298}(\text{Na}_2\text{O}_{(\text{т})}) = -136,8 \text{ кДж},$$

$$\Delta S = 2\Delta S^{\circ}_{298}(\text{NaOH}_{(\text{т})}) - \Delta S^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \Delta S^{\circ}_{298}(\text{Na}_2\text{O}_{(\text{т})}) = -0,0133 \text{ кДж/К},$$

$$\Delta G^{\circ} = -136,8 \text{ кДж} - 298\text{K}(-0,0133) \text{ кДж/К} = -132,83 \text{ кДж}.$$

### Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте  $\Delta H^{\circ}_{298}$  химической реакции  $\text{Na}_2\text{O}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow 2\text{NaOH}_{(\text{т})}$ , если значения стандартных теплот образования  $\text{Na}_2\text{O}_{(\text{т})}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  и  $\text{NaOH}_{(\text{т})}$  при 298 К соответственно равны  $-416$ ,  $-286$  и  $-427,8$  кДж/моль. Укажите тип реакции (экзо- или эндотермическая).

2. Определите тип реакции  $4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})}$  и количество теплоты для образования 5,6 л  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ .  $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{HCl}_{(\text{г})}) = -92,4$  кДж/моль,  $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) = -241,98$  кДж/моль.

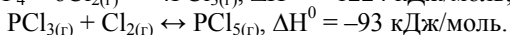
3. Определите стандартную энтальпию образования  $\text{PH}_3$  исходя из уравнения:  $2\text{PH}_3 + 4\text{O}_2 = \text{P}_2\text{O}_{5(\text{кр})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ ;  $\Delta H^{\circ} = -2360$  кДж.

4. Вычислите стандартную энтальпию хемосинтеза, протекающего в автотрофных бактериях *Thiobacillus thioparus*:



К какому типу относится эта реакция?  $\Delta_f H^{\circ}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = -2602$  кДж/моль,  $\Delta_f H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = -286$  кДж/моль,  $\Delta_f H^{\circ}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = -1384$  кДж/моль,  $\Delta_f H^{\circ}(\text{H}_2\text{SO}_4) = -907$  кДж/моль.

5. Вычислите стандартную энтальпию образования хлорида фосфора (V) по следующим значениям энтальпий реакций:

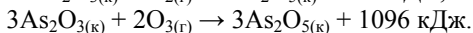


6. Вычислите стандартную энергию Гиббса реакции денатурации трипсина при 50°C;  $\Delta H^0 = 283 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta S^0 = 288 \text{ Дж/(К·моль)}$ .

7. Вычислите стандартную энергию Гиббса реакции тепловой денатурации химотрипсиногена при pH = 2 и 50°C, для которого  $\Delta H^0 = 417 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta S^0 = 1,32 \text{ Дж/(К·моль)}$ .

8. Вычислите при 298,15 К изменение энтропии и объясните знак и величину  $\Delta S^0$  в реакции:  $4\text{NH}_{3(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 4\text{NO}_{(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ .  $S^0(\text{NH}_{3(\text{г})}) = 192,66 \text{ Дж/(К·моль)}$ ;  $S^0(\text{NO}_{(\text{г})}) = 210,64 \text{ Дж/(К·моль)}$ ;  $S^0(5\text{O}_{2(\text{г})}) = 205,04 \text{ Дж/(К·моль)}$ ;  $S^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = 69,95 \text{ Дж/(К·моль)}$ .

9. Вычислите стандартную энтальпию образования озона, используя тепловые эффекты реакций, измеренные при стандартных состояниях их участников:



## 3.5. Занятие 5

### Общие свойства растворов

#### План занятия

1. Способы выражения концентрации растворов.
2. Решение задач.
3. Разбор теоретических вопросов:
  - классификация дисперсных систем. Истинные растворы;
  - растворение как физико-химический процесс. Теплота растворения. Химическая теория растворов Менделеева. Сольваты. Физическая теория растворов Вант-Гоффа;
  - общие свойства растворов. Явления осмоса. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа;
  - понижение давления пара растворов. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов. Законы Рауля.

**Краткий теоретический материал изложен на стр. 21–22 и 30–32.**

## Примеры решения задач

### Задачи на массовую долю растворенного вещества

**1. Задачи на разбавление.** При решении данных задач необходимо понять, что при добавлении к раствору воды массовая доля раствора меняется, так как меняется масса раствора, масса же растворенного вещества остается той же, что и была в исходном растворе.

**Задача:** К раствору массой 200 г с массовой долей соли 15% добавили 100 мл воды. Найти массовую долю соли во вновь полученном растворе.

Дано:

$$\omega_{\text{исх.}}(\text{р-ра}) = 15\%$$

$$m_{\text{исх.}}(\text{р-ра}) = 200 \text{ г}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ мл}$$

$$\omega_2 = ?$$

**Решение:**

$$m_{\text{соли}} = \frac{m_{\text{исх.}}(\text{р-ра}) \cdot \omega_{\text{исх.}}}{100}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = V \cdot \rho$$

$$m_2(\text{р-ра}) = m_{\text{исх.}}(\text{р-ра}) + M(\text{H}_2\text{O})$$

$$\omega_2 = \frac{m_{\text{соли}}}{m_2 \text{ р-ра}} \cdot 100\%$$

$$m_{\text{соли}} = \frac{200 \text{ г} \cdot 15\%}{100\%} = 30 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ г}$$

$$m_2(\text{р-ра}) = 200 \text{ г} + 100 \text{ г} = 300 \text{ г}$$

$$\omega_2 = \frac{30 \text{ г}}{300 \text{ г}} \cdot 100\% = 10\%.$$

**2. Задачи на приготовление раствора с меньшей массовой долей из раствора с большей массовой долей.** Эти задачи лучше всего решать, начиная с того раствора, который надо приготовить:

а) найти, какая масса чистого вещества необходима для приготовления заданного раствора;

б) найти, в какой массе исходного раствора содержится нужная масса чистого вещества;

в) перейти, если нужно, от массы к объему.

**Задача:** Какой объем 96%-ного раствора серной кислоты ( $\rho = 1,84 \text{ г/мл}$ ) потребуется для приготовления 200 г 25%-ного раствора серной кислоты?

Дано:

$$\omega_{\text{исх.}} = 96\% (\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$\rho_{\text{исх.}} = 1,84 \text{ г/мл}$$

$$m_2(\text{р-ра}) = 200 \text{ г}$$

$$\omega_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 25\%$$

$$V_{\text{исх. р-ра}} = ?$$

**Решение:**

$$\text{а) } m_{\text{в-ва}} = \frac{m_2 \text{ р-ра} \cdot \omega_2}{100\%} \quad m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{200 \text{ г} \cdot 25\%}{100\%} = 50 \text{ г};$$

$$\text{б) } m_{\text{исх. р-ра}} = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 100\%}{\omega_{\text{исх.}}} \quad m_{\text{исх. р-ра}} = \frac{50 \text{ г} \cdot 100\%}{96\%} \approx 52,08 \text{ г};$$

$$\text{в) } V_{\text{исх. р-ра}} = \frac{m_{\text{исх. р-ра}}}{\rho} \quad V_{\text{исх. р-ра}} = \frac{52,08 \text{ г}}{1,84 \text{ г/мл}} \approx 28,3 \text{ мл}.$$

**3. Задачи на приготовление раствора с большей массовой долей из раствора с меньшей массовой долей.** При решении этих задач необходимо уяснить, что большая массовая доля получается при добавлении твердого вещества или раствора с большей массовой долей. Таким образом, меняются и масса раствора, и масса вещества. Такие задачи лучше решать алгебраическим способом.

