

ХИМИЯ

Лабораторные работы

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
ЮРГИНСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ХИМИЯ

Лабораторные работы

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Научно-методическим советом
Юргинского технологического института (филиала)
Томского политехнического университета*

2-е издание

*Составитель **В.Ф. Торсян***

Издательство
Томского политехнического университета
2017

УДК 54(076.5)
ББК 24.1я73
Х46

Химия. Лабораторные работы : учебное пособие / сост. Х46 В.Ф. Торосян ; Юргинский технологический институт. – 2-е изд. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2017. – 280 с.

ISBN 978-5-4387-0739-4

В пособии представлены лабораторные работы по курсу химии. В содержание теоретического материала включены примеры решений типовых задач по теме раздела. Структура данного издания дает возможность проводить лабораторные занятия независимо от других видов занятий (лекций, практических и семинарских занятий).

Предназначено для студентов, обучающихся по техническим направлениям в высших учебных заведениях и химико-технологических вузах.

УДК 54(076.5)
ББК 24.1я73

Рецензенты

Доктор химических наук, профессор кафедры
химии и методики преподавания химии ТГПУ
О.Х. Полещук

Доктор технических наук, профессор КузГТУ
В.А. Портола

ISBN 978-5-4387-0739-4

© Составление. ФГБОУ ВПО НИ ТПУ,
Юргинский технологический институт
(филиал), 2014
© Торосян В.Ф., составление, 2014
© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2017

ВВЕДЕНИЕ

При изучении материала данного лабораторного практикума студенты получают возможность более глубоко усвоить теоретический материал по химии. В издании представлены лабораторные работы по курсу химии, позволяющие на основании непосредственного эксперимента при выполнении лабораторного практикума, приобретения элементарных навыков работы в лаборатории, грамотной постановки и выполнения опытов, а также выработки умения правильно рассчитывать искомые величины, оценивать погрешность измерений и расчетов. Поэтому лабораторные занятия по химии в вузе должны решать следующие задачи:

- 1) экспериментальное подтверждение теоретических положений и законов;
- 2) обучение студентов навыкам выполнения эксперимента, обращения с химическими реактивами и приспособлениями, приемам проведения химических операций, методам обработки опытных данных, умениям сопоставлять и анализировать результаты опытов и делать выводы.

Пособие «Химия. Лабораторные работы» содержит тринадцать разделов:

1. Элементы техники лабораторных работ.
2. Кристаллы. Атомные и ионные радиусы.
3. Определение некоторых физических свойств веществ.
4. Очистка веществ.
5. Определение эквивалентов;
6. Основные классы неорганических соединений.
7. Скорость химических реакций и химическое равновесие.
8. Основы термодинамики.
9. Комплексные соединения.
10. Растворы. Электролитическая диссоциация.
11. Водородный показатель. Буферные растворы. Гидролиз солей.
12. Электрохимические процессы.
13. Специальные главы химии.

В каждом разделе представлено несколько лабораторных работ. Это позволяет сделать выбор соответствующей работы исходя из условий лаборатории (оборудования, наличия реактивов, приборов и т. д.). В конце разделов приводится перечень вопросов и заданий для проверки знаний, умений и навыков студентов, приобретаемых ими при подготовке к занятиям и при выполнении лабораторных работ. Эти вопросы могут быть использованы для активизации познавательной деятельности студентов, а также в целях контроля и самоконтроля знаний студентов, для подготовки к выполнению контрольных работ и сдачи экзамена.

В лабораторном практикуме описанию каждой работы предшествует теоретический материал, который увеличивает обучающий потенциал лабораторной работы. В содержание теоретического материала включены также примеры решений типовых задач по теме раздела. Поэтому возможность использовать теоретический материал позволяет проводить лабораторные занятия независимо от других видов занятий (лекций, практических и семинарских занятий). И это является отличительной особенностью данного издания.

1. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕХНИКИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Порядок работы в лаборатории

Общие требования безопасности

1. К выполнению работ допускаются студенты после прохождения инструктажа на рабочем месте, расписавшиеся в журнале регистрации инструктажа по технике безопасности на рабочем месте и только в присутствии преподавателя.

2. Студенты и сотрудники должны соблюдать правила внутреннего распорядка.

3. Занятия в лаборатории проводятся в учебное время согласно расписанию занятий и согласуются с общеузовским порядком.

4. Студенты должны вовремя приходить на занятия, выполнять работу, порученную преподавателем, не отвлекать других студентов посторонними разговорами.

5. Работая в лаборатории, студенты должны следить за чистотой на рабочем месте, бережно относиться к приборам и реактивам, спецодежде и др. предметам, выдаваемым им для проведения работ, не допускать пренебрежительного отношения к соблюдению требований противопожарной безопасности, производственной санитарии.

6. Запрещается находиться в лаборатории в верхней одежде.

7. При выполнении работ требуется установить кратковременное периодическое чередование работы и отдыха.

8. Перед каждой лабораторной работой необходимо изучить теоретический материал, выполнить домашнюю подготовку к данной работе, прочесть описание работы и уяснить методику эксперимента.

9. Лабораторные работы выполняются индивидуально или парами, за исключением работ, которые по указанию преподавателя выполняются группами студентов.

10. Соблюдать все меры предосторожности, указанные в инструкциях по технике безопасности и в описании лабораторной работы.

11. Рабочее место не загромождать ненужными предметами, содержать его в чистоте. После окончания работы привести рабочее место в порядок, выключить газ, воду, электрические приборы, вытяжную вентиляцию.

12. Методические руководства, книги, лабораторный журнал оберегать от попадания на них реактивов, воды.

13. Реактивы общего пользования не уносить на свое рабочее место; закрывая склянки с реактивами, не путать пробки; при выливании жидких реактивов из склянки последнюю нужно держать так, чтобы этикетка с

надписью была сверху; сухие реактивы необходимо брать чистым шпателем; избыток реактива ни в коем случае не вносить в склянку или в банку, из которой он был взят; остатки растворов, содержащих серебро, ртуть, бром, йод, фосфор, выливать в специальные банки, находящиеся под тягой.

Требования по обеспечению пожаробезопасности

1. Курение и использование открытого огня в лаборатории запрещается. Курить только в специально отведенных местах.
2. Все работы с легковоспламеняющимися и горючими веществами и жидкостями должны производиться в вытяжном шкафу.
3. Разливку горючих веществ (эфир, толуол, бензол, бензин, ацетон, спирт и другие летучие вещества) производить вдали от нагревательных приборов и мест открытого огня.
4. В лаборатории запрещается:
 - а) загромождать и захламлять проходы, подходы к огнетушителям;
 - б) мыть и протирать полы и столы бензином, керосином, и другими растворителями;
 - в) оставлять на рабочем месте и хранить в рабочих столах промасленные тряпки и бумагу;
 - г) хранить в лаборатории вещества неизвестного происхождения без этикеток.
5. При обнаружении опасности возгорания в лаборатории немедленно сообщить преподавателю и руководствоваться его указаниями.
6. Лаборатория оборудована противопожарной системой сигнализации и первичными средствами пожаротушения (огнетушитель, песок).

Оказание первой помощи при работе в лаборатории

При несчастном случае работающие в лаборатории должны уметь оказать пострадавшему первую помощь.

1. При ранении стеклом необходимо убедиться в отсутствие в ране стекла, обереть кожу вокруг ранки ватой, смоченной спиртом, смазать йодом и забинтовать пораненное место.
2. При химическом ожоге наложить сначала повязку из спиртового раствора танина или 3%-го раствора перманганата калия, а затем повязку с мазью от ожога.
3. При попадании на кожу брызг кислот или щелочей нужно немедленно обмыть пораженное место большим количеством воды, затем 2%-м раствором пищевой соды или 1%-м раствором борной кислоты соответственно и наложить компресс из спиртового раствора танина или 3%-го раствора перманганата калия. При сильных ожогах после оказания первой помощи обратиться к врачу.

4. При попадании брызг кислоты или щелочи в глаза немедленно промыть поврежденный глаз большим количеством воды, после чего сразу же обратиться к врачу.

5. При отравлении хлором, бромом, сероводородом, оксидом углерода пострадавшего вывести на воздух, обратиться к врачу.

6. При ожогах фосфором необходимо удалить тампоном с поверхности тела остатки фосфора, наложить на обожженное место повязку, смоченную 2%-м раствором сульфата меди, обратиться к врачу.

Требования безопасности перед началом работы

1. Прежде чем приступить к выполнению конкретной работы, студент должен получить допуск у преподавателя на проведение этой работы.

2. Надеть спецодежду (халат), чтобы не было развевающихся концов. Застегнуть или подвязать обшлага рукавов, подобрать волосы под головной убор.

3. Проверить порядок на рабочем месте: лабораторном столе, вытяжном шкафу, столе с титрованными и рабочими растворами и т. д.

4. Проверить наличие и состояние исходных химических веществ.

5. При обнаружении неисправностей студенты должны сообщить преподавателю и не приступать к выполнению работы.

Требования безопасности во время работы

1. Получить задание у преподавателя на выполнение работы, ознакомиться с инструкцией.

2. Студенты должны сосредоточивать внимание на выполняемой работе, не отвлекаться на посторонние дела и разговоры, не отвлекать других.

3. Для предупреждения отравлений все работы, при которых возможно выделение или образование даже небольших количеств ядовитых, горючих или взрывоопасных веществ, производить в вытяжном шкафу, держа голову вне вытяжного шкафа.

4. Не наклоняться над сосудом, в котором что-нибудь кипит или в котором наливается какая-либо жидкость. Пробирку, в которой нагревается жидкость, нужно всегда держать отверстием в сторону, а не к себе.

5. Не нагревать растворы и жидкости в толстостенной посуде, а также не наливать горячие жидкости в толстостенную посуду.

6. Измельчение едких щелочей, солей хромовых кислот и др. веществ, дающих едкую или ядовитую пыль, производить в вытяжном шкафу.

7. Не производить опыты в грязной посуде.

8. Не пробовать вещества на вкус.

9. Если необходимо познакомиться с запахом какого-либо вещества, то это нужно сделать, не наклоняясь над сосудом и не вдыхая полной грудью, а направляя к себе движением руки струю воздуха от отверстия сосуда и делая при этом легкий вдох.

10. Нельзя набирать пипеткой, втягивая ртом растворы реагентов.

11. Не употреблять для опытов вещества из склянок и банок без этикеток или с неразборчивыми надписями.

12. Металлическая ртуть и пары её – сильный яд, поэтому ртуть, пролитая при поломке приборов и термометров, должна тщательно быть собрана и помещена в 20 % раствор хлорида железа. О каждом случае проливания ртути следует безотлагательно сообщать преподавателю.

13. Запрещается принятие пищи у рабочих мест во время работы.

Требования безопасности в аварийных ситуациях

1. При обнаружении какой-либо опасности для себя или окружающих немедленно сообщить преподавателю. При обнаружении оборванных электропроводов, упавших на пол, предупредить окружающих и оградить опасную зону. При отсутствии возможности оградить опасную зону, поставить наблюдающего и сообщить преподавателю.

2. Каждый обучающийся, заметивший какую-либо опасность, обязан немедленно сообщить о ней.

3. В аварийных случаях руководствоваться указаниями преподавателя или других должностных лиц.

4. При возникновении пожара (загорания) необходимо обесточить лабораторию и немедленно вызвать пожарную команду по телефону 01 (сообщить при этом что горит, где горит, свою фамилию и должность), сообщить преподавателю (лаборанту) и под его руководством приступить к тушению пожара имеющимися средствами: водой, песком, огнетушителями. Сообщить о случившемся администрации учебного заведения. Направить человека для встречи пожарной автомашины.

5. В случае травм, рану следует перевязать индивидуальным перевязочным пакетом, а при его отсутствии чистой тряпочкой, на которую предварительно накапать несколько капель йода.

6. Запрещается касаться раны руками, промывать водой, накладывать мази.

Требования безопасности по окончании работы

1. Отключить приборы, местное освещение.

2. Привести в порядок рабочее место: вымыть посуду, убрать на место все реактивы и приборы.

3. Сдать рабочее место преподавателю в чистоте и порядке.

4. Сообщить преподавателю обо всех неисправностях и недостатках во время работы.

5. Снять спецодежду и повесить её в специально отведенное место.

2. КРИСТАЛЛЫ. АТОМНЫЕ И ИОННЫЕ РАДИУСЫ

Кристаллическое состояние вещества является основным среди твердых тел по степени распространенности. Оно характеризуется определенной ориентацией частиц (атомов, ионов, молекул) относительно друг друга. По природе входящих в состав кристалла частиц и по типу химической связи кристаллические решетки подразделяются на: *молекулярные, ионные, атомные (ковалентные) и металлические*.

Металлические кристаллы уже по внешнему виду отличаются от кристаллов других видов. К металлическим свойствам обычно относят большую электро- и теплопроводность, металлический блеск, ковкость, пластичность и др. Поскольку кристаллы металлов построены из одинаковых сферических атомов, их решетки в большинстве случаев представляют собой плотнейшие упаковки, что подтверждает значительная плотность многих металлов. С другой стороны, такие свойства металлов, как тягучесть и ковкость, указывают на отсутствие жесткости в металлических решетках; их плоскости довольно легко сдвигаются одна относительно другой.

Высокие значения электро- и теплопроводности указывают на высокую подвижность электронов в пространственной структуре. С точки зрения строения атома металлические свойства проявляют элементы, имеющие небольшое число валентных электронов и большое количество незаполненных орбиталей. Учитывая это обстоятельство, атомы металлов при кристаллизации будут упаковываться с максимально возможной плотностью, чтобы их незаполненные орбитали оказались как можно более полно заселены небольшим числом имеющихся валентных электронов соседних атомов. Таким образом, валентные электроны участвуют в образовании связи сразу с восемью или двенадцатью атомами. В этих условиях валентный электрон с небольшой энергией ионизации свободно перемещается по доступным орбиталям всех соседних атомов, обеспечивая связь между ними. Такая нелокализованная химическая связь в металлических кристаллах называется *металлической связью*. В металлическом кристалле атомы связаны друг с другом тем прочнее, чем больше электронов участвует в образовании связей. Поэтому среди металлов имеются легкоплавкие и легколетучие, атомы которых имеют 1–2 валентных электрона. В то же время переходные металлы центральной части периодической системы IV–VIII групп, имеющие 4–8 валентных электронов, образуют очень прочные кристаллические решетки и относятся к числу наиболее тугоплавких и труднолетучих веществ.

Для описания металлической связи раньше использовали модель «свободного электрона». Согласно этой теории, в узлах кристаллической решетки металла находятся катионы металла, а нелокализованные валентные электроны («электронный газ») обеспечивают устойчивость кристалла за счет сил притяжения между положительными ионами металла и «электронным газом». На сегодняшний день более точно строение металлических кристаллов описывается «зонной» теорией металлов.

Атомные и ионные радиусы. При помощи рентгеноструктурного анализа в результате анализа рентгенограмм можно выяснить характер распределения электронной плотности в кристалле. Таким путем узнают, являются ли исследуемые кристаллы ионными, ковалентными, молекулярными или металлическими.

Условно принимая, что атомы и ионы имеют форму шара, можно считать, что межъядерное расстояние d равно сумме радиусов двух соседних частиц. Очевидно, если обе частицы одинаковы, радиус каждой равен $1/2d$. Так, межъядерное расстояние в металлическом кристалле натрия равно 0,320 нм. Отсюда металлический *атомный* радиус натрия равен 0,160 нм. Межъядерное расстояние в молекуле Na_2 составляет 0,308 нм, т. е. *ковалентный* радиус атома натрия равен 0,154 нм. Таким образом, атомные радиусы одного и того же элемента зависят от типа химической связи.

Эффективные радиусы атомов и ионов в соединениях определяют по разности межъядерного расстояния d и известного *эффективного* радиуса одной из частиц. Так разными методами установлено, что радиус иона F^- составляет 0,133 нм. Расшифровка же рентгенограмм кристалла NaF дает значение $d = 0,231$ нм. Следовательно, радиус иона Na^+ равен 0,098 нм. Размер эффективного радиуса атомов и ионов зависит также от характерной для данной структуры *координационного числа* (к. ч.). Так, если при к. ч. 8 металлический радиус атома Na равен 0,160 нм, то при к. ч. 12 он должен составить 0,189 нм. Значения металлических радиусов обычно приводят для к. ч. 12, а ионных – для к. ч. 6.

Плотностью называется масса вещества, заключенного в единице объема.

Обозначается плотность символом ρ . Формула для расчета:

$$\rho = m / V,$$

где m – масса вещества; V – объем.

Единицы измерения плотности: $\text{кг}/\text{м}^3$, $\text{кг}/\text{л}$, $\text{г}/\text{см}^3$. Плотность металлов определяют пикнометрическим методом. Пикнометр – стеклянный сосуд с притертой пробкой объемом 10, 25, 50 мл и др. В пикнометр помещают исследуемое вещество в небольшом количестве (чтобы было закрыто дно сосуда) и заливают до метки пикнометрической жидкостью.

В зависимости от вида исследуемого материала (плотный или пористый) используют различные пикнометрические жидкости: воду, керосин, бензол, спирт и др. При определении плотности металлов обычно используют дистиллированную воду.

Лабораторная работа **«Определение плотности металла и расчет его атомного радиуса»**

Цель работы: определить плотность металла по заданию преподавателя (свинец, висмут, олово, цинк и т. п.) пикнометрическим методом.

Приборы и реактивы. Металл (медь или другой), вода дистиллированная, пикнометр, весы теххимические, фильтровальная бумага.

Порядок выполнения работы

1. Взвесить сухой и чистый пикнометр.
2. Заполнить пикнометр металлом (только дно сосуда) и снова взвесить.
3. Не вынимая металл из пикнометра, залить пикнометр до метки водой, снова взвесить.
4. Вылить воду из пикнометра, металл просушить фильтровальной бумагой и вернуть преподавателю.
5. Заполнить пикнометр водой (теперь уже без металла) и снова взвесить.
6. Заполнить таблицу опытных данных и рассчитанных величин.

Таблица

Опытные данные и рассчитанные величины

№	Название	Обозначение	Величина
1	Масса пустого пикнометра, г	m_1	
2	Масса пикнометра с металлом, г	m_2	
3	Масса пикнометра с металлом и водой, г	m_3	
4	Масса пикнометра с водой, г	m_4	
5	Масса металла, г	$m_5 = m_2 - m_1$	
6	Масса воды в пустом пикнометре, г	$m_6 = m_4 - m_1$	
7	Масса воды в пикнометре с металлом, г	$m_7 = m_3 - m_2$	
8	Масса воды, вытесненной металлом (объем металла), см ³	$m_8 = m_6 - m_7$	
9	Плотность металла, г/см ³	$\rho = m_5/m_8$	

7. Сверить полученное значение плотности металла со справочной величиной и рассчитать ошибку опыта.

8. Произвести расчет атомного радиуса данного металла.

Пример расчета. Плотность меди равна $8,92 \text{ г/см}^3$; атомная масса меди = $63,55 \text{ г/моль}$. Один моль меди занимает объем $\frac{63,55}{8,92} = 7,12 \text{ см}^3$ и

содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов меди. Если учесть, что в металлах осуществляется плотнейшая упаковка, то объем одного атома меди равен $\frac{7,12}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,18 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$. Если считать атомы шарообразной формы, то

$$\frac{4\pi R^3}{3} = 1,18 \cdot 10^{-23}, \text{ а } R_{\text{расч.}} = 1,41 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Если учесть, что медь кристаллизуется в плотной кубической гранецентрированной решетке, то расчет даст более правильное значение металлического радиуса меди. В одной элементарной ячейке кубической гранецентрированной решетке находится 4 атома меди (в центре граней $S \cdot 6 = 3$ атома и в углах куба $1/8 \cdot 8 = 1$ атом). В одном моль меди, занимающий объем $7,12 \text{ см}^3$ (см. выше), содержится $\frac{6,02 \cdot 10^{23}}{4} = 1,505 \cdot 10^{23}$

элементарных ячеек. Объем одной элементарной ячейки равен $\frac{7,12}{1,505 \cdot 10^{23}} = 4,73 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$. С другой стороны, как видно из рисунка,

ребро куба $X = 2R\sqrt{2}$, а объем элементарной ячейки $-16R^3\sqrt{2}$.

Рисунок для расчета ребра куба (X) кубической гранецентрированной ячейки.

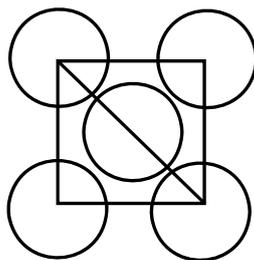


Рис. Схема для расчета ребра куба (X) кубической гранецентрированной ячейки

$$X^2 + X^2 = (4R)^2.$$

Определить металлический радиус меди: $16R^3\sqrt{2} = 4,73 \cdot 10^{-23}$, а $R = 1,28 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

1. Оформить отчет. В выводе указать возможные причины расхождения опытной величины со справочной.

Таблица

Плотность и металлический радиус металлов

Металл	Тип кристаллической решетки (к. ч.)	Плотность, г/см ³	Металлический радиус, в нм
Au	куб. гран. (12)	19,30	0,146
W	кубическая (8)	19,30	0,140
Ag	куб. гран. (12)	10,50	0,144
Mo	кубическая (8)	10,20	0,139
Cu	куб. гран. (12)	8,92	0,128
Co	гексагональная (12)	8,90	0,125
Zn	гексагональная (12)	7,14	0,138
Al	куб. гран. (12)	2,70	0,143
Mg	гексагональная (12)	1,74	0,160
Na	кубическая (8)	0,97	0,190

Контрольные задания

1. Почему щелочные металлы неустойчивы на воздухе и в водных растворах? Ответ поясните на основе законов термодинамики и кинетики. Каким образом хранятся эти металлы?
2. Можно ли получить щелочные металлы электролизом? Ответ поясните. Приведите примеры уравнений электродных реакций получения щелочного металла.
3. Почему щелочноземельные металлы неустойчивы на воздухе, а бериллий и магний достаточно устойчивы?
4. В чем отличие оксидов бериллия и оксидов других элементов II группы главной подгруппы? Как изменяются восстановительные свойства элементов II группы главной подгруппы по мере возрастания порядкового номера элемента и почему?
5. Чем отличается структура кристаллов CaPt от структуры кристаллов Ca и Pt? Какие физические свойства характерны для этих веществ в кристаллическом состоянии? Назовите виды связей в этих кристаллах.
6. Как изменяются свойства элементов IV группы главной подгруппы с увеличением порядкового номера элемента? Ответ поясните конкретными примерами и реакциями.
7. Как изменяются свойства элементов III группы главной подгруппы с возрастанием порядкового номера элемента? Ответ поясните конкретными примерами реакций.
8. Какие из нижеперечисленных оксидов проявляют кислотные, а какие – амфотерные свойства: CO₂, Al₂O₃, GeO₂, MnO₂ и P₂O₅?

9. Как изменяются свойства элементов V группы главной подгруппы с увеличением атомного номера элемента? Ответ поясните конкретными примерами и реакциями.
10. Связи имеются в кристаллах простых веществ, образованных элементами с порядковыми номерами 2, 32, 72 и 82? Какие физические свойства характерны для этих веществ в кристаллическом состоянии?
11. Какие виды связи имеются в кристаллах простых веществ, образованных элементами с порядковыми номерами 6, 18, 37 и 42? Какие физические свойства характерны для этих веществ в кристаллическом состоянии?
12. Какие виды связи имеются в кристаллах простых веществ, образованных элементами с порядковыми номерами 7, 14, 21 и 28? Какие физические свойства характерны для этих веществ в кристаллическом состоянии?
13. Какие виды связи имеются в кристаллах простых веществ, образованных элементами с порядковыми номерами 14, 36, 37 и 47? Какие физические свойства характерны для этих веществ в кристаллическом состоянии?
14. Чем отличается структура кристаллов CH_4 от структуры кристаллов углерода (алмаза)? Какие виды связей осуществляются в этих кристаллах? Какие физические свойства характерны для этих веществ в кристаллическом состоянии?
15. Чем отличается структура кристаллов CaPt от структуры кристаллов Ca и Pt ? Какие физические свойства характерны для этих веществ в кристаллическом состоянии? Назовите виды связей в этих кристаллах.
16. Электрический момент диполя молекул воды равен 1,86 Дб, а молекулы углекислого газа равен нулю. Объясните, чем это обусловлено. Нарисуйте схемы молекул и объясните разницу в электрических моментах их диполей.
17. Чем объяснить близкое совпадение физических свойств оксида углерода CO и азота N_2 ?
18. Объясните, почему при диссоциации фтороводородной кислоты образуются анионы HF .

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

В качестве некоторых физических свойств веществ могут быть рассмотрены температура плавления, температура кипения, плотность, форма кристаллов и др.

Плотностью вещества называется отношение массы вещества к его объему:

$$\rho = \frac{m}{V},$$

где ρ , m и V – плотность, масса и объем вещества соответственно. Плотность вещества – физическая константа, характеризующая массу единицы объема.

Плотность вещества выражается в $\text{кг}/\text{м}^3$ (СИ – международная система единиц); часто плотность выражают в $\text{г}/\text{см}^3$ и $\text{г}/\text{мл}$. Не следует путать удельный вес и плотность, которые связаны между собой соотношением:

$$j = g \cdot \rho,$$

где j – удельный вес вещества; g – ускорение силы тяжести.

Удельный вес вещества зависит от его местонахождения, так как в различных местах Земли меняется ускорение свободного падения, плотность вещества постоянна. Часто используют относительную плотность. Относительная плотность – отношение плотности данного вещества к плотности вещества, взятого за эталон при определенных условиях. Часто относительную плотность жидких и твердых веществ выражают по отношению к дистиллированной воде:

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{в}}},$$

где ρ – плотность веществ; $\rho_{\text{в}}$ – плотность дистиллированной воды при 4°C , d – относительная плотность. Относительная плотность зависит от температуры. Поэтому в таблицах и справочниках указывают температуру определения плотности вещества и температуру плотности жидкости, относительно которой ведется определение плотности. Например, d_4^{20} означает относительную плотность вещества, определяемую при температуре 20°C , по отношению к плотности жидкости (воды) при 4°C .

Температуры плавления и кипения являются критериями чистоты вещества. Температуры кипения жидкостей, приведенные в справочниках, относятся к нормальному давлению (760 мм рт. ст.). Если давление иное, то необходимо привести температуру кипения к нормальному давлению (температурой кипения считают ту, которую будет показывать

установившийся столбик ртути в термометре при кипении жидкости не менее 15 мин.). Поэтому при кипении одновременно с показаниями термометра отмечают атмосферное давление по барометру. Приводя температуру кипения к давлению 760 мм рт. ст., используют таблицу поправок температур кипения жидкости при разных давлениях, помещенных в справочниках. Если таблиц нет, то вычисляют приближенно температуру кипения при 760 мм рт. ст. считая, что с изменением давления на 1 мм рт. ст. температура изменяется на $\frac{3}{80}^{\circ}\text{C}$. Если давление P , при котором кипит жидкость, меньше 760 мм рт. ст., то температура кипения

$$t_{\text{кип}} = \frac{3}{80}(760 - P),$$

если больше, то

$$t_{\text{кип}} = \frac{3}{80}(P - 760).$$

Лабораторная работа **«Определение плотности твердых веществ** **и температуры кипения жидкостей»**

Цель работы: Определить плотность твердого вещества пикнометрическим способом, температуру кипения жидкости.

Приборы и реактивы. Ацетон, дистиллированная вода, керамическая ступка, пестик, пикнометр, термометр от 0 до 100 °С, барометр, водяная баня, весы теххимические, сушильный шкаф, колба и пробка с отверстиями для термометра и газоотводной трубки.

Опыт 1. Определение плотности твердых веществ

Перед определением измельчить вещество в ступке до порошкообразного состояния и затем сушить его в сушильном шкафу в течение 1,5...2 ч при температуре 105 °С. Определение плотности проводить в ацетоне. Сначала определить относительную плотность ацетона. Для этого взвесить пустой пикнометр (P_1), высушенный в сушильном шкафу при 105 °С в течение 2...3 ч. Затем взвесить пикнометр с ацетоном (P_2) и, наконец, взвесить с дистиллированной водой (P_3). Все работы проводить при температуре 20 °С. Относительная плотность ацетона выразится как

$$d_{\text{ац}} = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1}.$$

Далее взвесить высушенное вещество (1,5...2 г) и высыпать его в сухой пикнометр. Взвесить вещество вместе с пикнометром, по разности масс пикнометра с ним (P_4) и пустого пикнометра (P_1) определить точную массу вещества. Добавлять ацетон порциями, сильно встряхивая пикнометр. Когда пикнометр с веществом будет заполнен на $\frac{2}{3}$, оставить

его на водяной бане при температуре 40–45 °С на 1–2 ч для удаления из порошкообразного вещества воздуха, время от времени содержимое необходимо встряхивать. После того, как выделение воздуха прекратится, охладить пикнометр до комнатной температуры (20 °С), долить ацетоном до метки и взвесить содержимое (P_5). Относительную плотность d порошкообразного вещества определить по формуле

$$d = \frac{(P_4 - P_1)(P_2 - P_1)}{(P_3 - P_1)(P_4 - P_1 + P_2 - P_5)}$$

Правильный результат получается, если удалить весь воздух из порошка.

Опыт 2. Определение температуры кипения жидкостей

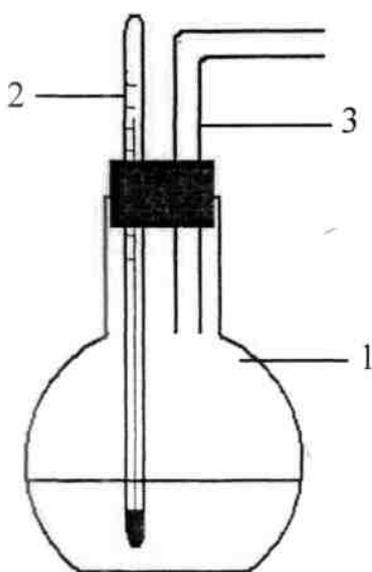


Рис. Прибор для определения температуры кипения жидкости:

1 – колба, 2 – термометр,
3 – трубка

Определение температуры кипения проводят в колбе 1, её горло закрывают пробкой, в которую вставлен термометр 2 и согнутая трубка 3 (см. рис.). Жидкость, температуру кипения которой определяют, наливают в количестве $\frac{1}{4}$ объема колбы. Резервуар термометра должен находиться на небольшом расстоянии от жидкости, если проводят определение температуры кипения чистой жидкости, и резервуар опускается в жидкость в случае раствора. При температурах кипения жидкостей менее 100 °С используют для нагрева водяные бани, выше – песчаные.

Через 15 минут после начала кипения жидкости отмечают её температуру кипения по термометру, а по барометру – атмосферное давление. Измеренную температуру кипения приводят к давлению 760 мм рт. ст.

При определении температуры кипения легковоспламеняющихся жидкостей необходимо соблюдать соответствующие требования техники безопасности.

4. ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ

Для выполнения практических работ по неорганической и аналитической химии требуются чистые реактивы, не выветрившиеся кристаллы ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др.).

Химическая промышленность вырабатывает реактивы различной чистоты: «технические» вещества (содержат значительное количество примесей), «чистые» (ч), «чистые для анализа» (ч. д. а.), химически чистые» (х. ч.) и «особо чистые» (о. с. ч.). Каждому из указанных веществ отвечает максимально допускаемое Государственным общесоюзным стандартом (ГОСТ) содержание определенных примесей. На примере нитрата бария показано содержание примесей. На примере нитрата бария показано содержание примесей в препаратах различной степени чистоты (табл.).

Таблица

ГОСТ №3777-69 для бария азотнокислого $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

№ п/п	Наименование показателя	Нормы, %		
		х. ч.	ч. д. а.	ч.
1	Азотнокислый барий, не менее	99,5	99,5	99,0
2	Нерастворимые в воде вещества, не более	0,05	0,01	0,02
3	Хлориды Cl, не более	0,0005	0,002	0,003
4	Железо Fe, не более	0,00025	0,0005	0,001
5	Тяжелые металлы, осаждающиеся сероводородом (Pb), не более	0,0005	0,001	0,002
6	Калий и натрий (K + Na), не более	0,02	0,05	0,1
7	Кальций и стронций (Ca + Sr), не более	0,05	0,1	0,2

В некоторых областях техники необходимы вещества особой чистоты. Так, в атомной и полупроводниковой промышленности требуются вещества с содержанием примесей не более $10^{-6} \dots 10^{-9} \%$. В полупроводниковых приборах содержание примесей в германии не должно превышать 1 атома на 1,5 млн атомов германия. Получен германий, содержащий 99,99999999 % основного вещества. Абсолютно чистое вещество получить невозможно вследствие растворения в нем компонентов окружающей среды. Большая часть веществ представляет собой смеси, которые могут быть гетерогенными (смеси кристаллов) и гомогенными (растворы).

Для разделения смесей на их компоненты применяется много разных методов (фильтрование, перегонка, перекристаллизация, возгонка, экстракция, хроматография и др.).

Наиболее распространенные методы разделения и очистки, такие, как перекристаллизация, сублимация и перегонка, основаны на переходах вещества из одной фазы в другую и могут быть осуществлены с применением диаграмм состояния систем и правила фаз Гиббса. Указанные методы разделения и очистки относятся к термодинамическим в отличие от методов механических (фильтрование, декантация, центрифугирование).

Очистка твердых веществ методом перекристаллизации

Очистка веществ методом перекристаллизации основана на различном изменении растворимости макровеществ и микропримеси с изменением температуры и на невысокой способности кристаллов основного вещества включать в свою структуру примеси.

Перекристаллизация применяется для очистки твердых растворимых веществ от содержащихся в них примесей, а также для разделения близких по свойствам, но различающихся по растворимости) соединений, например солей лантанидов, циркония и гафния, ниобия, тантала и др.

Необходимо указать, что растворимость вещества определяется содержанием его в насыщенном растворе при данной температуре. Растворимость может быть выражена в процентах по массе ω , т. е. числом граммов растворенного вещества в 100 г растворителя. Указанные величины связаны между собой соотношением

$$\omega = \frac{100q}{100 + q}.$$

Зависимость растворимости веществ от температуры находят в справочных таблицах.

Перекристаллизацию твердых веществ можно вести полиметрически, изотермически и с введением в концентрированный раствор очищаемого вещества других веществ.

Простейшая схема лабораторного метода полиметрической перекристаллизации состоит в следующем: 1) твердое вещество растворяют в минимальном количестве горячей воды; 2) смесь охлаждают; 3) после выпадения кристаллов основного вещества из раствора (примеси остаются в растворе) смесь фильтруют; 4) кристаллы на фильтре несколько раз промывают растворителем и сушат.

Насыщенный раствор соли, который остается после отфильтрования выпавших кристаллов, называется *маточным*. Чем меньше по размеру выделившиеся кристаллы, тем более чистыми они получаются, так как в этом случае они меньше захватывают маточного раствора, содержащего примеси других веществ. Уменьшению этих примесей содействует промывание кристаллов растворителем после отделения их от маточного раствора.

Пользуясь таблицей растворимости, можно рассчитать количество перекристаллизованной соли при охлаждении ее насыщенного раствора от высокой до низкой температуры. Так, например, можно рассчитать количество нитрата калия, которое выделится при охлаждении его насыщенного при 80 °С раствора, полученного растворением KNO₃ в 100 г воды, до 0 °С. Согласно таблице растворимости, при 80 °С 62,8 г KNO₃ растворяются в 37,2 г воды, образуя насыщенный раствор. В 100 г воды при этой температуре должно раствориться

$$\frac{62,8 \cdot 100}{37,2} = 168,8 \text{ г KNO}_3.$$

При 0 °С 11,6 г KNO₃ растворяются в 88,4 г воды, а в 100 г воды, которые были взяты в начале работы, должно раствориться

$$\frac{11,6 \cdot 100}{88,4} = 13,1 \text{ г KNO}_3.$$

Следовательно, при охлаждении насыщенного при 80 °С раствора KNO₃ в 100 г воды до 0 °С выделится

$$168,8 - 13,1 = 155,7 \text{ г KNO}_3.$$

Обычно после перекристаллизации качество полученного вещества проверяют по ГОСТу. Так, перекристаллизованная буро Na₂B₄O₇ · 10H₂O, отвечающая марке ч. д. а., может содержать: нерастворимых веществ – 0,005 %; хлоридов – не более 0,002 %; сульфатов – 0,01 %; кальция – 0,01 % железа (II) – 0,0005 %; свинца или других тяжелых металлов – 0,001 %; фосфатов – не более 0,005 %. Испытание буры на чистоту можно провести с помощью различных химических реакций. Рассмотрим некоторые из них.