**Задача:** Какую массу NaCl надо добавить к 300 г 10%-ного раствора, чтобы получить 20%-ный раствор этой соли?

Дано:

$$m_{\text{исх. (р-ра)}} = 300 \text{ г}$$

$$\omega_{\text{исх. (NaCl)}} = 10\%$$

$$\omega_2 (\text{NaCl}) = 20\%$$

$$m(\text{NaCl}) = ?$$

**Решение (способ 1):**

Обозначим искомую массу NaCl через  $x$ :

$$m(\text{NaCl}) = x.$$

Найдем массу NaCl в исходном растворе:

$$m_{\text{исх.}} (\text{NaCl}) = \frac{300 \text{ г} \cdot 10\%}{100\%} = 30 \text{ г}.$$

Выразим  $\omega(\text{NaCl})$  в новом растворе:

$$m_2(\text{NaCl}) = 30 \text{ г} + x.$$

$$m_2(\text{р-ра}) = 300 \text{ г} + x, \text{ то есть } m_2(\text{р-ра}) = m_{\text{исх.}}(\text{р-ра}) + x.$$

Используя формулу

$$\omega_2 = \frac{m_2(\text{NaCl})}{m_2(\text{р-ра})},$$

составляем уравнение

$$0,2 = \frac{30 + x}{300 + x}, \quad 0,2 \cdot (300 + x) = 30 + x,$$

$$60 + 0,2x = 30 + x, \quad 30 = 0,8x, \quad x = 37,5, \quad m(\text{NaCl}) = 37,5 \text{ г}.$$

**Решение (способ 2):** 20%-ный раствор — это 20 г NaCl на 80 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Найдем массу  $\text{H}_2\text{O}$  в исходном растворе:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{исх.}}(\text{р-ра}) - m(\text{NaCl}) = 300 \text{ г} - 30 \text{ г} = 270 \text{ г}.$$

$$20 \text{ г NaCl} - 80 \text{ г H}_2\text{O}$$

$$x \text{ г NaCl} - 270 \text{ г H}_2\text{O},$$

$$x = \frac{20 \cdot 270}{80} = 67,5 \text{ г (NaCl)},$$

$$m(\text{NaCl}) = 67,5 \text{ г} - 30 \text{ г} = 37,5 \text{ г}.$$

**Правило креста** используется при смешивании двух растворов с разными массовыми долями вещества:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\omega_{\text{ср.}} - \omega_2}{\omega_1 - \omega_{\text{ср.}}}, \text{ где } \omega_{\text{ср.}} \text{ — массовая доля вещества в растворе,}$$

получающемся после смешивания растворов с массовыми долями вещества  $\omega_1$  и  $\omega_2$ .

Для получения этой пропорции подписывают друг под другом величины массовых долей исходных растворов. Затем рисуют крест, исходящий из этих величин. В середине креста пишут величину массовой доли, которая получится после смешивания растворов. На оставшихся концах креста пишут величину, равную разности  $\omega_{\text{ср.}} - \omega_i$ . Полученные величины дают соотношение масс исходных растворов.

**Задача:** Какую массу 40%-ного раствора соли надо добавить к 10%-ному раствору массой 20 г, чтобы получить 30%-ный раствор?

Дано:

$$\omega_1 = 40\%$$

$$\omega_2 = 10\%$$

$$m_2 = 20 \text{ г}$$

$$\omega_{\text{ср.}} = 30\%$$

$$m_1 = ?$$

**Решение:**

$$\begin{array}{ccc} 10\% & \leftarrow 10 & (40-30) \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & 30\% & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ 40\% & \leftarrow 20 & (30-10) \end{array}$$

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{10}{20} = \frac{1}{2}, \text{ таким образом, } m_1 = 2m_2, m_1 = 20 \text{ г} \cdot 2 = 40 \text{ г}.$$

### 3.6. Занятие 6

#### Свойства растворов электролитов. Гидролиз солей

##### План занятия

1. Теория электролитической диссоциации.
2. Понятие о pH раствора.
3. Понятие гидролиза.
4. Типы солей, подвергающихся гидролизу. Уравнения гидролиза.
5. Количественная характеристика гидролиза.
6. Роль гидролиза в биологических процессах.

**Краткий теоретический материал изложен на стр. 28–33.**

### 3.7. Занятие 7

#### Окислительно-восстановительные реакции

##### План занятия

1. Понятие окислительно-восстановительных реакций.
2. Изменение окислительно-восстановительной способности.
3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.
4. Роль окислительно-восстановительных реакций в биологических процессах.

**Краткий теоретический материал изложен на стр. 41–42.**

##### Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

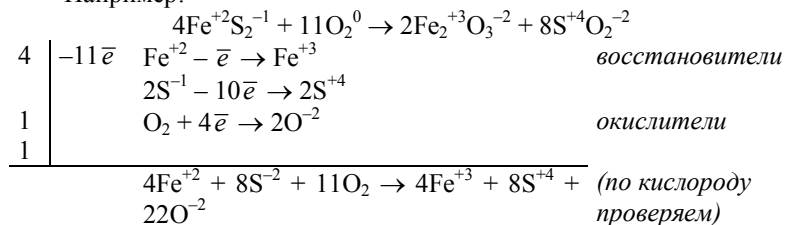
Применяют два метода составления уравнений окислительно-восстановительных реакций: метод *электронного баланса* и *ионно-электронный* метод. Оба базируются на том, что число отданных электронов всегда равно числу принятых.

###### *Метод электронного баланса*

Метод электронного баланса используется для составления уравнений неионных окислительно-восстановительных реакций:

1. Находят элементы, изменившие степень окисления, и выделяют их, указывая начальную и конечную степень окисления.
2. Составляют электронные схемы окисления и восстановления.
3. Уравнивают число отданных и принятых электронов путем нахождения их наименьшего общего кратного.

Например:



###### *Ионно-электронный метод*

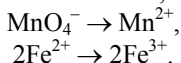
(метод полуреакций)

Данный метод применяется для ионных окислительно-восстановительных реакций.

###### *Кислая среда*



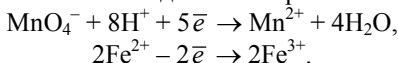
1. Определяем ионы или молекулы, в состав которых входит элемент, изменивший степень окисления, и выписываем их:



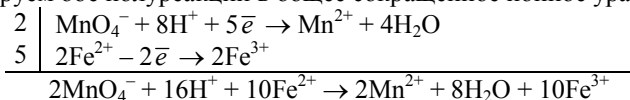
2. Уравниваем число атомов в левой и правой частях. Если реакция идет в кислой среде и у окислителя есть избыток кислорода, его связываем ионами  $\text{H}^+$ , которых берем в 2 раза больше избыточного кислорода, в другой части получаем  $\text{H}_2\text{O}$ :



3. Подсчитываем число отданных и принятых электронов:



4. Уравниваем число отданных и принятых электронов и суммируем обе полуреакции в общее сокращенное ионное уравнение:

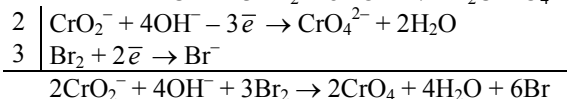
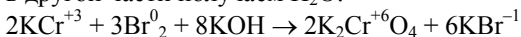


5. Переносим коэффициенты в молекулярное уравнение.