Определение нерастворимых примесей. Растворяют 1 г буры в 9,5 мл воды. Раствор должен быть прозрачным.

Определение хлоридов. Около 0,5 г соли при нагревании растворяют в 10 мл H₂O, раствор охлаждают, фильтруют. К фильтрату прибавляют 2 мл раствора HNO₃ (1:3) и 1 мл 0,1 моль/л раствора AgNO₃. Образующаяся опалесценция не должна быть более опалесценции, которая получается при добавлении 2 мл HNO₃ (1:3), 1 мл 0,1 моль/л раствора AgNO₃ к 10 мл раствора хлорида натрия, содержащего 5 мг NaCl в 1 л раствора.

Определение сульфатов. Буру в количестве 0,5 г растворяют в 4 мл воды, прибавляя 2 мл HCl (1:5). Если осадок не растворяется весь, то смесь фильтруют. К фильтрату прибавляют 1 мл 10%-го раствора BaCl₂ и оставляют стоять на 15 мин. При отсутствии сульфатов не должен выделяться осадок или образовываться муть.

Определения кальция. В 100 мл воды при нагревании растворяют 0,5 г буры, раствор фильтруют и к фильтрату добавляют 5 мл 10%-го раствора NH₄Cl, 2 мл 4%-го раствора (NH₄)₂C₂O₄ и нагревают до кипения. Раствор должен быть прозрачным.

Определение содержания карбонатов. Взвешивают 1...2 г вещества на теххимических весах, помещают в фарфоровую чашку, растворяют в 15...30 мл воды при нагревании и в горячий раствор по каплям вносят 2...5 мл 25%-го раствора HCl. Если препарат чистый, то не будет наблюдаться выделение пузырьков углекислого газа.

Очистка веществ методом возгонки

Возгонка (сублимация) – переход твердого вещества в пар без плавления. Если примеси обладают более низким давлением пара, чем основное вещество, то последнее будет находиться в газовой фазе практически без примесей и при конденсации образуются чистые кристаллы.

Очистка веществ методом перегонки

Перегонка, или дистилляция, основана на превращении жидкости в пар с последующей конденсацией пар в жидкость. Этим методом отделяют жидкость от растворенных в ней веществ или менее летучих жидкостей. Так, например, с помощью перегонки очищают природную воду от солей, которые в ней содержатся. В результате получается дистиллированная вода, лишенная этих солей или содержащая их лишь в крайне малых количествах.

Лабораторная работа

«Очистка медного купороса перекристаллизацией»

Цель работы: 1. Получить определенное количество очищенного медного купороса.

2. Очистить определенное количество медного купороса однократной перекристаллизацией и рассчитать количество полученного очищенного медного купороса.

Медный купорос CuSO₄·5H₂O – кристаллы синего цвета, выветривающиеся на воздухе. При 100 °С медный купорос начинает терять кристаллизационную воду, а при 220 °С образует белый порошок безводной соли CuSO₄, который при 653–720 °С распадается на CuO и SO₃.

Медный купорос содержит примесь хлорид-ионов, ионов Fe^{2+} и ионов других металлов. При очистке технического медного купороса железо (II) окисляют в железо (III) пероксидом водорода и гидроксид железа (III) осаждают щелочью. Для этого 20 г технического $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл горячей воды, прибавляют 1 мл 3%-го раствора H_2O_2 и 1 мл 20%-го раствора NaOH . Смесь кипятят и осадок отфильтровывают. Фильтрат упаривают в выпарительной чашке на бане до появления кристаллической пленки и охлаждают, выпавшие кристаллы фильтруют и промывают холодной водой.

Для получения более чистых кристаллов медного купороса освобожденную от ионов металлов соль перекристаллизовывают из водного раствора, как описано ниже.

Для выполнения работы по очистке медного купороса каждому студенту нужно получить у преподавателя индивидуальное задание, которое может иметь двойкий характер:

1) получить определенное количество очищенного вещества; например, пользуясь таблицей или кривой растворимости веществ, вычислить, какое количество воды и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять для приготовления насыщенного при 80°C раствора, из которого при последующем охлаждении до 20°C выделилось бы 5 г медного купороса;

2) очистить имеющееся в распоряжении работающего определенное количество вещества; например, рассчитать, какое количество очищенного медного купороса получится в результате однократной перекристаллизации 40 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (раствор охлаждается от 80°C до 20°C); рассчитать также количество воды, необходимое для приготовления насыщенного при 80°C раствора соли из 40 г соли.

Метод расчета продемонстрируем на задании первого типа: при охлаждении насыщенного раствора при 80°C раствора медного купороса до 20°C выделить 5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Из таблицы растворимости (П. 1) находим, что растворимость безводной соли CuSO_4 при 80°C составляет 34,9 % (масс.), а при 20°C – 17,2 %. Указанные количества CuSO_4 , содержащиеся в 100 г насыщенного раствора, пересчитаем в количества водной соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, используя пересчетный коэффициент:

$$k = \frac{M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CuSO}_4}} = \frac{250}{160} = 1,56.$$

(M – молекулярная масса солей); 34,9 г CuSO_4 соответствует $34,9 \cdot 1,56 = 54,44$ г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; а 17,2 г CuSO_4 – $17,2 \cdot 1,56 = 25,83$ г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

В 100 г насыщенных растворов:
 при 80 °С на 54,44 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ приходится 45,56 г H_2O ;
 при 20 °С на 26,83 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ приходится 73,17 г H_2O ;
 при 20 °С на x г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ приходится 45,56 г H_2O ;

$$\text{откуда } x = \frac{26,83 \cdot 45,56}{73,17} = 16,71 \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} .$$

Итак, при охлаждении 100 г насыщенного при 80 °С раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, содержащего 45,56 г воды, в насыщенном при 20 °С растворе в указанном количестве воды будет растворено 16,71 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а в осадок выделится

$$54,44 \text{ г} - 16,71 \text{ г} = 37,73 \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} .$$

Далее следует рассчитать количества $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и воды, необходимые для приготовления такого количества насыщенного при 80 °С раствора, чтобы после его охлаждения до 20 °С выделилось 5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: для выделения 37,73 г соли необходимо 45,56 г воды, а для выделения 5 г соли необходимо x г воды, откуда

$$x = \frac{5 \cdot 45,56}{37,73} = 6,04 \text{ г } \text{H}_2\text{O};$$

для выделения 37,73 соли необходимо 54,44 г соли, для выделения 5 г соли необходимо y г соли, откуда

$$y = \frac{5 \cdot 54,44}{37,73} = 7,21 \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} ,$$

т. е. для получения 5 г перекристаллизованного медного купороса необходимо приготовить при 80 °С раствор, содержащий 6,04 г воды и 7,21 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Возможны и другие варианты расчета. Приведем в общем виде один из методов расчета, применимый для указанных выше заданий обоих типов.

1. Если соль образует кристаллогидрат, то можно вычислить коэффициент

$$k = \frac{M_{\text{водн}}}{M_{\text{б/в}}}$$

(M – молекулярная масса водной и безводной солей и $M_{\text{водн}} = M_{\text{б/в}} + 18n$, где n – число молей воды в кристаллогидрате).

2. Растворимость безводной соли L_2 , L_1 при соответствующих температурах t_2 и t_1 ($t_2 > t_1$) необходимо пересчитать на растворимость водной соли и одновременно учесть, что как для высокой, так и для низкой температур справедливо соотношение

$$\frac{L_i k}{(100 - L_i k)} = \text{const},$$

где L_i – растворимость безводной соли в массовых процентах при соответствующей температуре.

3. Пусть для низкой температуры $\text{const} = C_1$, а для высокой – $\text{const} = C_2$; m – масса исходного кристаллогидрата, взятого для перекристаллизации; m_1 – масса очищенного кристаллогидрата; $q_{\text{H}_2\text{O}}$ – масса воды, необходимая для растворения кристаллогидрата массой m при температуре t_2 . Тогда

$$C_1 = \frac{m}{q_{\text{H}_2\text{O}}};$$

$$C_2 = \frac{(m - m_1)}{q_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Решая совместно полученные уравнения, имеем:

а) для приготовления насыщенного раствора при температуре t_2 необходимо взять водной соли

$$m = \frac{m_1 \cdot C_2}{C_2 - C_1} [\text{г}],$$

а воды

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{C_2} [\text{г}];$$

б) если имеется m граммов исходной соли (кристаллогидрата) и для её растворения необходимо $q_{\text{H}_2\text{O}}$ граммов воды, то в результате перекристаллизации выделится чистого кристаллогидрата

$$m_1 = \frac{m(C_2 - C_1)}{C_2} [\text{г}].$$

Приборы и реактивы: раствор нитрата серебра, раствор азотной кислоты, дистиллированная вода, сульфат меди (крис-т.), мерный цилиндр, стакан, стеклянная палочка, коническая колба, воронка, бумажные фильтры, термометр от 0 до 100 °С, весы теххимические, плитка электрическая.

1. Отмерить цилиндром вычисленное количество дистиллированной воды, вылить в стакан, нагреть до 80 °С и растворить при помешивании стеклянной палочкой навеску медного купороса, взятого с избытком в 10 % от рассчитанного количества.

2. Для проверки, содержатся ли в приготовленном растворе ионы хлора, налить в коническую пробирку 3 капли раствора, добавить 1 каплю раствора AgNO_3 и 2 капли азотной кислоты.

3. После испытания на хлорид-ион нагретый до $80\text{ }^\circ\text{C}$ раствор медного купороса для отделения нерастворимых примесей отфильтровать в чашку через воронку. Насыщенный раствор при таком фильтровании не будет охлаждаться, а значит, вещество не будет кристаллизоваться на фильтре и тем самым затруднять процесс фильтрования.

Контрольные задания

1. От каких примесей очищается вода при фильтровании и перегонке? Как из морской воды получить чистую воду?

2. Какие вещества для очистки следует перегонять под пониженным давлением? Привести примеры.

3. Сколько граммов воды и нитрата калия необходимо взять для приготовления насыщенного при $80\text{ }^\circ\text{C}$ раствора, чтобы после охлаждения его до $0\text{ }^\circ\text{C}$ выделилось 150 г чистой соли (П. 1)?

4. На чем основан метод высаливания из водного раствора хлорида натрия: а) хлористым водородом; б) этиловым спиртом?

5. От чего и чем необходимо очищать аммиак, полученный нагреванием в колбе Вюртца смеси NH_4Cl и $\text{Ca}(\text{OH})_2$?

6. При взаимодействии 500 г карбоната кальция с избытком соляной кислоты образовалось 112 л диоксида углерода при нормальных условиях. Определить чистоту (в %) карбоната кальция.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТОВ

Количества элементов, входящих в состав химических соединений, находятся между собой в определенных и постоянных отношениях (закон постоянства состава). Эти отношения соответствуют их эквивалентам, т. е. с одним эквивалентом любого элемента соединяется один эквивалент другого элемента. В этом состоит суть закона эквивалентов.

Эквивалентом элемента называется такое его количество, которое может при химических реакциях присоединять или замещать 1 моль атомов водорода или 1/2 моль атомов кислорода.

Эквивалент есть количество вещества, и выражается в молях.

Эквивалентным объемом называется объем, который занимает при данных условиях 1 эквивалент рассматриваемого вещества. Например, при нормальных условиях эквивалентный объем водорода равен 11,2 л, эквивалентный объем кислорода 5,6 л.

Если элемент образует соединение с водородом или кислородом, эквивалент его может быть определен непосредственно из этого соединения (метод прямого определения).

Если элемент вытесняет водород из его соединений, то эквивалент такого элемента можно определить по количеству вещества, массе или объему выделенного водорода (метод вытеснения).

Во многих случаях эквивалент определяют по соединению с другим элементом (не водородом и не кислородом), величина эквивалента которого известна (метод косвенного определения).

Эквивалентом сложного вещества называется такое его количество, которое взаимодействует с одним эквивалентом любого другого вещества.

$$\text{Эквивалент кислоты равен } \frac{1}{\text{основность}} \text{ моль.}$$

Эквивалентная масса кислоты равна частному от деления молярной массы кислоты на ее основность.

Например, для фосфорной кислоты H_3PO_4 :

$$M = 98 \text{ г/моль, } \text{Э} = 1/3 \text{ моль, } m_{\text{э}} = M \cdot \text{Э} = 98 \text{ г/моль} \cdot 1/3 \text{ моль} = 32,7 \text{ г.}$$

Эквивалент основания равен 1/кислотность моль. Эквивалентная масса основания равна частному от деления массы моля основания на его кислотность или произведению молярной массы на эквивалент.

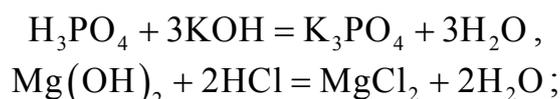
$$\text{Эквивалент соли} = \frac{1 \text{ моль}}{\text{общая валентность атомов металла в молекуле соли}}.$$

Эквивалентная масса соли равна частному от деления массы моля соли на общую валентность атомов металла в молекуле соли или произведению молярной массы соли на эквивалент.

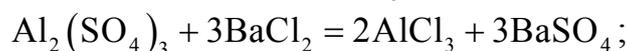
Подобно эквиваленту элемента, эквивалент сложного вещества и его эквивалентная масса могут иметь несколько значений и определяются характером его превращений в химической реакции.

Пример 1.

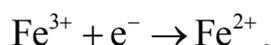
а) Определите эквивалент H_3PO_4 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в реакциях нейтрализации



б) Определите эквивалент $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в обменной реакции



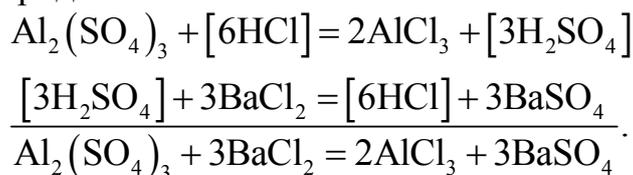
в) Определите эквивалент Fe^{3+} в реакции



Решение.

а) В приведенных кислотно-основных реакциях в молекуле H_3PO_4 замещаются три иона водорода, а молекула $\text{Mg}(\text{OH})_2$ взаимодействует с двумя ионами водорода. Эквиваленты фосфорной кислоты и гидроксида магния в этих реакциях равны $1/3 \text{H}_3\text{PO}_4$ и $1/2 \text{Mg}(\text{OH})_2$ соответственно.

б) Эквивалент соли $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в обменной реакции можно определить, пользуясь вспомогательными реакциями, протекающими с участием ионов водорода:



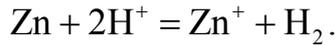
Как видно, одна молекула соли $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ эквивалента шести ионами водорода. Следовательно,

$$\mathcal{E}_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 1/6 \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3.$$

в) В приведенной реакции ион Fe^{3+} восстанавливается одним электроном

$$\mathcal{E}_{\text{Fe}^{3+}} = \text{Fe}^{3+}.$$

Пример 2. Сколько цинка растворится в кислоте, если при 18°C и 101 кПа выделится H_2 объемом 112 мл ?



Отсюда эквивалент цинка равен $1/2$ атома цинка, а фактор эквивалентности водорода – $1/2$ молекулы водорода:

$$\mathfrak{E}(\text{Zn}) = 1/2\text{Zn}, \quad \mathfrak{E}(\text{H}_2) = 1/2\text{H}_2.$$

Для решения задачи определим количество молей эквивалентов выделившегося водорода при н. у. Для этого приведем объем газа к н. у.:

$$\frac{V_0 \cdot P_0}{T_0} = \frac{V \cdot P}{T},$$

где V_0 и V – объемы водорода при н. у. и заданных условиях соответственно; T – заданная температура, К; P_0 и P – давление при н. у. и заданных условиях соответственно.

$$V_0 = \frac{V \cdot P \cdot 273}{(P_0 \cdot T)} = 112 \text{ мл.}$$

Так как объем моля H_2 при н. у. равен 22,4 л, то в данном случае выделилось $112/22400 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль H_2 или $2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 0,01$ моль эквивалентов H_2 .

По закону эквивалентов моль эквивалентов одного вещества реагирует с молем эквивалентов другого вещества. Массу моля эквивалентов называют молярной массой эквивалента M_3 . Таким образом, с 0,01 моль эквивалентов водорода должно прореагировать 0,01 моль эквивалентов цинка.

$$\mathfrak{E}(\text{Zn}) = 32,5 \text{ г/моль.}$$

$$m(\text{Zn}) = 0,01 \cdot 32,5 = 0,325 \text{ г.}$$

Лабораторная работа

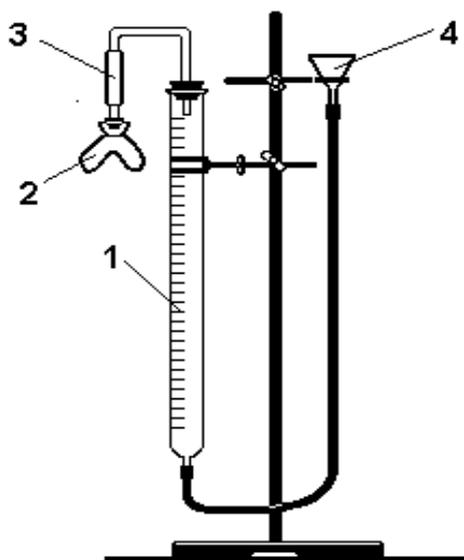
«Определение эквивалентной и атомной массы металла»

Цель работы. Определить эквивалентную и атомную массы металла методом вытеснения водорода из кислоты, с применением закона эквивалентов.

Приборы и реактивы. Прибор для определения эквивалента металла, сосуд Ландольта, разновес, термометр, барометр, мензурка на 25...50 мл, воронка с длинным концом, навеска металла (х. ч.) около 0,1 г, раствор хлороводородной кислоты 2 н, стаканчик химический на 50 мл.

Опыт проводится в приборе, показанном на рис.

Взвешенный металл поместить в одно колено сосуда Ландольта. В другое колено, через воронку с длинным концом, налить 10...12 мл 2 н раствора хлороводородной кислоты. Плотно закрыть пробки в бюретке и в сосуде Ландольта и испытать прибор на герметичность.



*Рис. Прибор для определения эквивалентной массы металла:
1 – бюретка; 2 – сосуд Ландольта; 3 – резиновая трубка; 4 – воронка*

Вопросы, на которые нужно ответить и записать в разделе «Выводы»:

а) изменяется ли масса газа в герметически закрытом приборе при изменении положения уравнительного сосуда?

б) под каким давлением по сравнению с атмосферным будет находиться газ в сосуде, если уровень в бюретке:

- выше уровня в уравнительном сосуде;
- ниже уровня в сосуде;
- на одном уровне.

Для того чтобы проверить прибор на герметичность, необходимо в бюретку налить воду, которая заполняет также и резиновую трубку, соединяющую бюретку с воронкой. Затем бюретку закрыть пробкой, соединить с пробиркой и заметить уровень воды в бюретке. Опусканием кольца штатива переместить воронку вниз. Если прибор герметичен, то в первый момент при опускании воронки уровень воды в бюретке немного понижается, но потом остается постоянным. Если же уровень воды будет понижаться непрерывно, это означает, что прибор пропускает воздух и следует исправить дефекты, допущенные при его сборке.

После испытания прибора на герметичность, не поднимая уравнительный сосуд, наклонить штатив и перелить кислоту в колено сосуда Ландольта, где находится металл. Тотчас начинается выделение водорода и вытеснение воды из бюретки в уравнительный сосуд. По окончании реакции через 5...10 мин, когда газ в пробирке принял температуру окружающего воздуха, необходимо воду в бюретке и уравнительном сосуде привести к одному уровню, чтобы давление внутри прибора было

равно атмосферному. Если в течение 0,5...1 мин уровень не изменяется, определить объем выделившегося водорода от нуля до данного уровня.

Запись данных опыта и расчеты:

1. Сделать схематический рисунок прибора.
2. Записать результаты измерений в следующей форме:
 - масса металла m , кг;
 - объем выделившегося водорода, V , м³;
 - температура абсолютная $T = (t \text{ } ^\circ\text{C} + 273)$, К;
 - давление атмосферное P , Па;
 - давление насыщенного водяного пара при данной температуре $P_{\text{H}_2\text{O}}$, Па (табл. см. ниже);
 - давление парциальное водорода, $P_{\text{H}_2} = P - P_{\text{H}_2\text{O}}$, Па.
3. Рассчитать эквивалентную массу металла двумя путями:

1 путь:

3.1. Вычислить массу (m Клапейрона–Менделеева) вытесненного водорода по уравнению.

Уравнение состояния идеального газа связывает массу (m , кг), температуру (T , К), давление (P , Па) и объем (V , м³) газа с его молярной массой (M , кг/моль):

$$PV = \frac{m \cdot R \cdot T}{M}.$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная 8,314 Дж/ (моль·К).

3.2. На основании закона эквивалентов вычислить эквивалентную массу металла

$$\frac{m_{\text{Me}}}{m_{\text{H}_2}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Me}}}{\mathcal{E}_{\text{H}_2}}.$$

2 путь:

3.2.1. Привести объем выделившегося водорода к нормальным условиям по уравнению Клапейрона, т. е. определить

$$\frac{V_0 \cdot P_0}{T_0} = \frac{V \cdot P}{T},$$

где P_0 и V_0 – давление и объем газа при нормальных условиях ($T_0 = 273$ К) причем ($P_0 = 101333$ Па); P и V – давление и объем газа при данной температуре T .

3.2.2. Зная эквивалентный объем водорода, рассчитать эквивалентную массу металла, исходя из следующего выражения:

$$\frac{m_{\text{Me}}}{V_{\text{OH}_2}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Me}}}{\mathcal{E}_{\text{vH}_2}}.$$

4. Рассчитать атомную массу металла, исходя из формулы:

$$A = \mathcal{E}_{\text{Me}} \cdot B,$$

где B – валентность металла.

5. Определить относительную ошибку опыта по формуле

$$\sigma_{\text{отн}} = \frac{A_{\text{теор}} - A_{\text{опыт}}}{A_{\text{теор}}} \cdot 100 \%$$

Выводы. (Краткое описание полученных результатов).

Таблица

Давление насыщенного водяного пара в равновесии с водой

Температура, °C (K)	Давление пара, мм рт. ст. (Па·10 ³)
0 (273)	4,58 (0,61)
5 (278)	6,54 (0,87)
10 (283)	9,20 (1,23)
15 (288)	12,79 (1,70)
16 (289)	13,63 (1,82)
17 (290)	14,53 (1,93)
18 (291)	15,47 (2,06)
19 (292)	16,48 (2,20)
20 (293)	17,53 (2,37)
21 (294)	18,65 (2,48)
22 (295)	19,82 (2,64)
23 (296)	21,09 (2,80)
24 (297)	22,37 (2,98)
25 (298)	23,75 (3,16)

Контрольные задания

1. Сколько молекул содержится в одном мл любого газа при нормальных условиях?

1) $6,02 \cdot 10^{23}$; 2) $2,7 \cdot 10^{23}$; 3) $3,01 \cdot 10^{20}$; 4) $6,02 \cdot 10^{20}$; 5) $2,7 \cdot 10^{19}$.

2. Плотность газа по гелию равна 19,5. Какова молекулярная масса этого газа?

1) 19,5; 2) 39,0; 3) 58,5; 4) 78,0; 5) 97,5.

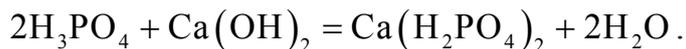
3. 0,05 г металла вытесняют из кислоты 28 мл водорода (объём приведён к нормальным условиям с учётом давления водяного пара). Чему равна эквивалентная масса металла?

1) 5 г; 2) 10 г; 3) 15 г; 4) 20 г; 5) 25 г.

4. Сколько оксида получится при окислении 3 г металла, эквивалентная масса которого равна 12 г?

1) 3 г; 2) 6 г; 3) 5 г; 4) 10 г; 5) 12 г.

5. Чему равен эквивалент фосфорной кислоты в реакции



1) 1/3 моль; 2) 1/2 моль; 3) 1 моль; 4) 1/6 моль; 5) 2 моль.

6. Сколько молекул содержится в 3,2 г кислорода?

1) $6,02 \cdot 10^{23}$; 2) $6,02 \cdot 10^{22}$; 3) $3,01 \cdot 10^{23}$; 4) $3,01 \cdot 10^{22}$; 5) $6,02 \cdot 10^{24}$.

7. Какой оксид соответствует кислоте $\text{H}_3\text{V}_3\text{O}_9$?

1) VO ; 2) VO_2 ; 3) V_2O_3 ; 4) V_2O_4 ; 5) V_2O_5 .

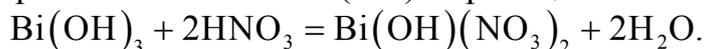
8. Чему равна эквивалентная масса железа в оксиде, если в 40 г оксида содержится 28 г железа?

1) 55,9 г; 2) 28,0 г; 3) 14,0 г; 4) 18,7 г; 5) 37,4 г.

9. Какой объём займёт смесь газов, состоящая из 56 г азота и 6 г водорода (при нормальных условиях)?

1) 22,4 л; 2) 11,2 л; 3) 112 л; 4) 224 л; 5) 5,6 л.

10. Чему равен эквивалент $\text{Bi}(\text{OH})_3$ в реакции



1) 1 моль; 2) 1/2 моль; 3) 1/3 моль; 4) 2 моль; 5) 3 моль.

11. Одна и та же масса металла соединяется с 1,591 г галогена и с 70,2 см² кислорода, измеренного при н. у. Вычислите массу моля эквивалентов галогена.

Ответ: 126,9 г.

12. На нейтрализацию H_3PO_4 массой 0,943 г израсходовано КОН массой 1,291 г. Вычислите массу моля эквивалентов кислоты.

Ответ: 41 г.

13. Чему равна масса моля эквивалентов воды при взаимодействии её: а) с натрием; б) с оксидом натрия.

Ответ: 18 г; 9 г.

14. При восстановлении оксида металла массой 1,2 г водородом образовалась вода массой 0,27 г. Вычислите массу моля эквивалентов оксида и моля эквивалентов металла.

Ответ: 40 г; 32 г.

15. Составьте уравнения реакций взаимодействия $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с соляной кислотой, протекающих с образованием: а) дигидрохлорида; б) гидроксохлорида; в) хлорида железа. Определите молярную массу эквивалента $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в каждой из этих реакций.

Ответ: 106,8 г/моль; 53,4 г/моль; 35,6 г/моль.

16. При взаимодействии трехвалентного металла массой 3,24 г с кислотой выделился водород объемом 4,03 л, измеренный при н. у. Вычислите массы моля эквивалентов и моля атомов металла.

Ответ: 9 г; 27 г.

6. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Неорганические соединения могут классифицироваться как по составу, так и по свойствам (функциональным признакам). По составу они, прежде всего, подразделяются на двухэлементные (бинарные) и многоэлементные соединения.

К бинарным соединениям относятся, например, соединения элементов с кислородом (оксиды), галогенами (галиды – фториды, хлориды, бромиды, иодиды), серой (сульфиды), азотом (нитриды), фосфором (фосфиды), углеродом (карбиды), соединения металлов с водородом (гидриды). Al_2O_3 – оксид алюминия (но OF_2 – фторид кислорода, так как фтор – более электроотрицательный элемент, чем кислород), NaCl – хлорид натрия, CaC_2 – карбид кальция и т. д. Если менее отрицательный элемент может находиться в различных состояниях окисленности, то в скобках римскими цифрами указывается его степень окисленности: например, CO – оксид углерода (II), CO_2 – оксид углерода (IV), FeCl_3 – хлорид железа (III). Вместо степени окисленности менее электроотрицательного атома в названии бинарного соединения можно указывать греческими числительными (моно, ди, три, тетра, пента, гекса) число атомов более электроотрицательного элемента, входящих в состав соединения: например, CO – монооксид углерода, CO_2 – диоксид углерода, FeCl_3 – трихлорид железа, SF_6 – гексафторид серы.

Исключением из указанных правил являются водородные соединения неметаллов, проявляющие свойства кислот; их названия образуются по правилам, принятым для кислот (см. ниже).

Среди многоэлементных соединений важную группу образуют *гидроксиды*, т. е. вещества, в состав которых входят гидроксильные группы OH и которые можно рассматривать как соединения оксидов с водой. К ним относятся как основания (основные гидроксиды) – NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др., так и кислоты (кислотные гидроксиды) – HNO_3 , H_2SO_4 и др., а также вещества, способные проявлять как кислотные, так и основные свойства (амфотерные гидроксиды). Названия гидроксидов, проявляющих свойства кислот, образуются по правилам, установленным для кислот (см. ниже). Названия основных гидроксидов образуются из слова «гидроксид» и названия элемента в родительном падеже, после которого, в случае необходимости, римскими цифрами в скобках указывается степень окисленности элемента. Например, LiOH – гидроксид лития, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – гидроксид железа (II).

По функциональным признакам неорганические соединения подразделяются на классы в зависимости от характерных функций, выполняе-

мых ими в химических реакциях. Так, оксиды подразделяются на *несолеобразующие* (безразличные) и *солеобразующие*. Последние в свою очередь, делятся на основные, кислотные и амфотерные.

Основными называются оксиды, которые образуют соли при взаимодействии с кислотами или кислотными оксидами. Основным оксидам отвечают основания. Например, оксиду кальция CaO отвечает основание гидроксид кальция Ca(OH)₂; оксиду кадмия CdO – гидроксид кадмия Cd(OH)₂.

Кислотными называются оксиды, которые образуют соли при взаимодействии с основаниями или с основными оксидами. Присоединяя прямо или с основными оксидами. Присоединяя прямо или косвенно воду, кислотные оксиды образуют кислоты, например, диоксид кремния SiO₂ – кремниевую кислоту H₂SiO₃, оксид азота (V) N₂O₅ – азотную кислоту HNO₃.

Кислотные оксиды могут быть получены путем отнятия воды от соответствующих кислот, поэтому их называют также ангидридами кислот.

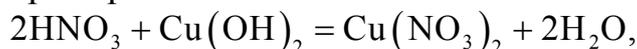
Амфотерными называются оксиды, которые образуют соли при взаимодействии как с кислотами, так и с основаниями. К амфотерным оксидам относятся, например, ZnO, Al₂O₃, SnO, SnO₂, PbO, Cr₂O₃.

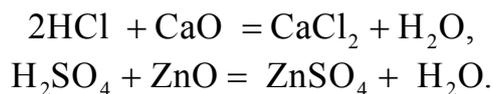
Несолеобразующие оксиды не взаимодействуют ни с кислотами, ни с основаниями. К ним относятся оксид азота (I) N₂O, оксид азота (II) NO и др.

Существуют соединения элементов с кислородом, которые по составу относятся к классу оксидов, но по своему строению и свойствам принадлежат к классу солей. Это так называемые пероксиды или перекиси. *Пероксидами* называются соли пероксида водорода H₂O₂, например, Na₂O₂, CaO₂. Характерной особенностью строения этих соединений является наличие в их структуре двух связанных между собой атомов кислорода («кислородный мостик»): –O–O–.

Важный класс неорганических соединений, выделяемый по функциональным признакам, составляют *кислоты*. С позиций теории электролитической диссоциации к кислотам относятся вещества, способные диссоциировать в растворе с образованием ионов водорода. С точки зрения протолитической (протонной) теории кислот и оснований кислотами называются вещества, которые могут быть донорами протонов, т. е. способны отдавать ион водорода.

Характерным свойством кислот является их способность взаимодействовать с основаниями, основными и амфотерными оксидами с образованием солей, например:

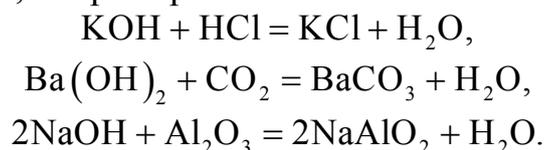




По наличию кислорода в своем составе кислоты делятся на *кислородсодержащие* (например, H_2SO_4 , HNO_3) и *бескислородные* (например, HBr , H_2S). По числу содержащихся в молекуле кислоты атомов водорода, способных замещаться атомами металла, различают кислоты одноосновные (например, хлороводород HCl , азотистая кислота HNO_2), двухосновные (сернистая H_2SO_3 , угольная H_2CO_3), трехосновные (ортофосфорная H_3PO_4) и т. д.

Еще один важный класс неорганических соединений, характеризующийся общими свойствами, образуют основания. Согласно теории электролитической диссоциации, к ним относятся вещества, способные диссоциировать в растворе с образованием гидроксид ионов, т. е. основные гидроксиды.

Характерным свойством оснований является их способность взаимодействовать с кислотами, кислотными или амфотерными оксидами с образованием солей, например:



С точки зрения протолитической (протонной) теории основаниями считают вещества, которые могут быть акцепторами протонов, т. е. способны присоединять ион водорода. С этих позиций к основаниям следует относить не только основные гидроксиды, но и некоторые другие вещества, например аммиак, молекула которого может присоединять протон, образуя ион аммония:

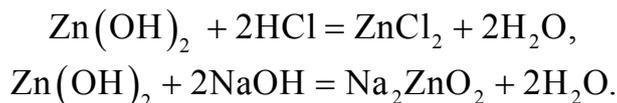


Действительно, аммиак, подобно основным гидroxидам, способен реагировать с кислотами с образованием солей:



В зависимости от числа протонов, которые могут присоединяться к основанию, различают основания однокислотные (например, LiOH , KOH , NH_3), двухкислотные [$\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$] и т. д.

Амфотерные гидроксиды способны диссоциировать в водных растворах как по типу кислот (с образованием катионов водорода), так и по типу оснований (с образованием гидроксильных анионов); они могут быть и донорами, и акцепторами протонов. Поэтому амфотерные гидроксиды образуют соли при взаимодействии как с кислотами, так и с основаниями. При взаимодействии с кислотами амфотерные гидроксиды проявляют свойства оснований, а при взаимодействии с основаниями – свойства кислот:

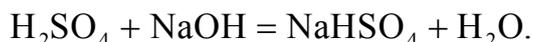


К амфотерным гидроксидам относятся, например, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

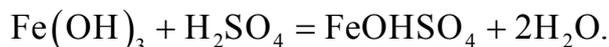
Соли можно рассматривать как продукты полного или частичного замещения атомов водорода в молекуле кислоты атомами металла или как продукты полного или частичного замещения гидроксогрупп в молекуле основного гидроксида кислотными остатками. При полном замещении атомов водорода в молекуле кислоты образуются *средние (нормальные) соли*, при неполном – *кислые соли (гидросоли)*. Кислые соли образуются многоосновными кислотами.

При частичном замещении гидроксогрупп в молекуле основного гидроксида кислотными остатками образуются *основные соли (гидроксо-соли)*. Основные соли могут быть образованы только многокислотными гидроксидами.

Кислые соли получают при взаимодействии кислот с основаниями в тех случаях, когда количество взятого основания недостаточно для образования средней соли, например:



Основные соли образуются в тех случаях, когда взятого количества кислоты недостаточно для образования средней соли, например:



Лабораторная работа **«Основные классы неорганических соединений»**

Цель работы. Повторить классы неорганических соединений, способы их получения, химические свойства. Выполнить контрольные задания.

Приборы и реактивы. Вода дистиллированная, гидроксид натрия (2н), гидроксид кальция (2 н), соляная кислота (2 н), серная кислота (2н), гидрокарбонат натрия (2 н), сульфат меди (0,5 н), сульфат хрома (0,5 н), нитрат бария (0,5 н), нитрат свинца (0,5 н), сульфат натрия (2 н), фенолфталеин, оксид кальция (порошок), оксид меди (II) (порошок), оксид цинка (порошок), оксид магния (порошок), хлорид кальция (крист.), гидрокарбонат натрия (крист.), сера (крист.), лакмус (бумажн. полоски), штатив с пробирками.

Опыт 1. Получение оксидов

Разложение солей. В сухую пробирку насыпать 1 см³ порошка гидрокарбоната натрия. Отметить цвет соли. Пробирку закрыть пробкой с газоотводной трубкой и опустить трубку в пробирку с известковой водой. Осторожно нагреть пробирку в пламени спиртовки. Наблюдать конденсацию пара воды на холодных частях пробирки и помутнение известковой воды. Чем объяснить наблюдаемое явление? Написать уравнения реакций происходящих процессов.

Разложение гидроксидов. Получить гидроксид меди взаимодействием 5 капель раствора сульфата меди с раствором щелочи. Отметить цвет образующегося осадка. Нагреть его. Что образуется? Составить уравнение реакции.