### ***Щелочная среда***

Алгоритм тот же. Но для уравнивания используют  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

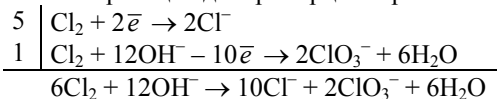
Если реакция идет в щелочной среде и у восстановителя недостает электрона, рядом пишем  $\text{OH}^-$  (в 2 раза больше недостающего кислорода), в другой части получаем  $\text{H}_2\text{O}$ .



Еще одна реакция:



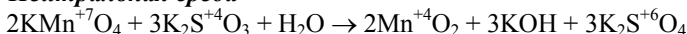
Это реакция диспропорционирования:

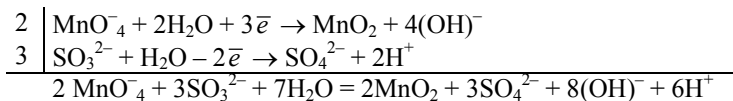


Сокращаем коэффициенты:



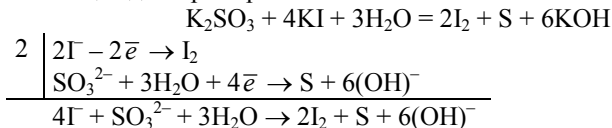
### ***Нейтральная среда***





Если реакция идет в нейтральной среде, слева для уравнивания берем только  $\text{H}_2\text{O}$ . Число молекул  $\text{H}_2\text{O}$  равно разности числа атомов O в левой и правой частях. В правой части полуреакции получаем  $\text{H}^+$  при избытке в ней кислорода и  $\text{OH}^-$  — при недостатке.

Еще один пример:



## Роль окислительно-восстановительных реакций в биологических процессах

Окислительно-восстановительные реакции необходимы и для синтеза множества жизненно важных кислородсодержащих органических биомолекул. Отдельные стадии биологического окисления обратимы, что обеспечивает поддержание окислительно-восстановительного гомеостаза в организме. Окисление углеводов до спиртов осуществляется в организме ферментативным путем и является первой стадией выведения чужеродных органических веществ, в том числе и углеводов, из организма. Окисление глицерина является также обратимым биохимическим превращением, связывающим между собой липиды и углеводы.

В целом в живых организмах самые различные органические вещества (углеводы, спирты, альдегиды) обычно претерпевают ферментативное окисление до соответствующих карбоновых кислот:



Иногда окислительно-восстановительные реакции имеют нежелательные последствия, например окисление метанола под действием ферментов в формальдегид и муравьиную кислоту, ферментативное окисление этилового спирта в ацетальдегид.

Важной положительной стороной окислительно-восстановительных реакций является то, что за счет них организм получает 99% энергии. Так, окисление липидов сопровождается выделением 39 кДж энергии на 1 г жира, что более чем в 2 раза превышает тепловой эффект окисления углеводов или белков. Кроме того, при окислении 1 г жира образуется до 1,4 г воды, что является существенным вкладом в поддержание общего водно-электролитного баланса в организме.

С помощью окислительно-восстановительных реакций в организме распадаются токсичные вещества, как образующиеся в ходе метаболизма, так и попавшие в него извне.

Действие на организм многих токсичных веществ (озон, нитраты, оксиды азота и т. д.) объясняется их сильными окислительными свойствами. Такие вещества необратимо разрушают ферменты.

### **3.8. Занятие 8**

#### **Общие свойства неметаллов.**

#### **Их биологическая роль**

#### **План занятия**

1. Положение в Периодической таблице, строение атомов неметаллов.
2. Строение простых веществ. Физические свойства неметаллов.
3. Химические свойства неметаллов.

**Краткий теоретический материал изложен на стр. 45–48.**

#### **Биологическая роль неметаллов [7]**

Неметаллы-органогены (O, C, H, N, P, S), а также галогены образуют главные биогеохимические циклы природы. Простые неорганические соединения этих неметаллов ( $H_2O$ , CO,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_3PO_4$  и др.) являются продуктами жизнедеятельности человека и животных. Фрагментами этих циклов являются превращения одних соединений органогенов в другие с участием различных видов бактерий.

Для многочисленных живых организмов важную часть метаболизма (обмена веществ) составляет дыхательный цикл, который приводит к быстрому образованию многих веществ. Так, в выдыхаемом воздухе, кроме  $CO_2$ , в небольших количествах содержатся углеводы, спирты, аммиак, муравьиная и уксусная кислоты и т. д.

Углерод по своему содержанию в организме (21%) и значению для живых организмов — один из важнейших органогенов. Простейшие соединения углерода, например свободный углерод в виде сажи и его оксид CO, токсичны для человека. Мельчайшая пыль угля вызывает изменение структуры легких, а значит, нарушает их функции. Крайне токсичен оксид CO, отравляющее действие которого вызвано тем, что CO связывается с гемоглобином крови и вызывает удушье.

Азот присутствует в живых организмах в виде разнообразных органических соединений: аминокислот, пептидов, пуриновых оснований и др. Фосфор играет исключительно важную роль в обмене ве-

ществ. Более 86% фосфора входит в состав твердых тканей животных. Это ортофосфат кальция  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , гидроксиапатит  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ , а также фторапатит. В форме фосфата фосфор является необходимым компонентом АТФ. Фосфор входит в состав белков, нуклеиновых кислот, нуклеотидов и других биологически активных соединений. Гидролиз АТФ сообщает организму необходимый для жизнедеятельности запас энергии. Углеводы и жирные кислоты могут быть использованы организмом в качестве источника энергии только при предварительном фосфорилировании, т. е. присоединении групп  $\text{H}_x\text{PO}_4$ .

Сера входит в состав сульфгидрильных групп  $\text{SH}$ – белков, а также присутствует в виде сульфатов и сероводорода в желудочно-кишечном тракте. При этом группы  $\text{SH}$ – переходят в группы  $-\text{S}-\text{S}-\text{H}$ . Эти группы играют большую роль при самозащите организмов от радиации: они первыми вступают в реакции со свободными радикалами  $\text{H}\cdot$  и  $\text{OH}\cdot$  и защищают нуклеиновые кислоты. В организме группы  $\text{SH}$ – под действием окислительных ферментов переходят в группы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_8$ . Из этих процессов окисления сульфгидрильных групп наиболее важно образование эндогенной серной кислоты, которая обезвреживает ядовитые фенол, крезол и индол, вырабатываемые в кишечнике из аминокислот. Серная кислота также связывает ксенобиотики (чужеродные белки) за счет образования конъюгатов — эфиров серной кислоты.

### **3.9. Занятие 9**

#### **Общие свойства металлов. Их биологическая роль**

##### **План занятия**

##### **I. Металлы главных подгрупп**

1. Положение в Периодической таблице, строение атомов металлов.
2. Физические свойства металлов.
3. Химические свойства металлов.

##### **II. Металлы побочных подгрупп**

1. Положение в Периодической таблице, строение атома.
2. Физические свойства.
3. Химические свойства.