Действие кислот на соли. В пробирку налить 1 мл раствора карбоната натрия и добавьте к нему столько же соляной или серной кислоты. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

Опыт 2. Установление характера оксидов

Отношение оксидов к воде. В одну из пробирок внести микрошпателем немножко оксида кальция, а в другую оксида меди (II). В каждую из них прилить 1...2 мл воды. Содержимое пробирки взболтать, а когда осадки осядут, прибавьте 1–2 капли фенолфталеина. В какой пробирке и почему появляется малиновое окрашивание? Написать уравнение происходящей реакции.

В железной ложечке нагреть кусочек серы до воспламенения. (В вытяжном шкафу!) Опустить ложку в колбу, на дне которого налита вода и сверху закройте ее стеклянной пластинкой. Когда сера сгорит, воду в колбе взболтать и испытать раствор синей лакмусовой бумажкой или добавить 2–3 капли метилоранжа. Почему меняется цвет индикатора? Составить уравнения реакции горения серы и растворения образующегося кислотного оксида в воде.

Взаимодействие с кислотами и основаниями. В одну пробирку внести микрошпателем немного оксида магния, в другую оксида цинка. Добавить в каждую пробирку 1 мл 2 н раствора серной кислоты. Пробирки подогреть. Что наблюдается: написать уравнения реакций. Повторить предыдущий опыт, только вместо кислоты взять раствор щелочи. Какой из взятых оксидов реагирует со щелочью, какими свойствами он обладает? Составить уравнение реакции, учитывая, что получается комплексное соединение $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$.

Опыт 3. Амфотерные гидроксиды

В двух пробирках из имеющихся реактивов $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и NaOH получить зеленовато-серый осадок гидроксида хрома (III). В одну пробирку добавить соляной кислоты, в другую избыток едкого натра. Отметить цвет полученных растворов и объяснить происходящие явления. Написать уравнения реакций.

Опыт 4. Образование основной соли

К 1 мл раствора сульфата меди прилить раствор соды до образования голубого осадка основной соли. Составить уравнение реакции. Назвать образующуюся соль.

Опыт 5. Получение средней соли

К 1 мл раствора нитрата бария прилить по каплям раствор сульфата натрия. Отметить цвет осадка. Составить молекулярное и ионное уравнение реакции. Назвать соль, которая выпала в осадок.

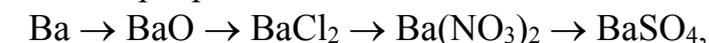
В пробирку с 1 мл раствора нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ прилить раствор серной кислоты до образования осадка. Какая соль выпала в осадок? Назовите её. Составить молекулярные и ионные уравнения реакции.

Контрольные задания

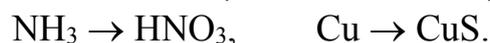
1. Написать формулы ангидридов указанных кислот: H_2SO_4 , H_3BO_3 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, HOCl , HMnO_4 .

2. Написать формулы оксидов, соответствующих указанным гидроксидам: H_2SiO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, H_3AsO_4 , H_2WO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

3. Составить уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить указанные превращения:



4. Написать уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



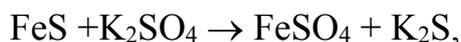
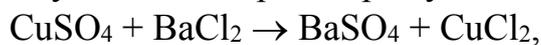
5. Какие из указанных газов вступают в химическое взаимодействие с раствором щелочи: HCl , H_2S , NO_2 , N_2 , Cl_2 , CH_4 , SO_2 , NH_3 ? Написать уравнения соответствующих реакций.

6. Какие соли можно получить, имея в своем распоряжении CuSO_4 , AgNO_3 , K_3PO_4 , BaCl_2 ? Написать уравнения реакций и назвать полученные соли.

7. Назвать следующие соединения: K_2O_2 , MnO_2 , BaO_2 , MnO , CrO_3 , V_2O_5 .

8. Как доказать амфотерный характер ZnO , Al_2O_3 , $Sn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$?

9. Можно ли осуществить в растворах указанные ниже реакции:



Дать мотивированный ответ.

10. Можно ли получить раствор, содержащий одновременно:
а) $Ba(OH)_2$ и HCl ; б) $CaCl_2$ и Na_2CO_3 ; в) $NaCl$ и $AgNO_3$; г) KCl и $NaNO_3$.
Указать, какие комбинации невозможны и почему.

11. Какие из перечисленных кислот образуют кислые соли: HJ , H_2Se , H_2SeO_3 , $H_2C_2O_4$, CH_3COOH ?

12. Какие кислоты могут быть получены непосредственным взаимодействием с водой оксидов: P_2O_5 , CO_2 , N_2O_5 , NO_2 , SO_3 ?

13. С какими из перечисленных ниже веществ будет реагировать соляная кислота: N_2O_5 , $Zn(OH)_2$, CaO , $AgNO_3$, H_3PO_4 , H_2SO_4 ? Составить уравнения реакций.

14. Какие из указанных веществ реагируют с гидроксидом натрия: HNO_3 , CaO , CO_2 , $CuSO_4$, $Cd(OH)_2$, P_2O_5 ? Составить уравнения реакций.

15. Написать уравнения реакций, свидетельствующих об основных свойствах FeO , Cs_2O , HgO , Bi_2O_3 .

16. Написать уравнения реакций, доказывающих кислотный характер SeO_2 , SO_3 , Mn_2O_7 , P_2O_5 , CrO_3 .

17. Составить уравнения реакций получения хлорида магния:
а) действием кислоты на металл; б) действием кислоты на основание;
в) действием соли на соль.

18. Составить уравнения реакций между кислотами и основаниями, приводящих к образованию солей: $NaNO_3$, $NaHSO_4$, Na_2HPO_4 , K_2S , $Fe_2(SO_4)_3$.

19. Какие вещества могут быть получены при взаимодействии кислоты с солью? Кислоты с основанием? Соли с солью? Привести примеры реакций.

20. Составить формулы нормальных и кислых солей калия и кальция, образованных: а) угольной кислотой; б) мышьяковистой кислотой.

21. Назвать соли: $SbONO_3$, $[Fe(OH)_2]_2CrO_4$, $(AlOH)SO_4$, $Cd(HS)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$.

22. При взаимодействии каких веществ можно получить дигидроортоантимонат натрия, метахромит натрия, гидроортоарсенат калия, сульфат гидроксоалюминия? Составить уравнения реакций.

23. Написать уравнения реакций образования $Mg_2P_2O_7$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Mg(ClO_4)_2$, $Ba(NO_3)_2$ в результате взаимодействия: а) основного и кислотного оксидов; б) основания и кислотного оксида; в) основного оксида и кислоты; г) основания и кислоты.

24. Написать уравнения реакций, с помощью которых можно получить в лаборатории следующие вещества: а) хлороводород; б) сульфид свинца; в) сульфат бария; г) ортофосфат серебра; д) гидроксид железа (III); е) нитрат меди (II).

25. Назвать соли: а) $Zn(NO_3)_2$; б) NaH_2SbO_4 ; в) $K_2H_2P_2O_7$; г) $Al(OH)_2NO_3$; д) $CaCrO_4$; е) K_3AsO_4 ; ж) $Na_2Cr_2O_7$; з) $Ba(HSO_3)_2$; и) $CrOHNO_3$; к) $(CuOH)_2CO_3$; л) $NaHS$.

26. Какие из указанных гидроксидов могут образовать основные соли: а) $Cu(OH)_2$; б) $Ca(OH)_2$; в) $LiOH$; г) $Al(OH)_3$; д) KOH ?

27. Ангидридом какой кислоты является P_2O_5 : а) фосфористой; б) дифосфорной; в) ортофосфорной?

28. Ангидридом какой кислоты можно считать Cl_2O_7 : а) хлорной; б) хлорноватой; в) хлорноватистой?

29. Какие из приведенных соединений относятся к пероксидам: а) NO_2 ; б) K_2O_2 ; в) BaO_2 ; г) MnO_2 ?

30. В реакции нейтрализации гидроксида калия ортомышьяковой кислотой эквивалентная масса последней оказалась равной 142 г/моль. Какая соль при этом образовалась: а) ортоарсенат калия; б) гидро-ортоарсенат калия; в) дигидроортоарсенат калия?

31. Какая формула соответствует марганцовистой кислоте: а) $HMnO_4$; б) H_4MnO_4 ; в) H_2MnO_4 ?

32. Какая из формул соответствует хлорату бария: а) $BaCl_2$; б) $Ba(OCl)_2$; в) $Ba(ClO_3)_2$; г) $Ba(ClO_4)_2$?

33. Какое название соответствует соли $(CuOH)_2CO_3$: а) гидрокарбонат меди; б) карбонат гидроксомеди (II); в) карбонат дигидроксомеди (II)?

34. Какая соль образуется при взаимодействии 1 моль гидроксида цинка и 2 моль ортофосфорной кислоты: а) ортофосфат цинка; б) дигидро-ортофосфат цинка; в) ортофосфат гидроксоцинка; г) гидроортофосфат цинка?

35. Какое взаимодействие приведет к получению нормальной соли из хлорида гидроксомагния: а) $MgOHCl + NaOH$; б) $MgOHClO_3 + NaOH$; в) $MgOHClO_3 + HCl$; г) $MgOHCl + HCl$?

7. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Скорость химических реакций в гомогенных системах. Химические реакции протекают с различной скоростью. Эта скорость измеряется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Концентрацию чаще всего выражают числом молей в литре, а время – в секундах.

Скорость химических реакций зависит от различных факторов. Основным из них является природа реагирующих веществ. Скорость химических реакций также зависит от концентрации реагирующих веществ и от условий, при которых осуществляется реакция.

Для того чтобы молекулы реагирующих веществ вступили в химическое взаимодействие, необходимо их столкновение. Следовательно, чем чаще будут сталкиваться молекулы реагирующих веществ, тем больше будет скорость реакции. Число столкновений молекул в единицу времени зависит от скорости их движения и от количества их в единице объема, т. е. от температуры и концентрации веществ.

Следует отметить, что не каждое столкновение между молекулами приводит к образованию новых веществ. Химическое взаимодействие происходит только между «активными» молекулами, т. е. обладающими в момент столкновения большей энергией, чем средняя энергия молекул в системе. Избыток над средней энергией молекул, необходимый для того, чтобы реакция началась, называется энергией активации. Чем больше концентрация реагирующих веществ, тем больше и число «активных» молекул в единице объема, а, следовательно, и скорость реакции.

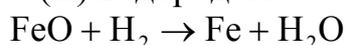
Закон действия масс. Н.Н. Бекетов (1865 г.) впервые установил влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химического процесса и на его направление. Позднее (1867 г.) норвежские ученые Гульдберг и Вааге сформулировали это положение в более общей форме: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (закон действия масс). Если в реакцию вступают два вещества A и B ($mA + nB = pC$), то математическое выражение закона действия масс для данной реакции будет:

$$v = k[A]^m[B]^n,$$

где v – скорость реакции; $[A]$ и $[B]$ – молярные концентрации веществ A и B ; k – константа скорости реакции; m и n – коэффициенты в уравнении реакции.

Скорость химических реакций в гетерогенных системах. Закономерности, определяющие течение реакций в гомогенных системах, распространяются на гетерогенные системы не в полной мере. Например, в

гетерогенной системе газ – твердое вещество, столкновение между молекулами газа и твердого вещества может происходить лишь на поверхности раздела фаз. Концентрация твердого вещества представляет собой постоянную величину и входит в константу скорости. Например, для восстановления оксида железа (II) водородом



скорость реакции пропорциональна только концентрации водорода, т. е.

$$v = k[\text{H}_2].$$

В гетерогенных системах реакция проходит на поверхности раздела фаз, поэтому, чем больше поверхность соприкосновения, тем больше скорость реакции. Вот почему твердые вещества значительно быстрее реагируют в измельченном состоянии.

Влияние температуры на скорость реакции. С повышением температуры увеличивается доля активных молекул в системе, а, следовательно, увеличивается и число столкновений активных молекул в единицу времени. В связи с этим при повышении температуры на каждые 10 °С скорость реакции возрастает примерно в 2–4 раза.

Число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость данной реакции при повышении температуры на 10 °С, называется температурным коэффициентом реакции. Обычно он равен 2–4.

Для случая, когда температурный коэффициент реакции равен двум, математическое выражение зависимости скорости реакции от температуры имеет следующий вид:

$$v_k = v_n \cdot 2^n,$$

где v_k – скорость реакции при любой конечной (заданной) температуре; v_n – начальная скорость; n – число десятков градусов, на которое изменилась температура.

Влияние катализатора на скорость химической реакции. Вещества, изменяющие скорость химического процесса, называются катализаторами. Катализаторами могут быть твердые, жидкие и газообразные вещества, состав и количество которых к концу реакции остаются без изменения.

Изменение скорости химической реакции в присутствии катализатора называется *катализом*.

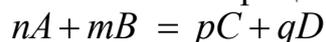
Различают катализ гомогенный и гетерогенный по тому, находятся ли катализатор и реагирующие вещества в одной или в разных фазах. При гетерогенном катализе соответственно имеется граница раздела фаз.

Катализ, при котором катализатор находится в коллоидном состоянии, получил название микрогетерогенного. К этому роду катализа относятся биокаталитические процессы, в которых катализаторами являются ферменты.

Наряду с веществами, ускоряющими реакцию, применяют и вещества, замедляющие реакцию. Такие вещества называются ингибиторами.

Химическое равновесие. Все химические реакции можно разделить на обратимые и необратимые. Обратимыми называют реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях, необратимыми – реакции, протекающие практически до конца в одном направлении. Число необратимых реакций ограничено: большинство реакций в той или иной мере обратимы.

В случае обратимого химического процесса



скорость прямой реакции (слева направо) по закону действующих масс выразится уравнением

$$v_1 = k_1 [A]^n [B]^m .$$

Скорость обратной (справа налево) выразится уравнением

$$v_2 = k_2 [C]^p [D]^q .$$

При установлении химического равновесия, скорости прямой и обратной реакций равны

$$v_1 = v_2 \text{ или } k_1 [A]^n [B]^m = k_2 [C]^p [D]^q ,$$

откуда следует

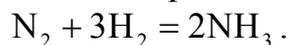
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^n [B]^m} .$$

Заменяя отношение двух постоянных величин $\frac{k_1}{k_2}$ постоянной величиной K , получаем:

$$K = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^n [B]^m} ,$$

где $[A]$, $[B]$, $[C]$ и $[D]$ – равновесные концентрации веществ.

Так, например, для обратимого процесса



$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} .$$

Приведенное выражение является уравнением химического равновесия. Оно показывает, что при обратимых реакциях равновесие устанавливается, когда отношение произведения концентраций образующихся веществ к произведению концентраций исходных веществ (величины

всех концентраций возводятся в степени соответствующих стехиометрических коэффициентов) становится равным некоторой постоянной величине K .

Величина K называется *константой химического равновесия* и представляет характерную для каждой обратимой реакции величину, которая определяется природой реагирующих веществ, не зависит от их концентрации, но зависит от температуры.

При повышении температуры константа равновесия увеличивается (если k_1 растет интенсивнее, чем k_2), уменьшается (если k_2 растет интенсивнее, чем k_1) или остается неизменной (если k_1 и k_2 изменяются с одинаковой интенсивностью).

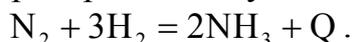
С помощью уравнения константы равновесия можно определить концентрации веществ в момент равновесия, если известны величина K и исходные концентрации, и наоборот.

Смещение химического равновесия. Состояние химического равновесия в основном зависит от трех величин: а) концентраций реагирующих веществ, б) температуры и в) давления, если в реакции участвуют газы. При изменении хотя бы одной из указанных величин химическое равновесие, которое является подвижным, нарушается, и концентрации всех участвующих в реакции веществ начинают изменяться. Изменение концентраций продолжается до тех пор, пока отношение произведения концентраций образующихся веществ, к произведению концентраций вступающих в реакцию веществ, не станет равно константе равновесия данной реакции при данной температуре, т. е. пока скорости прямой и обратной реакции не сравняются. Тогда снова устанавливается равновесие, но уже при иных, чем раньше, концентрациях веществ.

Процесс изменения концентраций, вызванный нарушением равновесия, называется *смещением или сдвигом равновесия*. Если при этом увеличиваются концентрации веществ, обозначенные в правой части уравнения, то говорят, что равновесие смещается вправо; при увеличении концентрации веществ, обозначенных в левой части уравнения, говорят о смещении равновесия влево.

Направление, в котором смещается равновесие, определяется следующим правилом: если изменить одно из условий, при которых система находится в состоянии химического равновесия, например концентрацию какого-либо из реагирующих веществ, или температуру, или давление, то равновесие смещается в направлении той реакции, которая противодействует произведенному изменению (принцип Ле Шателье).

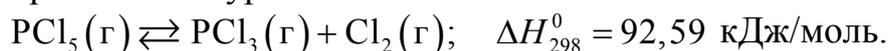
Для примера рассмотрим равновесную газовую систему:



Согласно принципу Ле Шателье уменьшение концентрации одного из компонентов вызовет сдвиг химического равновесия в сторону образования этого компонента. Уменьшение концентрации азота или водорода в приведенной системе вызовет смещение равновесия в сторону диссоциации, и наоборот. При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса (в данном примере в сторону обратной реакции), при понижении температуры – в сторону экзотермического процесса (в примере в сторону прямой реакции). При увеличении давления равновесие смещается в сторону реакции, приводящей к образованию меньшего числа молекул газов, а, следовательно, и меньшего объема (в примере в сторону прямой реакции).

Катализаторы изменяют в равной мере скорость прямого и обратного процессов, способствуют скорейшему установлению равновесия в системе, не оказывая, однако, какого-либо влияния на состояние равновесия.

Пример 1. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению



как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону реакции разложения PCl_5 ?

Решение. Смещением, или сдвигом, химического равновесия называют изменение равновесных концентраций реагирующих веществ в результате изменения одного из условий реакции. Направление, в котором сместилось равновесие, определяется по принципу Ле Шателье: а) так как реакция разложения PCl_5 эндотермическая ($\Delta H > 0$), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру; б) так как в данной системе разложение PCl_5 ведет к увеличению объема (из одной молекулы газа образуются две газообразные молекулы), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление; в) смещение равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации PCl_5 , так и уменьшением концентрации PCl_3 или Cl_2 .

Пример 2. Рассчитать изменение константы скорости реакции, имеющей энергию активации 191 кДж/моль, при увеличении температуры от 330 до 400 К.

Решение. Зависимость константы скорости реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad \text{или} \quad 2,31 \lg k = 2,31 \lg A - E_a/RT.$$

Логарифм отношения констант скоростей реакции при температурах T_2 и T_1 соответственно равен

$$\lg \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,32 Дж/(моль·К). Подставив в это уравнение данные задачи, получим

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{191 \cdot 10^3}{19,1} \left(\frac{1}{330} - \frac{1}{400} \right) \approx 5,$$

откуда

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \approx 10^5.$$

Пример 3. Рассчитать константу равновесия химической реакции K_p при 1000 К, если стандартная энергия Гиббса при этой температуре равна $\Delta G^0 = -191$ кДж/моль.

Решение. Константа равновесия химической реакции связана со стандартной энергией Гиббса уравнением

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -2,3RT \lg K_p,$$

откуда

$$\lg K_p = -\Delta G^0 / 2,3RT.$$

Подставляя в это уравнение числовые значения, получаем

$$\lg K_p = \frac{-(-191 \cdot 10^3) \text{ Дж / моль}}{2,3 \cdot 8,32 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)} \cdot 1000 \text{ К}} = 10,$$

откуда

$$K_p = 10^{10}.$$

Лабораторная работа

«Скорость химических реакций и факторы, влияющие на скорость»

Цель работы: изучить зависимость влияния различных факторов на скорость химических реакций ($[C]$, T , катализатора), зависимость скорости химических реакций от концентрации реагирующих веществ.

Приборы и реактивы. Секундомер, водяная баня (термостат) и крышка с отверстиями для пробирок, термометр на 50 °С, стеклянные палочки, хлорид калия или натрия. Растворы: тиосульфата натрия (1 н), серной кислоты (2 н), хлорида железа (III) (0,0025 н, 0,5 н, насыщ.), роданида калия или натрия (0,0025 н, 0,5 н, насыщ.), сульфата меди (0,5 н).

Опыт 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции в гомогенной системе

Взаимодействие тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с серной кислотой протекает по уравнению



Предварительно проделать качественный опыт, для чего в пробирку внести 5–10 капель 1 н раствора тиосульфата натрия и 3–5 капель 2 н раствора серной кислоты. Наблюдать появление слабой опалесценции (т. е. рассеяние света мутной средой) и дальнейшее помутнение раствора от выпавшей свободной серы.

Приготовить три раствора тиосульфата натрия различной концентрации. Для этого в три сухие пробирки внести:

в № 1 – 5 капель 1 н раствора тиосульфата натрия и 10 капель воды,

в № 2 – 10 капель 1 н раствора тиосульфата натрия и 5 капель воды,

в № 3 – 15 капель 1 н раствора тиосульфата натрия.

Первую и вторую пробирку осторожно встряхнуть. Таким образом, концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (в моль) будет в пробирке № 1 – С, в пробирке № 2 – 2 С, в пробирке № 3 – 3 С.

В пробирку № 1 добавить одну каплю 2 н раствора H_2SO_4 и включить секундомер для замера времени от момента добавления кислоты до появления в растворе заметной опалесценции. Затем эту же операцию повторить с пробирками № 2 и № 3.

1. Данные опыта занести в следующую таблицу

Таблица

№ пробирки	Число капель $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Число капель H_2O	Число капель H_2SO_4	Общее число капель (общий объем)	Концентрация раствора	Время течения реакции $t, \text{с}$	Скорость реакции $v = 1/t$ усл. ед.
1	5	10	1	16	С		
2	10	5	1	16	2 С		
3	15	0	1	16	3 С		

2. Начертить график зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, где на оси абсцисс отложить в определенном масштабе относительные концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (С, 2 С, 3 С), а на оси ординат – соответствующие им скорости.

3. Сделать вывод о зависимости скорости реакции от концентрации веществ.

Опыт 2. Определение кинетического порядка по H_2SO_4

Разбавлением раствора H_2SO_4 в трех пробирках приготовить растворы одинакового объема, но разной концентрации. Добавив к каждому из растворов по 1 капле раствора $Na_2S_2O_3$, определить время реакции, занести в таблицу, построить график зависимости скорости реакции от концентрации, где по оси абсцисс отложить в определенном масштабе относительные концентрации H_2SO_4 .

Таблица

№ опыта	Число капель H_2SO_4	Число капель H_2O	Время течения реакции t , с	Скорость реакции $v = 1/t$ усл. ед.
1	3	9		
2	6	6		
3	9	3		

Опыт 3. Влияние температуры на скорость реакции в гомогенной системе

Для выполнения данного опыта используют водяную баню или водяной термостат.

Для замера температуры воды в бане (термостате) установлен термометр, конец которого опущен в воду. В одно из отверстий крышки вставлена пробирка с пипеткой с 2 н раствором серной кислоты.

Взять три пробирки и внести в них по 10 капель 1 н раствора тиосульфата натрия. Установить их в крышке водяной бани и в течение 2–3 мин протермостатировать растворы при данной температуре воды.

Пробирку с раствором серной кислоты не вынимать, а пользоваться только пипеткой. Затем, зафиксировав температуру воды по термометру, вынуть первую пробирку и добавить 1 каплю 2 н раствора H_2SO_4 . Включить секундомер и замерить время реакции от момента добавления кислоты до появления заметной опалесценции.

Повторить эту же операцию с растворами $Na_2S_2O_3$ при температуре воды в водяной бане на $10\text{ }^\circ\text{C}$ больше для пробирки № 2 и на $20\text{ }^\circ\text{C}$ больше для пробирки № 3 в сравнении с пробиркой № 1. Произвести отсчет времени реакции по секундомеру как и в первом случае.

1. Полученные данные занести в таблицу (см. ниже).
2. Построить график зависимости скорости химической реакции от температуры, где оси абсцисс отложить температуры T , $^\circ\text{K}(273 + t\text{ }^\circ\text{C})$, а на оси ординат – соответствующие им скорости.

Таблица

№ пробирки	Число капель Na ₂ S ₂ O ₃	Число капель H ₂ O	Температура t, с	Время течения реакции, t, с	Скорость реакции $v = 1/t$, усл. ед.
1	10	1			
2	10	1			
3	10	1			

3. Рассчитать температурный коэффициент скорости реакции J , исходя из уравнения Вант-Гоффа:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{10^{\frac{T_2 - T_1}{10}}}$$

где v_{T_1} и v_{T_2} – скорости реакции при температурах T_2 и T_1 .

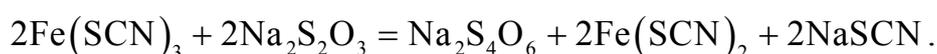
Опыт 4. Влияние катализатора на скорость реакции

В две пробирки внести по 10 капель 0,5 н раствора роданида калия KSCN и по 1 капле 0,5 н раствора хлорида железа (III) FeCl₃.

Что наблюдается? В одну из пробирок добавить 1–2 капли 0,5 н раствора сульфата меди CuSO₄. В обе пробирки внести по 10 капель тиосульфата натрия Na₂S₂O₃. Наблюдать различную скорость обесцвечивания растворов, которое происходит вследствие восстановления железа (III) до железа (II) тиосульфатом натрия.

1. Отметить все наблюдаемое.

2. Написать уравнения реакций: а) взаимодействия хлорида железа (III) с роданидом калия, в результате которого образуется роданид железа красного цвета, б) восстановления железа (III) в железо (II) тиосульфатом натрия:



Какую окраску имеет Fe(SCN)₂?

3. Что является катализатором в данном опыте?

Лабораторная работа «Химическое равновесие»

Цель работы: экспериментальное изучение направления смещения химического равновесия в гомогенных и гетерогенных обратимых реакциях в зависимости от внешних воздействий.

Приборы и реактивы. Растворы: серной кислоты (разб.), соляной кислоты (разб.), уксусной кислоты 0,1 М, гидроксида натрия, роданида аммония, хромата калия, хлорида магния, хлорида аммония (насыщ.),

метилоранжа; хлорид аммиака (крист.), ацетат натрия (крист.), стеклянная палочка, штатив с пробирками.

Опыт 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на смещение равновесия

В четыре пробирки внести по 5–7 капель раствора хлорида железа (III) и роданида аммония (NH_4SCN). Одну пробирку с раствором поставить в штатив и хранить как эталон для сравнения результатов опыта. В остальные три пробирки добавить следующие реактивы: в первую – 5–6 капель хлорида железа (III); во вторую – 5–6 капель роданида аммония; в третью – один микрошпатель кристалликов хлорида аммония. Содержимое пробирок размешать стеклянной палочкой. Сравнить интенсивность окраски полученных растворов с интенсивностью окраски эталона.

Написать уравнение обратимой реакции FeCl_3 с NH_4SCN , учитывая, что в ходе реакции образуется роданид железа (III) и хлорид аммония; записать свои наблюдения по изменению интенсивности окраски полученных растворов по сравнению с интенсивностью окраски эталона при добавлении хлорида железа (III), роданида аммония и при добавлении хлорида аммония. Указать, в каком направлении смещается равновесие в данной системе в каждом из исследованных случаев, соответствует ли оно принципу Ле Шателье? Написать выражение для константы равновесия этой обратимой реакции.

Опыт 2. Смещение равновесия в растворе аммиака при нагревании

В две пробирки налить по 1 мл дистиллированной воды, по 5 капель фенолфталеина и по 2–3 капли раствора аммиака. Отметить цвет растворов. Одну пробирку оставить для сравнения, другую нагреть до исчезновения окраски. Охладить пробирку после нагревания. Отметить окраску раствора. Объяснить исчезновение окраски раствора при нагревании и появление вновь розовой окраски после охлаждения раствора; объяснить, в каком направлении смещается равновесие в системе:



при нагревании и при охлаждении.

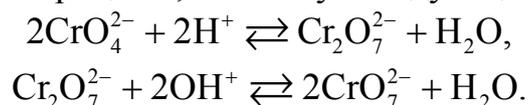
Опыт 3. Влияние среды раствора на смещение равновесия перехода хромата в дихромат

Хром (+6) образует два аниона: CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Их существование определяется наличием щелочной ($\text{pH} > 7$) или кислой ($\text{pH} < 7$) среды.

В две пробирки внести по 3 капли раствора хромата калия (K_2CrO_4) и добавить несколько капель раствора серной кислоты до изменения окраски раствора. Одну пробирку оставить для сравнения, а в другую добавить раствор щелочи до изменения окраски раствора.

Повторить опыт, взяв в двух пробирках исходным веществом дихромат калия $K_2Cr_2O_7$. Одну пробирку оставить для сравнения, а в другую добавить раствор щелочи до изменения окраски раствора.

Описать опыт. Написать молекулярные уравнения перехода хромата в дихромат и обратного процесса, используя следующие ионные уравнения:



Сделать вывод о влиянии среды на образование хроматов и дихроматов.

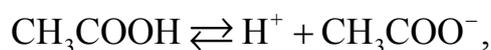
Опыт 4. Смещение равновесия при образовании осадков

В три пробирки внести по 3 капли хлорида магния и по каплям медленно добавлять в каждую пробирку щелочь ($NaOH$) до образования осадка. Хорошо перемешать полученную суспензию палочкой. Одну пробирку оставить для сравнения, во вторую добавить соляную кислоту, а в третью прилить насыщенный раствор NH_4Cl до растворения осадка.

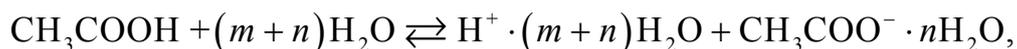
Написать ионные и молекулярные уравнения реакций образования осадка $Mg(OH)_2$ и его растворения в HCl и в NH_4Cl . Сделать вывод об условиях смещения химического равновесия в обратимых реакциях обмена в растворах электролитов.

Опыт 5. Смещение равновесия при диссоциации слабых кислот

Диссоциация всех электролитов, в том числе слабых кислот, происходит вследствие их взаимодействия с водой с образованием гидратов. Например, диссоциация слабой уксусной кислоты, которая выражается краткой схемой:



в действительности сопровождается образованием гидратов неопределенного состава:



Равновесие этого обратимого процесса можно смещать в обе стороны с помощью внешних воздействий.

В две пробирки внести по 6 капель 0,1 М уксусной кислоты. В каждую пробирку прибавить одну каплю метилоранжа. Под влиянием каких ионов индикатор принимает розовую окраску?

Одну пробирку с уксусной кислотой оставить в качестве контрольной, а в другую внести 3–4 микрошпателя ацетата натрия и перемешать раствор стеклянной палочкой. Сравнить окраску полученного раствора с окраской в контрольной пробирке. На изменение концентрации каких ионов указывает изменение окраски индикатора?

Написать схему диссоциации уксусной кислоты и выражение константы ее диссоциации (константы равновесия). Объяснить смещение равновесия диссоциации кислоты при добавлении к ней ацетата натрия. Как меняются при этом степень диссоциации уксусной кислоты и концентрация катионов водорода в растворе?

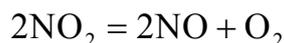
Сформулировать общий вывод по работе. Подтвердился ли в опытах принцип Ле Шателье?

Программированный контроль

1. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 40 до 120 °С? Температурный коэффициент равен 2:

1) в 84 раза; 2) в 480 раз; 3) в 256 раз; 4) в 160 раз; 5) в 128 раз.

2. Во сколько раз увеличится скорость прямой и обратной реакции



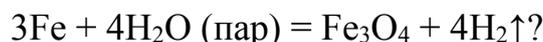
в замкнутой системе при увеличении давления в 3 раза?

- 1) прямой в 6 раз, обратной в 9 раз;
- 2) прямой в 9 раз, обратной в 27 раз;
- 3) прямой в 36 раз, обратной в 94 раза;
- 4) прямой в 3 раза, обратной в 6 раз;
- 5) прямой в 18 раз, обратной в 54 раза.

3. Равновесные концентрации йодистого водорода, йода и водорода равны по 0,3 моль/л каждого компонента. Какова первоначальная концентрация йодистого водорода в системе $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$, если в начальный момент концентрации йода и водорода равны 0.

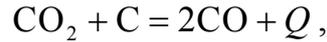
1) 0,6; 2) 1,2; 3) 2; 4) 0,9; 5) 1,8.

4. Какое выражение соответствует константе равновесия реакции



- 1) $K = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$;
- 2) $K = \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]}$;
- 3) $K = \frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{Fe}]^3 [\text{H}_2\text{O}]^4}$;
- 4) $K = \frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{Fe}]^3 [\text{H}_2\text{O}]^4}$;
- 5) $K = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]}$.

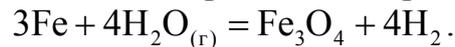
5. Как следует одновременно изменить температуру и давление в системе



чтобы повысить выход диоксида углерода?

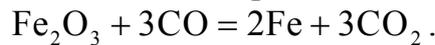
- | | |
|----------------|------------|
| Температуру: | Давление: |
| 1) увеличить; | увеличить; |
| 2) уменьшить; | уменьшить; |
| 3) уменьшить; | увеличить; |
| 4) увеличить; | уменьшить; |
| 5) постоянная; | увеличить. |

6. Указать математическое выражение скорости прямой реакции:



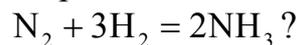
- 1) $v = k[\text{Fe}]^3[\text{H}_2\text{O}]^4$;
- 2) $v = k[\text{Fe}][\text{H}_2\text{O}]$;
- 3) $v = k[\text{H}_2\text{O}]^4$;
- 4) $v = k[\text{Fe}]^3[\text{H}_2\text{O}]^4$;
- 5) $v = k[\text{Fe}][\text{H}_2\text{O}]^3$.

7. Указать выражение константы равновесия реакции:



- 1) $K = \frac{[\text{Fe}_2\text{O}_3][\text{CO}]^3}{[\text{Fe}]^2[\text{CO}_2]^3}$;
- 2) $K = \frac{[\text{CO}_2]^3}{[\text{CO}]^3}$;
- 3) $K = \frac{[\text{Fe}]^2[\text{CO}_2]^3}{[\text{Fe}_2\text{O}_3][\text{CO}]^3}$;
- 4) $K = \frac{3 \cdot [\text{CO}_2]}{3 \cdot [\text{CO}]}$;
- 5) $K = \frac{3 \cdot [\text{CO}]}{3 \cdot [\text{CO}_2]}$.

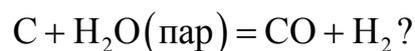
8. Как изменится концентрация каждого компонента в системе



при увеличении концентрации азота:

- 1) $[\text{H}_2]$ увеличится, $[\text{NH}_3]$ увеличится;
- 2) $[\text{H}_2]$ уменьшится, $[\text{NH}_3]$ уменьшится;
- 3) $[\text{H}_2]$ уменьшится, $[\text{NH}_3]$ увеличится;
- 4) $[\text{H}_2]$ увеличится, $[\text{NH}_3]$ уменьшится;
- 5) $[\text{H}_2]$ уменьшится, $[\text{NH}_3]$ не изменится.

9. Как повлияет повышение давления на состояние химического равновесия в системе



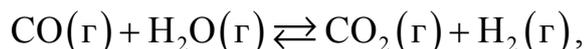
- 1) равновесие сместится вправо;
- 2) равновесие сместится влево;
- 3) равновесие не нарушится.

10. Как повлияет понижение температуры на состояние химического равновесия в системе:



- 1) равновесие не нарушится;
- 2) равновесие сместится влево;
- 3) равновесие сместится вправо.

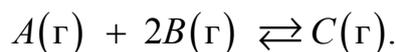
11. Вычислите константу равновесия реакции



если начальные концентрации веществ (моль/л): $C(\text{CO}) = 0,01$; $C(\text{H}_2\text{O}) = 0,02$; $C(\text{H}_2) = 0,01$; $C(\text{CO}_2) = 0,01$. Концентрация CO в состоянии равновесия равна $0,007$ моль/л.

Ответ: 1,42.

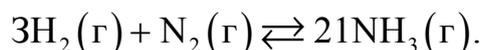
12. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации веществ A и B обратимой гомогенной химической реакции



При равновесии концентрации участвующих в реакции веществ равны (моль/л): $C(A) = 0,06$; $C(B) = 0,12$; $C(C) = 0,0216$.

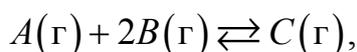
Ответ: $K_p = 25$; $C(A)_{\text{исх}} = 0,0816$ моль/л, $C(B)_{\text{исх}} = 0,1632$ моль/л.