**Краткий теоретический материал изложен на стр. 56–59 и 63–71.**

## Биологическая роль металлов [8]

Ионы металлов находятся в организмах в виде комплексных (координационных) соединений. К биогенным металлам относят следующие 10: *s*-элементы Na, K, Mg, Ca; *3d*-элементы Mn, Fe, Co, Cu, Zn и лишь один *4d*-элемент — Mo. Установлено, что многие другие металлы, кроме 10 упомянутых, также проявляют биогенные свойства, но их роль пока до конца не выяснена. Так как биогенные металлы обладают различными свойствами, отвечающими их положению в Периодической таблице, то и биологические функции их различны. Биосфера представляет собой среду с подвижным равновесием как на макро-, так и на микроуровне. Для элементов в биосфере характерно распределение во внутри- или внеклеточном пространстве. Внеклеточными элементами являются Na, Ca, Cu, Mo, Si, Al, а внутриклеточными — K, Mg, Fe, Co, Zn, Ni, Mn.

Ионы щелочных металлов, менее всего способные к образованию координационных связей, участвуют в создании электролитной среды организма, определяют процессы всасывания веществ из-за различий в осмотическом давлении в органах и тканях. Ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , образующие плохо растворимые соединения, служат основой «несущих» систем организма: скелета, хрящей. Легко гидролизующиеся металлы (Mg, Zn) участвуют в реакциях ферментативного гидролиза; металлы, проявляющие переменную валентность и переменное координационное число (Cu, Fe, Mo), регулируют многие окислительно-восстановительные процессы.

Тяжелые металлы (Pb, Cu, Zn, As, Hg, Cd, Cr и др.) в микроколичествах необходимы организму и в основном находятся в активных центрах коферментов. При превышении допустимых концентраций они нарушают многие процессы в организме, начиная с клеточных мембран, так как многовалентные ионы металлов могут связываться со специфическими участками фосфолипидных полярных частей. В результате этого взаимодействия происходит расширение или сжатие поверхности мембраны и, следовательно, изменение ее обычных свойств. Особенно опасны металлорганические соединения, так как они гораздо лучше проходят барьеры внутри организма. Некоторые металлы, например свинец, стронций, иттрий и кадмий, замещают в организме кальций, а это приводит к хрупкости костей.

# Контрольно-измерительные материалы

## Вопросы коллоквиумов

### План коллоквиума № 1

#### Вопросы по теме «Основы атомно-молекулярного учения»

1. Закон сохранения массы веществ.
2. Закон постоянства состава.
3. Дайте определение понятий: «элемент», «атом», «молекула», «простое и сложное вещество», «относительные атомная и молекулярная массы», «абсолютные массы атомов и молекул».
4. Дайте определение понятия «моль».
5. Какие величины называют молярной массой и молярным объемом?
6. Какие параметры определяют физическое состояние газа и какие условия состояния газа называют нормальными?
7. Закон Авогадро. Что называется постоянной Авогадро? Как используют ее для определения масс атомов и молекул?
8. Как из уравнения состояния газа получить уравнение Менделеева — Клапейрона?
9. Какая величина называется универсальной газовой постоянной и в каких единицах она может быть выражена?
10. Что называется парциальным давлением газа? Закон парциальных давлений.
11. Что называется абсолютной и относительной плотностью газа?
12. Какова зависимость между молекулярной массой газа и его плотностью по водороду, воздуху?
13. Дайте определение понятий: эквивалент, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента, молярный объем эквивалента. Закон эквивалентов.
14. Методы определения атомных и молекулярных масс.
15. Как вычислить эквивалент и молярную массу эквивалента сложного вещества (оксида, кислоты, основания, соли)?
16. Как вычислить эквивалент вещества в окислительно-восстановительной реакции?

### План коллоквиума № 2

#### Вопросы по теме «Строение атома»

1. История развития представлений о строении атома (первые модели атома).
2. Строение атома водорода по Бору. Постулаты Бора.
3. Волновые свойства материальных частиц. Волны де Бройля.

4. Двойственная природа света — двойственная природа электрона. Принцип неопределенности.
5. Квантовая механика и уравнение Шредингера.
6. Квантово-механическое объяснение строения атома водорода. Характеристика состояния электрона в атоме. Квантовые числа ( $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ ).
7. Электронные структуры атомов. Принцип Паули. Правило Хунда.
8. Последовательность энергетических состояний электрона атома.
9. Периодическая система Д. И. Менделеева и строение атомов элементов; заполнение электронных слоев согласно энергетическому состоянию электрона.
10. Энергетические характеристики атомов — энергия ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность. Закономерности изменения их величин в периодах и группах Периодической системы Д. И. Менделеева.
11. Строение ядра. Радиоактивность. Ядерные реакции.

### **Вопросы по теме «Химическая связь»**

1. Природа ковалентной связи.
2. Основные характеристики химической связи — длина, направленность, прочность.
3. Метод локализованных пар или валентных связей (ВС):
  - а) насыщенность и направленность ковалентной связи;
  - б) ординарные и кратные связи;  $\sigma$ -,  $\delta$ -,  $\pi$ -связь;
  - в) гибридизация электронных облаков и геометрия молекул;
  - г) ионная связь. Основные свойства, характеризующие связь (ненасыщенность, ненаправленность);
  - д) донорно-акцепторная связь;
  - е) водородная связь;
  - ж) металлическая связь.

### **План коллоквиума № 3**

#### **Вопросы по теме «Скорость химических реакций. Химическое равновесие»**

1. Что называется скоростью химических реакций? Как изменяются скорости химических реакций? Приведите примеры реакций, протекающих с различными скоростями.
2. Почему скорость химических реакций с течением времени уменьшается? Изобразите графически изменение скорости химических реакций во времени.

3. От каких факторов зависит скорость химических реакций?
4. Сформулируйте закон действия масс. Запишите его выражение для реакции  $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ . Изобразите графически зависимость скорости реакции от концентрации.
5. Каков физический смысл константы скорости химической реакции? От каких факторов зависит величина константы скорости?
6. От чего зависит скорость гетерогенного химического процесса, почему?
7. Как влияет изменение температуры на скорость химических реакций? Правило Вант-Гоффа.
8. Какие реакции называются обратимыми? Приведите примеры.
9. Какое состояние для обратимых процессов называется равновесным? Критерий состояния химического равновесия.
10. Количественная характеристика состояния равновесия. Физический смысл константы равновесия. Способы ее выражения.
11. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье.

### **Вопросы по теме «Химическая термодинамика»**

1. Внутренняя энергия.
2. Энтальпия. Тепловой эффект реакции.
3. Энтропия.
4. Закон Гесса.
5. Энергия Гиббса.

### **План коллоквиума № 4**

#### **Вопросы по темам «Растворы» и «Гидролиз солей»**

1. Физико-химическая теория растворов.
2. Численное выражение состава растворов. Виды концентрации.
3. Свойства разбавленных растворов неэлектролитов. Законы Рауля. Осмос. Осмотическое давление.
4. Свойства растворов электролитов. Теория сильных электролитов.
5. Реакции ионного обмена.
6. Ионное произведение воды. Водородный показатель.
7. Произведение растворимости.
8. Гидролиз солей.
9. Количественная характеристика процесса гидролиза.

#### **Вопросы по теме «Окислительно-восстановительные реакции»**

1. Понятия «окислитель и восстановитель», «окисление и восстановление».

2. Изменение окислительно-восстановительной способности в зависимости от строения атома.
3. Определение окислительно-восстановительных реакций.
4. Направление окислительно-восстановительных реакций.
5. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций ионно-электронным методом в кислой, щелочной и нейтральной средах.

### **План коллоквиума № 5**

#### **Вопросы по темам «Свойства неметаллов» и «Свойства металлов»**

1. Положение неметаллов в Периодической таблице химических элементов. Строение атомов.
2. Строение простых веществ. Физические свойства неметаллов.
3. Общие химические свойства неметаллов: отношение к простым веществам; отношение к воде; отношение к кислотам и щелочам.
4. Водород: строение молекулы; физические свойства, нахождение в природе; химические свойства; получение.
5. Вода. Физические и химические свойства.
6. Перекись водорода. Физические и химические свойства.
7. Галогены. Положение в Периодической таблице химических элементов. Строение атомов. Строение молекул. Физические свойства, нахождение в природе. Химические свойства. Получение. Важнейшие кислородсодержащие соединения. Состав. Свойства.
8. Кислород. Положение в Периодической таблице химических элементов. Строение атома. Строение молекулы. Физические свойства, нахождение в природе. Химические свойства. Получение.
9. Сера. Положение в Периодической таблице химических элементов. Строение атома. Строение молекул. Физические свойства, нахождение в природе. Химические свойства. Получение. Сероводород. Получение. Свойства. Кислородсодержащие кислоты. Получение. Свойства.
10. Расположение металлов в Периодической таблице. Классификация металлов. Металлическое состояние. Ионизационные потенциалы металлов. Способы получения. Физические свойства металлов. Химические свойства металлов.
11. Методы получения металлов высокой степени чистоты (термическая диссоциация галогенидов, зонная плавка, вытягивание монокристалла).

12. Свойства s-металлов.
13. Свойства p-металлов.
14. Свойства элементов побочных подгрупп:
  - а) металлы I–III побочных подгрупп;
  - б) металлы IV–VII групп побочных подгрупп;
  - в) металлы VIII группы побочной подгруппы.

## Вопросы к экзамену

1. История развития представлений о строении атома (первые модели атома, модель Томсона, модель Резерфорда).
2. Строение атома водорода по Бору. Постулаты Бора.
3. Объяснение линейчатого спектра атома водорода. Теоретический расчет спектра атома водорода.
4. Развитие теории Бора Зоммерфельдом.
5. Основные недостатки теории Бора — Зоммерфельда.
6. Волновые свойства материальных частиц. Волны де Бройля.
7. Двойственная природа света — двойственная природа электрона. Принцип неопределенности.
8. Квантовая механика и уравнение Шредингера.
9. Квантово-механическое объяснение строения атома водорода. Характеристика состояния электрона в атоме. Квантовые числа ( $n$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $m_s$ ).
10. Электронные структуры атомов. Принцип Паули. Правило Хунда.
11. Последовательность энергетических состояний электрона атома.
12. Периодическая система Д. И. Менделеева и строение атомов элементов; заполнение электронных слоев согласно энергетическому состоянию электрона.
13. Энергетические характеристики атомов — энергия ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность. Закономерности изменения их величин в периодах и группах Периодической таблицы Д. И. Менделеева.
14. Природа ковалентной связи.
15. Основные характеристики химической связи — длина, направленность, прочность.
16. Метод валентных связей (ВС):
  - а) насыщенность и направленность ковалентной связи;
  - б) ординарные и кратные связи;
  - в)  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -связь.
17. Полярность ковалентной связи (дипольный момент).

18. Гибридизация электронных облаков и геометрия молекул. Условия устойчивости гибридизации.
19. Ионная связь. Основные свойства, характеризующие связь (ненасыщенность, ненаправленность). Энергия кристаллической решетки.
20. Донорно-акцепторная связь.
21. Водородная связь.
22. Металлическое состояние веществ.
23. Химические эквиваленты и методы их определения. Закон эквивалентов. Нестехиометрические соединения.
24. Атомно-молекулярное учение. Атом. Молекула. Химический элемент. Моль. Относительная атомная, молекулярная и молярная массы, способы их определения.
25. Газовые законы. Парциальное давление газов.
26. Скорость химических реакций.
27. Химическое равновесие.
28. Основы химической термодинамики. Внутренняя энергия. Энтальпия. Энтропия. Энергия Гиббса. Законы Гесса.
29. Классификация дисперсных систем. Истинные растворы.
30. Растворение как физико-химический процесс. Теплота растворения. Химическая теория растворов Менделеева. Сольваты. Физическая теория растворов Вант-Гоффа.
31. Общие свойства растворов. Явления осмоса. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа.
32. Понижение давления пара растворов. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов. Законы Рауля.
33. Электролиты и неэлектролиты. Отклонение растворов электролитов от законов Рауля и Вант-Гоффа.
34. Теория электролитической диссоциации. Характер ионов, образующихся в растворах различных электролитов. Сольваты ионов (Каблуков).
35. Кислоты, основания и соли с точки зрения электролитической диссоциации.
36. Сильные и слабые электролиты. Последовательная диссоциация. Закон разведения. Константа диссоциации слабых электролитов.
37. Понятие о современной теории сильных электролитов. Активности ионов и электролитов. Ионная сила раствора.
38. Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды.

39. Концентрация водородных ионов и водородный показатель. Понятие об индикаторах.

40. Обменные реакции между ионами. Сокращенные ионные уравнения реакций.

41. Произведение растворимости.

42. Гидролиз. Константа и степень гидролиза.

43. Окислительно-восстановительные реакции. Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции.

44. Общие свойства неметаллов.

45. Водород. Получение. Свойства.

46. Галогены. Получение. Свойства.

47. Кислородсодержащие соединения галогенов.

48. Кислород. Получение. Свойства.

49. Сера. Получение. Свойства.

50. Сероводород. Получение. Свойства.

51. Аммиак. Получение. Свойства.

52. Фосфор. Строение атома. Свойства.

53. Углерод. Строение атома. Свойства.

54. Кремний. Строение атома. Свойства.

55. Бор. Строение атома. Свойства. Борные кислоты.

56. Вода. Физические и химические свойства.

57. Пероксид водорода. Получение. Свойства.

58. Расположение металлов в Периодической таблице. Классификация металлов. Металлическое состояние. Ионизационные потенциалы металлов.

59. Положение металлов в Периодической таблице. Строение их атомов. Общие физические и химические свойства металлов.

60. Свойства *s*-металлов.

61. Свойства *p*-металлов. Алюминий.

62. Свойства *p*-металлов. Олово. Свинец.

63. Свойства элементов подгруппы титана.

64. Свойства элементов подгруппы ванадия.

65. Свойства элементов подгруппы хрома.

66. Свойства элементов подгруппы марганца.

67. Свойства элементов подгруппы железа.

## **Тестовые задания для текущей проверки**

### **Проверка умения решать задачи:**

1. Смешали 100 мл 30%-ного раствора хлорной кислоты ( $\rho = 1,11$  г/мл) и 300 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия

( $\rho = 1,10$  г/мл). Какой объем воды следует добавить к полученной смеси, чтобы массовая доля перхлората натрия в ней составила бы 8%?

Выберите правильный ответ: а) 65,3 мл; б) 34,6 мл; в) 76,8 мл.

2. К раствору гидроксида натрия массой 1200 г прибавили 490 г 40%-ного раствора серной кислоты. Для нейтрализации получившегося раствора потребовалось 143 г кристаллической соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Рассчитайте массовую долю гидроксида натрия в исходном растворе.