13. Исходная смесь состоит из $0,30$ моль/л H_2 и $0,20$ моль/л N_2 . Равновесие наступит, когда прореагирует $0,24$ моль/л H_2 . Вычислите константу равновесия химической реакции



Ответ: 987,6.

14. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций и в какую сторону сместится равновесие в системе



если увеличить парциальные давления всех веществ в 3 раза?

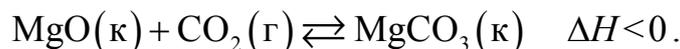
15. Рассчитайте начальную скорость реакции



и скорость этой реакции через некоторое время, когда концентрация A уменьшится на $0,1$ моль/л. Начальная концентрация вещества A равна $0,3$ моль/л, а вещества B — $0,5$ моль/л. Константа скорости реакции равна $0,4 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

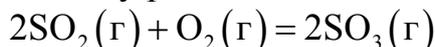
Ответ: $v_{\text{нач}} = 0,03$ моль/л(л·с); $v_{\text{нач}} = 0,0072$ моль/л(л·с).

16. Выведите уравнение константы химического равновесия для реакции



Какими способами можно сместить химическое равновесие этой реакции влево?

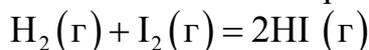
17. Вычислите константу равновесия химической реакции



протекающей в закрытом сосуде при постоянной температуре. Начальные концентрации веществ равны (моль/л): $C(\text{SO}_2) = 0,08$, $C(\text{O}_2) = 0,06$. К моменту наступления равновесия в смеси остается 20 % первоначального количества SO_2 .

Ответ: $\approx 5,7 \cdot 10^2$.

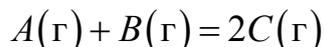
18. Константа равновесия химической реакции



при некоторой температуре равна 4. Рассчитайте равновесную концентрацию HI, если исходные концентрации H_2 и I_2 равны соответственно 0,030 и 0,012 моль/л.

Ответ: $1,71 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

19. Химическое равновесие гомогенной реакции



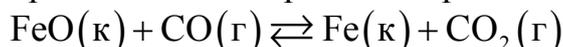
установились при следующих концентрациях (моль/л): $C(A) = 0,08$; $C(B) = 0,02$; $C(C) = 0,40$. В равновесную систему добавили без изменения объема 0,20 моль/л вещества B. Рассчитайте равновесные концентрации, установившиеся после смещения химического равновесия, если температура системы поддерживается постоянной.

Ответ: $C(A) = 0,0175$; $C(B) = 0,1575$; $C(C) = 0,525$ моль/л. 10.

20. При синтезе аммиака при некоторых условиях в равновесии находятся 0,1 моль/л N_2 ; 0,2 моль/л H_2 и 0,8 моль/л NH_3 . Вычислите константу равновесия и рассчитайте, исходные концентрации азота и водорода.

Ответ: $K = 800$; $C(\text{N}_2)_{\text{исх}} = 0,5$ моль/л; $C(\text{H}_2)_{\text{исх}} = 1,4$ моль/л.

21. Константа равновесия гетерогенной реакции



равна 0,5. Чему равны равновесные концентрации CO и CO_2 , если их начальные концентрации равны (моль/л): $C(\text{CO}) = 0,05$; $C(\text{CO}_2) = 0,01$?

Ответ: $C(\text{CO})_{\text{равн}} = 0,04$ моль/л; $C(\text{CO}_2)_{\text{равн}} = 0,02$ моль/л.

22. Во сколько раз изменится константа скорости реакции при увеличении температуры от 500 до 1000 К, если энергия активации равна 95,5 кДж/моль?

Ответ: в 10^5 раз.

23. Рассчитайте изменение константы скорости реакции при увеличении температуры с 500 до 1000 К, если энергия активации равна 38,2 кДж/моль.

Ответ: в 100 раз.

24. Определите энергию активации реакции, если при изменении температуры от 330 до 400 К константа скорости реакции увеличилась в 10^5 раз.

Ответ: 191 кДж/моль.

25. Определите энергию активации реакции, если при увеличении температуры от 500 до 1000 К константа скорости реакции возросла в 100 раз.

Ответ: 38,2 кДж/моль.

26. Рассчитайте энергию активации, если при увеличении температуры от 500 до 1000 К константа скорости химической реакции возросла в 10^5 раз.

Ответ: 95,5 кДж/моль.

27. Рассчитайте константу равновесия K_p химической реакции при 300 К, если стандартная энергия Гиббса реакции при этой температуре равна $-57,3$ кДж/моль.

Ответ: $K_p = 10^{10}$.

28. Определите стандартную энергию Гиббса химической реакции при 1000 К, если константа равновесия K_p равна 10^{10} .

Ответ: $-191,1$ кДж/моль.

29. Рассчитайте константу равновесия K_p химической реакции при 1000 К, если стандартная энергия Гиббса реакции при этой температуре равна $-19,1$ кДж/моль.

Ответ: $K_p = 10$.

30. Определите стандартную энергию Гиббса химической реакции при 1000 К, если константа равновесия реакции равна 10.

Ответ: $\Delta G^0 = -19,1$ кДж / моль.

31. Во сколько раз изменится скорость химической реакции при увеличении температуры от 300 до 400 К, если температурный коэффициент γ равен 2? Чему равна энергия активации этой реакции?

Ответ: в 1024 раза; $E_a = 69,1$ кДж/моль.

32. Во сколько раз изменится скорость химической реакции при увеличении температуры от 300 до 350 К, если температурный коэффициент $\gamma = 3$? Чему равна энергия активации этой реакции?

Ответ: в 243 раза; $E_a = 95,5$ кДж/моль.

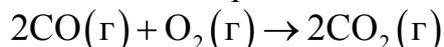
33. Определите константу равновесия K_p химической реакции при 500 К, если стандартная энергия Гиббса равна $-95,5$ кДж/моль.

Ответ: $K_p = 10^{10}$.

34. Определите стандартную энергию Гиббса химической реакции при 500 К, если константа равновесия $K_p = 10^{10}$.

Ответ: $-95,5$ кДж/моль.

35. Рассчитайте изменение скорости химической реакции



при уменьшении давления в системе (за счет ее расширения) в 10 раз. Температура системы поддерживается постоянной.

Ответ: скорость уменьшается в 1000 раз.

36. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции



при увеличении давления в системе в 4 раза и одновременном повышении температуры на 40°C ? Реагирующие вещества – газы. Температурный коэффициент реакции равен 2.

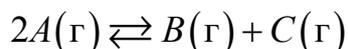
Ответ: в 1024 раза.

37. Вычислите температурный коэффициент реакции γ , если константа скорости этой реакции при 120°C равна $5,88 \cdot 10^{-4}$, а при 170°C – $6,7 \cdot 10^{-2}$.

Ответ: 2,96.

38. Что называется скоростью химической реакции? В каких единицах она измеряется? Почему при повышении концентрации реагирующих веществ и температуры скорость реакции увеличивается?

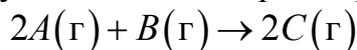
39. Химическое равновесие в гомогенной системе



установилась при следующих концентрациях, моль/л: $C(\text{A}) = 0,4$; $C(\text{B}) = 0,4$; $C(\text{C}) = 0,4$. Затем в систему ввели $0,2$ моль/л вещества В. Рассчитайте новые равновесные концентрации всех веществ, если температура системы поддерживается постоянной.

Ответ: $C(\text{A}) = 0,46$ моль/л; $C(\text{B}) = 0,57$ моль/л; $C(\text{C}) = 0,37$ моль/л.

40. Во сколько раз уменьшится скорость реакции



при уменьшении парциального давления всех веществ в системе в три раза и одновременном понижении температуры системы на 30°C ? Температурный коэффициент скорости реакции γ равен 2.

Ответ: в 216 раз.

8. ОСНОВЫ ТЕРМОХИМИИ

8.1. Первое начало термодинамики и химическое равновесие

8.1.1. Тепловые эффекты химических реакций. Термохимические уравнения

Термохимия – раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты различных физико-химических процессов: химических реакций, фазовых переходов, процессов кристаллизации, процессов растворения и др.

Все теоретические выводы термохимии основаны на применении первого начала термодинамики для вычисления тепловых эффектов химических реакций. При этом, как правило, рассматриваются тепловые эффекты химических реакций, протекающих в изобарных (при $P = \text{const}$, тогда $Q_p = \Delta H$) и изохорных (при $V = \text{const}$, тогда $Q_V = \Delta U$) условиях.

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимом протекании реакции.

По тепловому эффекту химические реакции подразделяют на две группы: экзотермические и эндотермические реакции.

Экзотермические реакции – реакции, протекающие с выделением теплоты ($Q > 0$).

Эндотермические реакции – реакции, протекающие с поглощением теплоты ($Q < 0$).

8.1.2. Закон Гесса

В 1840 г. русский ученый Г.И. Гесс сформулировал закон постоянства сумм теплот при протекании химических процессов.

Закон Гесса: «Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути протекания процесса, а зависит лишь от начального и конечного состояния системы».

Этот закон выполняется только при соблюдении следующих условий:

- при химической реакции объем или давление постоянны;
- температура продуктов реакции равна температуре исходных веществ.

Здесь и далее будем рассматривать только процессы, протекающие при постоянном давлении ($P = \text{const}$), для которых $\Delta H = Q_p$.

Следствие из закона Гесса: «Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ».

Математическое выражение следствия закона Гесса имеет вид

$$\Delta H = \sum n \cdot \Delta H_{f \text{ прод.}} - \sum n' \cdot \Delta H_{f \text{ исх.}}$$

где ΔH – тепловой эффект химической реакции, кДж; $\sum n \cdot \Delta H_{f \text{ прод.}}$ – сумма теплот образования продуктов реакции (нижний индекс f – от английского слова formation – «образование»), ΔH_f , кДж/моль; $\sum n' \cdot \Delta H_{f \text{ исх.}}$ – сумма теплот образования исходных веществ; n и n' – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, соответственно, продуктов реакции и исходных веществ.

Теплота образования соединения (или энтальпия образования соединения) (ΔH_f) – теплота реакции образования 1 моль вещества из простых веществ.

Стандартная теплота образования (или стандартная энтальпия образования) – теплота образования 1 моль вещества из простых веществ в стандартных условиях.

Под стандартными условиями понимают $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 К) и $P = 1 \text{ атм}$ (101,3 кПа).

8.2. Второе начало термодинамики

8.2.1. Основные виды процессов

Любые химические и физические процессы в зависимости от условий и способа их протекания делятся на самопроизвольные и несамопроизвольные, обратимые и необратимые.

Самопроизвольные процессы – это процессы, которые совершаются в системе без вмешательства со стороны окружающей Среды.

Несамостоятельные процессы – это процессы, которые без «вмешательства извне» сами собой совершаться не могут.

Обратимые процессы – такие процессы, после которых можно вернуть систему и окружающую среду в прежнее состояние.

Необратимые процессы – такие процессы, после протекания которых систему и окружающую среду одновременно нельзя вернуть в прежнее состояние.

8.2.2. Энтропия. Второе начало термодинамики

Второе начало термодинамики позволяет предсказать направление процессов, устанавливает возможность самопроизвольного протекания химических реакций и характеризует их условия равновесия.

Второе начало термодинамики постулирует существование новой функции состояния системы – энтропии (S).

Следует отметить, что энтропия, в отличие от теплоты, является функцией состояния системы и поэтому ее изменение (ΔS) не зависит от пути протекания процесса, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы.

8.2.3. Вычисление изменения энтропии при разных процессах

Для процессов, совершающихся при постоянной температуре, таких, как плавление, испарение, сублимация и других фазовых превращений, изменение энтропии вычисляется по уравнению:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}.$$

Для вычисления изменения энтропии при химической реакции используют следствие из закона Гесса. Это возможно, вследствие того, что S , также как и H , является функцией состояния системы, поэтому:

$$\Delta S = \sum n_{\text{прод.}} \cdot S - \sum n'_{\text{исх.}} \cdot S.$$

Для стандартных условий изменение энтропии при химической реакции определяется по уравнению:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum n_{\text{прод.}} \cdot S_{298}^0 - \sum n'_{\text{исх.}} \cdot S_{298}^0.$$

Размерность энтропии, S [Дж/(моль · К)].

Увеличение объема (расширение системы) приводит к возрастанию энтропии, напротив, при уменьшении объема (сжатии) энтропия системы понижается.

8.2.4. Энергия Гиббса

Энтропия служит критерием, указывающим направление протекания процессов, и характеризует состояние равновесия в изолированных системах.

На практике большинство процессов протекает в неизолированных системах. Введем новую функцию

$$G = H - TS$$

и тогда получаем:

$$G_2 - G_1 \leq 0, \text{ т. е. } \Delta G \leq 0.$$

Функция G является функцией состояния системы и называется свободной энергией Гиббса или изобарно-изотермическим потенциалом. Именно свободная энергия Гиббса является критерием направленности процесса и равновесия в неизолированной системе при изобарно-изотермических условиях.

В системах, находящихся при постоянных температуре и давлении, самопроизвольно могут протекать только химические реакции, сопровождающиеся уменьшением свободной энергии Гиббса.

При обратимых химических реакциях энергия Гиббса остается постоянной, а в состоянии равновесия система имеет минимальное значение G т. е. $G = G_{\min}$.

Увеличение энергии Гиббса

$$\Delta G > 0$$

свидетельствует о невозможности самопроизвольного протекания химической реакции в данных условиях.

8.2.5. Энтальпийный и энтропийный факторы и направление процесса

1. *Энтальпийный фактор (ΔH)* – характеризует стремление частиц к объединению за счет образования более прочных связей, что приводит к уменьшению энтальпии системы, т. е. значение $\Delta H < 0$.

2. *Энтропийный фактор ($T \cdot \Delta S$)* – отражает стремление частиц к разъединению, к беспорядку, что приводит к увеличению энтропии, т. е. значение $\Delta S > 0$. Этот фактор проявляется тем значительнее, чем выше температура.

Лабораторная работа «Определение теплового эффекта реакции»

Цель работы: освоить методику и определить теплоемкость калориметра, с помощью простейшего калориметра определить тепловой эффект процессов растворения и гидратации, а также некоторых процессов взаимодействия веществ.

Все физико-химические процессы (растворение, плавление, испарение, гидратация, сорбция и др.), также как и химические реакции, сопровождаются поглощением или выделением тепла. При растворении солей в воде происходят два процесса: эндотермический, связанный с разрушением кристаллической решетки, и экзотермический, обусловленный взаимодействием частиц растворенного вещества и воды с образованием гидратов. В зависимости от того, какой из этих процессов преобладает, тепловой эффект растворения может быть величиной или положительной, или отрицательной. *Количество теплоты, поглощающейся (выделяющейся) при растворении одного моль вещества, называется теплотой растворения данного вещества.*

Экспериментальное определение теплоты растворения проводят в калориметрах.

Приборы и реактивы. Растворы: гидроксида натрия 0,1 М, соляной кислоты 0,1 М и 1 М; гидроксид натрия (гранул.), хлорид аммония (крист.), оксид кальция, сульфат меди безводный (крист.), кристаллогидрат сульфата меди (крист.), алюминий (стружка или порошок); наружный стакан, внутренний стакан, крышка, термометр, воронка, мешалка, мерный цилиндр 100 мл, стаканы, колбы, весы теххимические.

Опыт 1. Определение теплоемкости калориметра с помощью горячей воды

Для проведения эксперимента воспользуйтесь калориметрической установкой, показанной на рис.

Установка состоит из калориметрического стакана 2, вставленного в другой стакан 1 (наружный сосуд). Во избежание потерь теплоты через стенки калориметрический сосуд и внешний стакан не должны соприкасаться. Для этого между ними помещают пробковые прокладки. Калориметрический стакан имеет крышку 3, в которую через отверстия вставлены термометр 4, мешалка 6 и воронка 5 для внесения веществ в стакан.

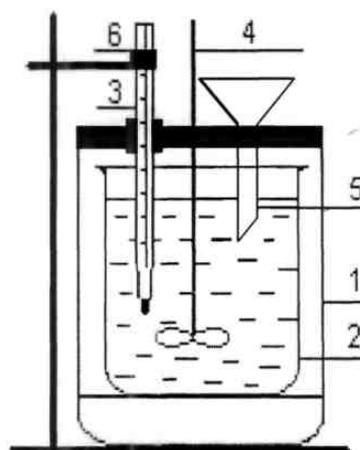


Рис. Схема простейшего калориметра: 1 – наружный стакан, 2 – внутренний стакан, 3 – крышка, 4 – термометр, 5 – воронка, 6 – мешалка

1. Записать температуру пустого калориметра T_1 .

2. В отдельный стакан набрать с помощью мерного цилиндра 100 мл нагретой до ≈ 50 °С воды, температуру записать: T_2 . Быстро вылить нагретую воду во внутренний стакан калориметра. Постоянно перемешивая, через каждую минуту замерить температуру воды в калориметре до установления теплового равновесия, которое характеризуется постоянной температурой в течение 2...3 минут; показания термометра занести в таблицу.

Таблица

τ , мин	0	1	2	3	4	5	6	7	8
T , °С									

Определить равновесную температуру $T_{\text{равн}}$ (или θ).

Количество теплоты, сообщенное калориметрической системе нагретой водой, определяется по уравнению:

$$Q = C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (t_2 - t_{\text{равн}}).$$

Количество теплоты, поглощенной калориметром, определяется по уравнению:

$$Q = C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (t_2 - t_{\text{равн}}).$$

Поскольку левые части уравнений равны, то приравниваем правые части и рассчитываем теплоемкость калориметра:

$$K = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (t_2 - t_{\text{равн}})}{t_{\text{равн}} - t_1} \text{ или}$$
$$K = \frac{4,18 \cdot 100 \cdot (t_2 - \theta)}{\theta - t_1}.$$

Теплоемкость калориметра K выражается в Дж/град.

Опыт 2. Определение теплоёмкости калориметра с помощью хлорида аммония

Растворение хлорида аммония NH_4Cl сопровождается поглощением тепла (эндотермическое растворение), его теплота растворения равна 15,3 кДж/моль. Таким образом, при растворении NH_4Cl происходит понижение температуры. По величине понижения температуры можно определить теплоемкость калориметра.

1. Во внутренний стакан калориметра налить 100 мл воды, выдержанной при комнатной температуре; температуру записать (T).
2. На техно-химических весах взвесить 10,0 г хлорида аммония.
3. Всыпать хлорид аммония в калориметр. Постоянно перемешивая, через каждую минуту замерять температуру раствора и записывать ее в таблицу, такую же, как в опыте 1.