Выберите правильный ответ: а) 20,5%; б) 10,0%; в) 30,0%.

3. Карбид кальция массой 6,4 г растворили в 87 мл бромоводородной кислоты ( $\rho = 1,12$  г/мл) с массовой долей 20%. Какова массовая доля бромоводорода в образовавшемся растворе?

Выберите правильный ответ: а) 3,2%; б) 5,4%; в) 4,7%.

4. Оксид меди (II) массой 16 г обработали 40 мл 5,0%-ного раствора серной кислоты ( $\rho = 1,03$  г/см<sup>3</sup>). Полученный раствор отфильтровали, фильтрат упарили. Определите массу полученного кристаллогидрата.

Выберите правильный ответ: а) 4,78 г; б) 5,25 г; в) 10,45 г.

5. В 120 мл раствора азотной кислоты с массовой долей 7% (плотностью 1,03 г/мл) внесли 12,8 г карбида кальция. Какой объем 20%-ной соляной кислоты (плотностью 1,10 г/мл) следует добавить к полученной смеси для ее полной нейтрализации?

Выберите правильный ответ: а) 43,1 мл; б) 54,6 мл; в) 34,8 мл.

6. При взаимодействии в сернокислой среде 17,4 г диоксида марганца с 58 г бромида калия при 77%-ном выходе выделился бром. Какой объем (н. у.) пропена может провзаимодействовать с полученным количеством брома? Выберите правильный ответ: а) 3,45 л; б) 5,67 л; в) 4,50 л.

7. В раствор, содержащий 51 г нитрата серебра, прилили 18,25 г 20%-ного раствора соляной кислоты. Какая масса 26%-ного раствора хлорида натрия потребуется для полного осаждения серебра из получившегося раствора?

Выберите правильный ответ: а) 32,9 г; б) 45,0 г; в) 56,7 г.

8. При взаимодействии соляной кислоты со смесью магния и карбоната магния выделилось 11,2 л смеси газов (н. у.). После сжигания газа и конденсации водяных паров объем газа уменьшился до 4,48 л. Определите массовую долю магния (как элемента) в исходной смеси.

Выберите правильный ответ: а) 40%; б) 53,55; в) 50,0%.

9. Какую массу оксида хрома (VI) следует добавить к 275 г 10%-ного раствора хромовой кислоты, чтобы увеличить ее массовую долю в полтора раза?

Выберите правильный ответ: а) 13,4 г; б) 17,8 г; в) 16,8 г.

10. Смесь железных и серебряных опилок обработали избытком разбавленной соляной кислоты, при этом выделилось 4,48 л (н. у.) водорода. Какой объем 20%-ной серной кислоты плотностью 1,14 г/мл понадобился бы для растворения всего железа, содержащегося в исходной смеси?

Выберите правильный ответ: а) 67,0 мл; б) 86,0 мл; в) 56,0 мл.

### Проверочные тесты по теме «Атомно-молекулярное учение»

1–3. В порции простого вещества с указанной массой (в граммах)

1)  $O_2$ , 4; 2)  $Cl_2$ , 35,5; 3)  $N_2$ , 56

число молекул равно

а)  $7,5 \cdot 10^{22}$ ; б)  $1,2 \cdot 10^{23}$ ; в)  $3 \cdot 10^{23}$ ; г)  $6 \cdot 10^{23}$ .

4–6. Для порции простого вещества, содержащей указанное число формульных единиц

4)  $Zn$ ,  $1,2 \cdot 10^{23}$ ; 5)  $F_2$ ,  $3 \cdot 10^{23}$ ; 6)  $Mg$ ,  $2 \cdot 10^{23}$ ,

масса в граммах равна

а) 8; б) 13; в) 19; г) 40.

7–10. В 1,25 моль вещества

7)  $P_2O_5$ ; 8)  $HNO_3$ ; 9)  $Cl_2O_7$ ; 10)  $H_2SO_4$

масса кислорода (в граммах) равна

а) 60; б) 80; в) 100; г) 140.

11–16. В порции указанного газа с данным объемом (в литрах при н. у.)

11)  $SO_2$ , 16,8; 12)  $NO$ , 67,2; 13)  $O_2$ , 3,73; 14)  $NO_2$ , 33,6;

15)  $O_3$ , 1,49; 16)  $CO$ , 33,6

число атомов кислорода равно

а)  $1,2 \cdot 10^{23}$ ; б)  $2 \cdot 10^{23}$ ; в)  $9 \cdot 10^{23}$ ; г)  $1,8 \cdot 10^{24}$ .

17–20. Для смеси двух газов, содержащей по 1 моль каждого газа

17)  $N_2 + H_2S$ ; 18)  $SiH_4 + Ar$ ; 19)  $O_2 + SO_2$ ; 20)  $CO + H_2$

средняя абсолютная плотность (г/л, н. у.) равна

а) 1,34; б) 1,38; в) 1,61; г) 2,14.

21–22. Для некоторого газа с абсолютной плотностью (г/л, н. у.)

21) 1,629; 22) 0,089

молярная масса (г/моль) равна

а) 2; б) 4; в) 22,4; г) 36,5.

23–24. Для смеси двух газов, содержащей по 22,4 л (н. у.) каждого газа

23)  $NH_3 + SiH_4$ ; 24)  $H_2Se + Kr$ ,

средняя молярная масса и средняя относительная плотность по аргону равны соответственно:

а) 82,5, 2,0625; б) 165, 4,125; в) 49, 1,225; г) 24,5; 0,6125.

25. Молярная масса эквивалента фосфорной кислоты в реакции  $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  равна (г/моль):

а) 98,0; б) 49,0; в) 32,7.

26. Молярная масса эквивалента азота в оксиде азота (IV) равна (г/моль):

а) 3,5; б) 7; в) 14.

27. Молярный объем эквивалента азота при нормальных условиях равен (л/моль):

а) 22,4 л; б) 11,2 л; в) 5,6 л.

28. Молярная масса эквивалента нитрата магния равна (г/моль):

а) 148; б) 74; в) 37.

### **Проверочные тесты по теме «Строение атома»**

1. Атом с электронной конфигурацией внешнего квантового слоя  $3s^2 3p^2$  — это

А) V; Б) Mg; В) Si; Г) Cu.

2. Главное квантовое число характеризует:

А) номер квантового слоя;

Б) форму атомной орбитали;

В) направление орбитали в пространстве;

Г) число электронов на внешнем уровне.

3. Номер группы у элементов главных подгрупп совпадает с:

А) номером квантового слоя;

Б) числом электронов в атоме;

В) числом электронов на внешнем уровне.

4. Электроотрицательность атомов в периоде:

А) растёт;

Б) не изменяется;

В) уменьшается.

### **Проверочные тесты по теме «Химическая связь»**

1. Тип гибридизации электронных облаков кремния в молекуле  $\text{SiH}_4$ :

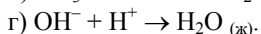
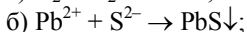
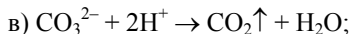
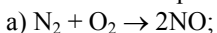
а)  $sp$ ; б)  $sp^2$ ; в)  $sp^3$ .

2. Тип гибридизации электронных облаков бора в молекуле  $\text{BCl}_3$ :

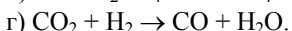
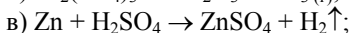
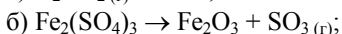
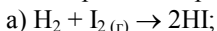
а)  $sp$ ; б)  $sp^2$ ; в)  $sp^3$ .

**Проверочные тесты по теме «Скорость химических реакций.  
Химическое равновесие»**

1. Гомогенные реакции — это



2. Гетерогенные реакции — это



3. Скорость протекания реакции  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \dots$  увеличивается при (выберите два правильных ответа):

а) понижении концентрации вещества А и В на 1 моль/л;

б) повышении концентрации вещества А и В на 1 моль/л;

в) понижении температуры на  $20^\circ\text{C}$ ;

г) повышении температуры на  $20^\circ\text{C}$ .

4. Скорость протекания реакции  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{разб.})} \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$  выше при использовании (выберите два правильных ответа):

а) порошка железа, а не стружек;

б) железных стружек, а не порошка;

в) 15%-ного раствора, а не 1,5%-ного;

г) 1,5%-ного раствора, а не 15%-ного.

5. Скорость протекания реакции  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  будет выше (выберите два правильных ответа):

а) если использовать 3%-ный раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  вместо 30%-ного;

б) если использовать 30%-ный раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  вместо 3%-ного;

в) без применения катализатора  $\text{MnO}_2$ ;

г) с применением катализатора  $\text{MnO}_2$ .

6. Скорость протекания реакции  $\text{Mn} + \text{кислота} \rightarrow \text{соль} + \text{H}_2\uparrow$  будет выше при использовании (выберите два правильных ответа):

а) кислоты  $\text{HCl}_{(\text{р})}$  вместо  $\text{HF}_{(\text{р})}$ ; в) холодного раствора кислоты;

б) кислоты  $\text{HF}_{(\text{р})}$  вместо  $\text{HCl}_{(\text{р})}$ ; г) горячего раствора кислоты.

7. Протекание прямой реакции  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$  можно ускорить (выберите два правильных ответа):

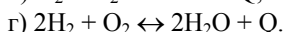
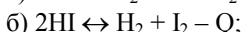
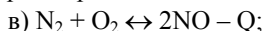
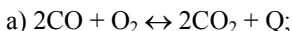
а) добавлением азота;

в) введением катализатора;

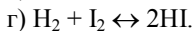
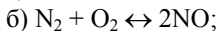
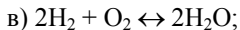
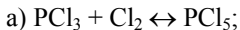
б) добавлением аммиака;

г) охлаждением.

8. Равновесие смещается вправо при нагревании:



9. Гомогенные реакции, в которых повышение давления сместит равновесие вправо:



10. Равновесие в гетерогенной системе  $a\text{A}_{(\text{г})} + b\text{B}_{(\text{т})} \rightarrow c\text{C}_{(\text{г})} + d\text{D}_{(\text{ж})}$  не смещается при изменении:

а) давления, если  $a + b = c + d$ ;

в) содержания А или С;

б) давления, если  $a = c$ ;

г) содержания В или D.

### Проверочные тесты по теме «Растворы электролитов»

1–4. В соответствии с уравнением электролитической диссоциации в разбавленном растворе сильной кислоты

1)  $\text{HNO}_3$  (0,62); 2)  $\text{HClO}_4$  (0,48); 3)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,32); 4)  $\text{HCl}$  (0,55)

из указанного в скобках количества вещества (моль) образуется количество катионов (моль), равное:

а) 0,48; б) 0,55; в) 0,62, г) 0,64.

5–8. После электролитической диссоциации слабой кислоты с указанной степенью диссоциации

5)  $\text{HClO}$  (0,053%); 6)  $\text{HF}$  (8,2%); 7)  $\text{HNO}_2$  (7,2%); 8)  $\text{HBrO}$  (0,014%)

из 0,25 моль кислоты образуется число катионов водорода, равное:

а)  $2,2 \cdot 10^9$ ; б)  $8 \cdot 10^{19}$ ; в)  $1 \cdot 10^{22}$ , г)  $1,2 \cdot 10^{22}$ .

9. Набор щелочей — это

а)  $\text{KOH}$ ,  $\text{CsOH}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ;

в)  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ;

б)  $\text{KOH}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ;

г)  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Rb}(\text{OH})$ .

10–13. Из уравнения диссоциации щелочи

10)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (0,25); 11)  $\text{NaOH}$  (0,75); 12)  $\text{KOH}$  (1,25); 13)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (1,75)

следует, что из указанного количества основания (моль) образуется число гидроксид-ионов, равное:

а)  $23 \cdot 10^{23}$ ; б)  $4,5 \cdot 10^{23}$ ; в)  $7,5 \cdot 10^{23}$ ; г)  $2,1 \cdot 10^{24}$ .

14. Концентрация ионов водорода в растворе  $1 \cdot 10^{-9}$  pH раствора равна:

а) 9; б) 14; в) 5; г) 7.

15. Концентрация гидроксид-ионов в растворе  $1 \cdot 10^{-5}$  pH раствора равна:

а) 5; б) 14; в) 9; г) 7.

16. Концентрация ионов водорода в растворе  $1 \cdot 10^{-4}$  pOH раствора равна:

а) 4; б) 10; в) 14; г) 7.

17–20. Бесцветный раствор соли

17)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ; 18)  $\text{AlCl}_3$ ; 19)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; 20)  $\text{K}_3\text{PO}_4$

окрасится лакмусом в цвет:

а) красный; б) зеленый; в) синий; г) фиолетовый.

21–24. Для гидролиза соли по катиону

21)  $\text{AlBr}_3$ ; 22)  $\text{CuSO}_4$ ; 23)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; 24)  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$

сумма коэффициентов в уравнении составит:

а) 7; б) 8; в) 9; г) 10.

25. Металлический магний растворяется в растворе соли:

а)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; б)  $\text{AlCl}_3$ ; в)  $\text{NaCl}$ ; г)  $\text{K}_3\text{PO}_4$ .

26. Осадок образуется при сливании растворов двух солей

а)  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ; б)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; в)  $\text{KNO}_3$ ; г)  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,

$\text{NaCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{RbNO}_3$ .

### Проверочные тесты по теме «Свойства металлов и неметаллов»

1. Для элементов подгруппы марганца при переходе от марганца к рению устойчивость соединений в высшей степени окисления:

а) увеличивается;

б) уменьшается;

в) не изменяется.

2. Металлический марганец растворяется:

а) только в азотной кислоте;

б) в любых кислотах;

в) в воде и любых кислотах, кроме азотной.

3. С кислотами I типа взаимодействует с выделением водорода:

а) марганец;

б) технеций;

в) рений.

4. Марганец химически взаимодействует со всеми без исключения неметаллами в ряду:

а)  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , S, P,  $\text{O}_2$ ;

б)  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , S, P;

в)  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , S,  $\text{O}_2$ .

5. При действии избытка водного раствора аммиака на растворы солей марганца (II) образуется:

а) аммиакатный комплекс марганца (II);

б) гидроксид марганца (II);

в) оксид марганца (II).

6. Гидроксид марганца (II) растворяется в:

а) хлориде натрия;

б) хлориде калия;

- в) хлориде аммония.
7. Гидроксид марганца (II) не реагирует с:
- а) щелочами;
  - б) кислотами;
  - в) солями.
8. Из элементов VI группы побочной подгруппы степень окисления +6 наиболее стабильна для:
- а) хрома;
  - б) вольфрама;
  - в) молибдена.
9. При растворении хрома в соляной кислоте без доступа воздуха наблюдаемый цвет раствора:
- а) зеленый;
  - б) голубой;
  - в) желтый.
10. Наибольшая окислительно-восстановительная стабильность у соединений:
- а) Cr (II);
  - б) Cr (VI);
  - в) Cr (III).
11. Для получения безводного хлорида Cr (III) следует использовать реакцию взаимодействия хрома с:
- а) концентрированной соляной кислотой;
  - б) хлороводородом;
  - в) хлором.
12. Для перевода  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в раствор следует использовать реакцию:
- а) растворения в кислотах и щелочах;
  - б) сплавления со щелочами и карбонатом натрия;
  - в) сплавления с пиросульфатом калия или со щелочами.
13. При разложении дихромата аммония образуются:
- а) аммиак, вода и оксид хрома (III);
  - б) азот, вода и оксид хрома (III);
  - в) аммиак, вода и оксид хрома (VI).
14. Дихромат-ионы образуются из хромат-ионов в среде:
- а) щелочной;
  - б) нейтральной;
  - в) кислой.
15. Соль  $\text{VOSO}_4$  называется:
- а) сульфат ванадила;
  - б) сульфат ванадина;
  - в) сульфат ванадата.

16. Оксид  $V_2O_5$  не может быть назван:

- а) ванадат ванадина;
- б) закись ванадия;
- в) пентоксид ванадия.

17. Самыми распространенными координационными соединениями для ванадия (V) являются:

- а) галогениды;
- б) гидроксокомплексы;
- в) гетеро- и изополисоединения.

18. Ванадиевая кислота образует в растворе ионы:

- а)  $VO_3^-$ ;
- б)  $VO_2^+$ ;
- в)  $VO_3^-$  и  $VO_2^+$ .

19. При подкислении или разбавлении из растворов ниобатов и танталатов выпадают осадки состава:

- а)  $Na_3TaO_4$ ;  $Na_3NbO_4$ ;
- б)  $Nb_2O_5 \cdot yH_2O$ ;  $Ta_2O_5 \cdot yH_2O$ ;
- в)  $yNb_2O_5 \cdot H_2O$ ;  $yTa_2O_5 \cdot H_2O$ .

20. У элементов IVБ подгруппы валентные орбитали:

- а)  $(n-1)dns$ ;
- б)  $nsnp$ ;
- в)  $(n-2)f(n-1)dns$ .

21. Радиус атома у элементов IVБ подгруппы сверху вниз:

- а) увеличивается;
- б) не изменяется;
- в) от титана к цирконию увеличивается, а далее — меняется незначительно.

22. Самой устойчивой для титана является степень окисления:

- а) +4; б) +2; в) +3.

23. Для разложения титановых руд применяют:

- а) восстановление углеродом;
- б) хлорирование;
- в) электролиз.

24. Лучше растворяются титан, цирконий, гафний:

- а) в конц.  $HCl$ ;
- б) в конц.  $HNO_3$ ;
- в) в смеси  $HF+HNO_3$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Бессонова, В. И.* Неорганическая химия: лабораторные работы : в 2 ч. Ч. 1 / В. И. Бессонова [и др.]. — Владивосток : ДВФУ, 2016. — 122 с.
2. *Общая химия: задачи с медико-биологической направленностью* / Т. Н. Литвинова. — Ростов н/Д : Феникс, 2014. — 319 с., [2] с.
3. *Пузаков, С. А.* Сборник задач и упражнений по общей химии : учеб. пособие для бакалавров / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., стер. — М. : Юрайт, 2011. — 255 с.
4. *Бессонова, В. И.* Неорганическая химия : учеб. пособие / В. И. Бессонова [и др.]. — Владивосток : ДВФУ, 2015. — 125 с.
5. *Бессонова, В. И.* Химия элементов побочных подгрупп: лабораторный практикум / В. И. Бессонова [и др.]. — Владивосток : ДВФУ, 2016. — 98 с.
6. *Глинка, Н. Л.* Общая химия : учеб. пособие / Н. Л. Глинка. — Изд. стер. — М. : КНОРУС, 2012. — 752 с.
7. *Третьяков, Ю. Д.* Неорганическая химия. Химия элементов : Учебник : в 2 т. Т. 2 / Ю. Д. Третьяков [и др.]. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : изд-во МГУ : ИКЦ «Академкнига», 2007. — 670 с.
8. *Третьяков, Ю. Д.* Неорганическая химия. Химия элементов : учебник : в 2 т. Т. 1 / Ю. Д. Третьяков [и др.]. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : изд-во МГУ : ИКЦ «Академкнига», 2007. — 537 с.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ .....	3
1.1. Меры предосторожности при работе в лаборатории .....	3
1.2. Оказание первой помощи в лаборатории .....	3
1.3. Структура отчета по лабораторной работе .....	4
1.4. Оформление отчета по лабораторной работе .....	5
2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ .....	7
2.1. Лабораторная работа № 1. Определение молярной массы эквивалента металла .....	7
2.2. Лабораторная работа № 2. Скорость химических реакций. Химическое равновесие .....	13
2.3. Лабораторная работа № 3. Приготовление раствора кислоты заданной концентрации. Определение концентрации раствора методом титрования .....	21
2.4. Лабораторная работа № 4. Общие свойства растворов неэлектролитов .....	24
2.5. Лабораторная работа № 5. Общие свойства растворов электролитов. Ионные равновесия в растворах .....	30
2.6. Лабораторная работа № 6. Окислительно-восстановительные реакции .....	41
2.7. Лабораторная работа № 7. Общие свойства неметаллов .....	45
2.8. Лабораторная работа № 8. Свойства металлов I–III групп главных подгрупп .....	56
2.9. Лабораторная работа № 9. Свойства металлов побочных подгрупп .....	63
3. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ .....	81
3.1. Занятие 1. Атомно-молекулярное учение .....	81
3.2. Занятие 2. Строение атома. Химическая связь .....	86
3.3. Занятие 3. Химическая кинетика .....	115
3.4. Занятие 4. Основы химической термодинамики .....	116
3.5. Занятие 5. Общие свойства растворов .....	123
3.6. Занятие 6. Свойства растворов электролитов. Гидролиз солей .....	126
3.7. Занятие 7. Окислительно-восстановительные реакции .....	127
3.8. Занятие 8. Общие свойства неметаллов. Их биологическая роль .....	130
3.9. Занятие 9. Общие свойства металлов. Их биологическая роль .....	131
ЛИТЕРАТУРА .....	148

*Алевтина Анатольевна КАПУСТИНА,  
Ирина Григорьевна ХАЛЬЧЕНКО,  
Виталий Викторович ЛИБАНОВ*

## **ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРАКТИКУМ**

**Для студентов биологических  
и медицинских специальностей**

**Учебно-методическое пособие**

Зав. редакцией естественнонаучной  
литературы *М. В. Рудкевич*  
Подготовка макета *Э. Я. Юзеев*  
Корректор *Т. А. Кошелева*  
Выпускающий *О. В. Шилкова*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com  
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.  
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 18.03.19.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108<sup>1/32</sup>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 7,98. Тираж 100 экз.

Заказ № 238-19.

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в АО «Т8 Издательские Технологии».  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.