В ходе опыта наблюдается три периода: 1) температура в калориметре быстро уменьшается, т. к. идет растворение с поглощением тепла; 2) температура стабилизируется (растворение закончилось); 3) температура медленно повышается за счет поступления тепла извне.

Для расчетов берется температура второго периода (θ). Теплоемкость калориметра вычисляется по формуле:

$$K = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{Q}{T - \theta},$$

где Q – теплота растворения NH_4Cl , пересчитанная на взятую навеску соли.

Вычисление теплоемкости калориметра

Приблизительное значение теплоемкости калориметра может быть вычислено по формуле (2) при следующих условиях и допущениях: 1) внутренний стакан калориметра взвешивается на техно-химических весах, рассчитанных на максимальную нагрузку до 500 г; 2) удельная теплоемкость стекла, из которого изготовлен стакан принимается равной 0,75 Дж/(г К).

Опыт 3. Определение теплового эффекта растворения соли или щелочи

1. Взять навеску 5,0...10,0 г сухого, хорошо растертого вещества с точностью до 0,01 г.
2. Определить температуру воды в калориметре (T_0).
3. Вещество быстро высыпать в воду и, непрерывно перемешивая, с интервалом 30 с замерить температуру до установления теплового равновесия ($T_{\text{равн}}$); показания термометра занести в таблицу.

Таблица

$\tau, \text{с}$	(t_0)	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
$T, ^\circ\text{C}$											

4. Количество теплоты определить по уравнению, используя найденное значение теплоемкости калориметра K

$$Q = (K + C_{\text{р-ра}} \cdot m_{\text{р-ра}}) \cdot (t_{\text{равн}} - t_0).$$

5. Полученную величину привести к одному моль вещества:

$$\Delta H = -\frac{Q \cdot M}{m},$$

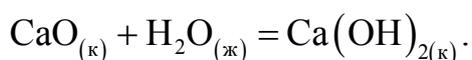
где m – масса вещества; M – молярная масса вещества.

6. Сравнить полученную опытную величину с табличной ΔH и вычислить относительную ошибку опыта:

$$\eta = \frac{\Delta H_{\text{оп}} - \Delta H_T}{\Delta H_T} \cdot 100 \%$$

Опыт 4. Определение теплоты реакции гашения извести

Реакцией гашения извести называется взаимодействие оксида кальция с водой, которое сопровождается выделением тепла и описывается уравнением:



1. Во внутренний стакан калориметра налить 100 мл воды, выдержанной при комнатной температуре, температуру записать (T).

2. На технохимических весах взвесить 5,0...10,0 г оксида кальция.

3. Всыпать оксид кальция в калориметр. Постоянно перемешивая, через каждую минуту замерять температуру и записывать ее в таблицу, такую же, как в опытах 2 и 3.

В ходе опыта наблюдается три периода: 1) температура повышается, т. к. идет экзотермическая реакция; 2) температура стабилизируется и некоторое время остается постоянной; 3) температура понижается из-за рассеивания тепла. Для вычисления брать температуру второго периода, обозначив ее θ («тета»).

Ход вычислений. 1. Вычислить количество тепла, выделившегося в калориметре по формуле:

$$Q = K \cdot \Delta T = K \cdot (\theta - T).$$

где K – теплоемкость калориметра, рассчитанная или определенная в опытах 1 и 2.

2. Исходя из молярной массы и навески оксида кальция, пересчитать полученный результат на тепловой эффект реакции, обозначив его $\Delta H^0_{\text{оп}}$ и выразив его в кДж/моль.

3. Исходя из энтальпий образования CaO ($-635,5$ кДж/моль), H_2O ($-285,3$ кДж/моль) и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($-986,6$ кДж/моль), вычислить теоретическое значение теплового эффекта реакции $\Delta H^0_{\text{теор}}$.

4. Вычислить ошибку опыта (в %) по формуле

$$\eta = \pm \frac{\Delta H^0_{\text{теор}} - \Delta H^0_{\text{оп}}}{\Delta H^0_{\text{теор}}} \cdot 100 \%$$

В выводе указать на возможные причины ошибки опыта.

Опыт 5. Определение теплоты растворения гидроксида натрия

1. Во внутренний стакан калориметра залить 100 мл воды, замерить температуру воды и записать показание термометра.

2. Взять навеску 5,0...10,0 г гидроксида натрия, соблюдая осторожность при работе с сухими щелочами.

3. Щелочь всыпать во внутренний стакан и, непрерывно перемешивая, с интервалом в 30 с замерять температуру и показания термометра заносить в таблицу.

Таблица

Время, мин	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$T, ^\circ\text{C}$										

Вычислить теплоту растворения с помощью уравнения (для расчетов брать температуру второго периода):

$$Q = K \cdot \Delta T,$$

где ΔT – изменение температуры в ходе опыта; K – постоянная калориметра.

Полученную величину привести к одному моль щелочи по уравнению:

$$\Delta H = \frac{Q \cdot M}{m},$$

где m – навеска вещества (10 г); M – молярная масса вещества.

В отчете описать опыт, привести рисунок, таблицы опытных данных и все вычисления. Сравнить полученную опытную величину с табличной (–42,4 кДж/моль) и вычислить погрешность опыта. Объяснить выделение теплоты при растворении этого вещества.

Опыт 6. Определение теплоты гидратации сульфата меди

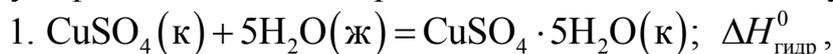
Теплота гидратации ($\Delta H_{\text{гидр}}^0$) определяется по теплотам растворения безводной соли и кристаллогидрата.

1. На технохимических весах взять навески по 10 г безводного сульфата меди (II) и кристаллогидрата – медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

2. Провести опыт по растворению безводной соли, а затем повторить его для кристаллогидрата. Последовательность действий такая же, как в опытах 3, 4, 5.

По результатам опытов вычислить теплоты растворения безводной соли (ΔH_1^0) и кристаллогидрата (ΔH_2^0).

Рассчитать опытные значения теплоты гидратации безводной соли, исходя из следующих соображений. Теплота растворения безводной соли – это сумма теплоты гидратации сульфата меди и теплоты растворения полученного кристаллогидрата. Иными словами, растворения безводного сульфата меди можно представить состоящим из двух стадий:



По закону Гесса

$$\Delta H_1^0 = \Delta H_{\text{гидр}}^0 + \Delta H_2^0,$$

следовательно,

$$\Delta H_{\text{гидр}}^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0.$$

Сравнить полученную в опыте величину теплоты гидратации со справочным значением (78,2 кДж/моль), вычислить ошибку опыта и сделать вывод.

Опыт 7. Определение теплоты реакции алюминия с соляной кислотой

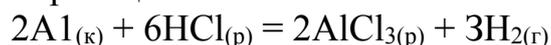
1. На техно-химических весах взять навеску порошка или стружки алюминия массой около 0,5 г.

2. Во внутренний стакан калориметра налить 100 мл одномолярного раствора соляной кислоты и всыпать в него навеску алюминия при постоянном перемешивании раствора.

3. Наблюдать протекание реакции, записывая в таблицу, такую же, как в опытах 1–4, значение температуры раствора.

4. По значению максимальной (равновесной) температуры вычислить количество выделившегося тепла и рассчитать тепловой эффект реакции $\Delta H_{\text{оп}}^0$.

5. По уравнению реакции:



вычислить теоретическое значение теплового эффекта реакции по стандартным энтальпиям образования веществ: $-167,5$ кДж/моль для $\text{HCl}_{(\text{р})}$ и $-672,3$ кДж/моль для $\text{AlCl}_{3(\text{р})}$.

6. Определить ошибку опыта и в отчете указать на ее возможные причины.

Опыт 8. Определение теплоты нейтрализации сильного основания сильной кислотой

Приготовить по 150 мл 1,0 М растворов NaOH (KOH) и HCl (HNO₃). Взвесить калориметрический стакан. Внесите в него приготовленный раствор щелочи и отмерьте температуру с точностью до 0,1 °С. Измерьте температуру раствора кислоты с той же точностью. Затем раствор кислоты влейте через воронку в калориметрический стакан при работающей мешалке. Отметьте максимальную температуру, которую покажет термометр после сливания растворов.

Вычислите количество теплоты, выделившейся при реакции. Примите, что начальная температура – это среднеарифметическая температура кислоты и щелочи, конечная – наивысшая температура после сливания растворов; плотность раствора равна единице, его удельная теплоемкость – теплоемкость воды, т. е. $4,18 \cdot 10^3$ Дж/(К·кг).

Вычислите теплоты нейтрализации кислоты в расчете на её эквивалентную массу. Сравните опытное и теоретическое значение теплоты нейтрализации. Определите (%) относительную ошибку опыта.

Контрольные задания

1. Рассчитать стандартную энтальпию образования гидроксида кальция, исходя из реакции:



и энтальпий образования CaO ($-635,6$ кДж/моль) и H_2O ($-285,8$ кДж/моль).

2. При взаимодействии 112 литров азота (н. у.) с водородом выделяется 462 кДж теплоты. Записать термохимическое уравнение реакции, вычислить энтальпию образования аммиака, сравнить со справочными данными.

3. Определить тепловой эффект реакции горения метана и вычислить, сколько тепла выделится при сжигании 100 литров CH_4 .

4. При взаимодействии 10 г серы с достаточным количеством кислорода выделилось 92,8 кДж. Записать термохимическое уравнение реакции, вычислить энтальпию образования SO_2 , сравнить со справочным значением.

5. Энтальпия образования углекислого газа равна $-393,5$ кДж/моль. Какая масса графита и какой объем кислорода вступили в реакцию, при прохождении которой выделилось 39,35 кДж теплоты.

6. Вычислить тепловой эффект (изменение энтальпии) реакции разложения карбоната кальция; определить, сколько теплоты потребуется для получения 100 м³ (н. у.) углекислого газа по этой реакции.

7. Энтальпия образования оксида кальция равна $-635,5$ кДж/моль. Сколько теплоты выделится при сгорании 200 г кальция?

8. Для определения энтальпии образования CaF_2 было взято 2,0 г кальция и достаточное количество фтора. В результате реакции между ними выделилось 61 кДж теплоты. Вычислить опытное значение энтальпии образования фторида кальция и ошибку опыта (справочная величина равна $-1214,6$ кДж/моль).

9. Определить тепловой эффект реакции разложения гидроксида кальция на оксиды и определить, сколько тепла выделяется или поглощается при получении 1 кг жидкой воды по этой реакции.

10. При взаимодействии 2,24 л водорода с кислородом выделилось 18,8 кДж теплоты. Определить энтальпию образования воды, сравнить со справочными данными. Какая вода (пар, жидкость или лед) образуется в этом опыте?

11. При взаимодействии 10 г углерода с достаточным количеством кислорода выделилось 327,9 кДж теплоты. Записать уравнение реакции, вычислить энтальпию образования продукта реакции.

12. Записать термохимическое уравнение реакции горения ацетилена, определить ее тепловой эффект, вычислить количество теплоты, которое может выделиться при сгорании 1 м³ (н. у.).

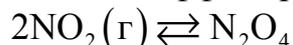
13. Какая масса бария и какой объем кислорода вступили в реакцию, если в ходе реакции выделилось 2740 кДж теплоты, а энтальпия образования оксида бария равна –548 кДж/ моль?

14. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции



Ответ: –58,4 кДж/моль.

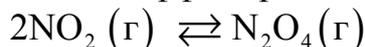
15. Рассчитайте стандартную теплоту образования диоксида азота NO₂ (г), если стандартный тепловой эффект реакции



при 298 К на моль N₂O₄ равен –58,4 кДж/моль.

Ответ: 33,9 кДж/моль.

16. Стандартный тепловой эффект реакции



на моль N₂O₄(г) при 298 К равен –58,4 кДж/моль. Рассчитайте стандартную теплоту образования N₂O₄(г) при 298 К.

Ответ: 9,4 кДж/моль.

17. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции



на моль H₂O₂ (ж) при 298 К.

Ответ: – 98,8 кДж/моль.

18. Стандартный тепловой эффект реакции



при 298 К равен – 98,8 кДж/моль. Рассчитайте стандартную теплоту образования H₂O₂ (ж).

Ответ: –187,0 кДж/моль.

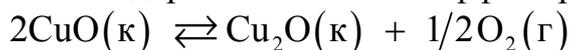
19. Стандартный тепловой эффект реакции



при 298 К равен –98,8 кДж/моль. Рассчитайте стандартную теплоту образования H₂O (ж).

Ответ: –285,8 кДж/моль.

20. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции



на моль Cu₂O (к) при 298 К.

Ответ: 163,2 кДж/моль.

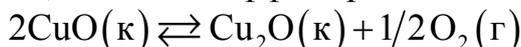
21. Стандартный тепловой эффект реакции



на моль Cu_2O при 298 К равен 163,2 кДж/моль. Рассчитайте стандартную теплоту образования $\text{CuO}(\text{к})$ при 298 К.

Ответ: -165,3 кДж/моль.

22. Стандартный, тепловой эффект реакции



при 298 К равен 163,2 кДж/моль Cu_2O . Рассчитайте стандартную теплоту образования $\text{Cu}_2\text{O}(\text{к})$ при 298 К.

Ответ: -167,4 кДж/моль.

23. Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции



при 298 К (ответ подтвердите расчетом).

Ответ: реакция невозможна.

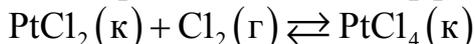
24. Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции



при 298 К (ответ подтвердите расчетом).

Ответ: реакция возможна.

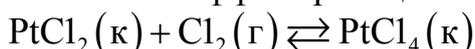
25. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции



при 298 К.

Ответ: -108 кДж/моль.

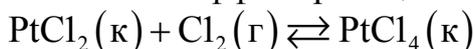
26. Стандартный тепловой эффект реакции



при 298 К равен -108 кДж/моль. Рассчитайте стандартную теплоту образования $\text{PtCl}_2(\text{к})$ при 298 К.

Ответ: -118 кДж/моль.

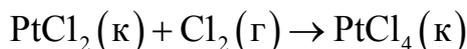
27. Стандартный тепловой эффект реакции



при 298 К равен -108 кДж/моль. Рассчитайте стандартную теплоту образования $\text{PtCl}_4(\text{к})$ при 298 К.

Ответ: -226 кДж/моль.

28. Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции



при 298 К (ответ подтвердите расчетом).

Ответ: реакция возможна.

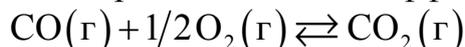
29. Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции



при 298 К (ответ подтвердите расчетом).

Ответ: реакция невозможна.

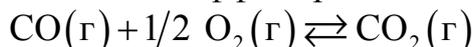
30. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции



на моль СО при 298 К.

Ответ: -283 кДж/моль.

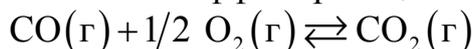
31. Стандартный тепловой эффект реакции



на моль СО при 298 К равен -283 кДж/моль. Рассчитайте теплоту образования СО (г) при 298 К.

Ответ: $-110,5$ кДж/моль.

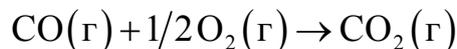
32. Стандартный тепловой эффект реакции



на моль СО при 298 К равен -283 кДж/моль. Рассчитайте стандартную теплоту образования CO_2 (г).

Ответ: $-393,5$ кДж/моль.

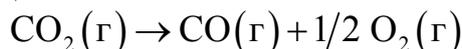
33. Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции



при 298 К (ответ подтвердите расчетом).

Ответ: реакция возможна.

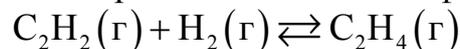
34. Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции



при 298 К (ответ подтвердите расчетом).

Ответ: реакция невозможна.

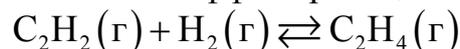
35. Рассчитайте стандартный тепловой коэффициент реакции



при 298 К.

Ответ: $-168,47$ кДж/моль.

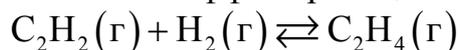
36. Стандартный тепловой эффект реакции



при 298 К равен $-168,47$ кДж/моль. Рассчитайте стандартную теплоту образования ацетилена C_2H_2 (г) при 298 К.

Ответ: $226,75$ кДж/моль.

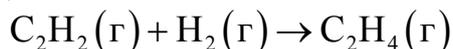
37. Стандартный тепловой эффект реакции



при 298 К равен $-168,47$ кДж/моль. Рассчитайте стандартную теплоту образования ацетилена $\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$ при 298 К.

Ответ: $52,28$ кДж/моль.

38. Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции



при 298 К (ответ подтвердите расчетом).

Ответ: реакция невозможна.

39. Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции



при 298 К (ответ подтвердите расчетом).

Ответ: реакция возможна.

40. Какое из двух неравенств $\Delta S_{298}^0 > 0$ или $\Delta S_{298}^0 < 0$ отвечает изменению энтропии в процессах: 1) плавления льда; 2) кипения воды; 3) синтеза аммиака? Ответ поясните.

41. Возможно ли самопроизвольное течение эндотермической реакции, сопровождающейся убылью энтропии? Ответ поясните.

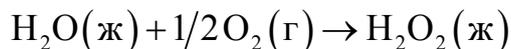
42. Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции



при 298 К (ответ подтвердите расчетом).

Ответ: реакция возможна.

43. Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции



при 298 К (ответ подтвердите расчетом).

Ответ: реакция возможна.

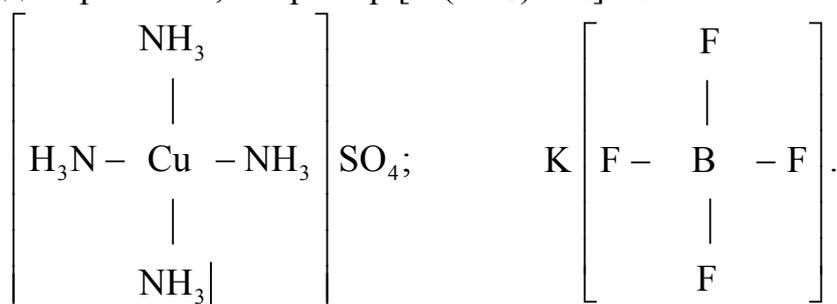
9. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные соединения называются такие соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся комплексные ионы, способные к существованию в растворе.

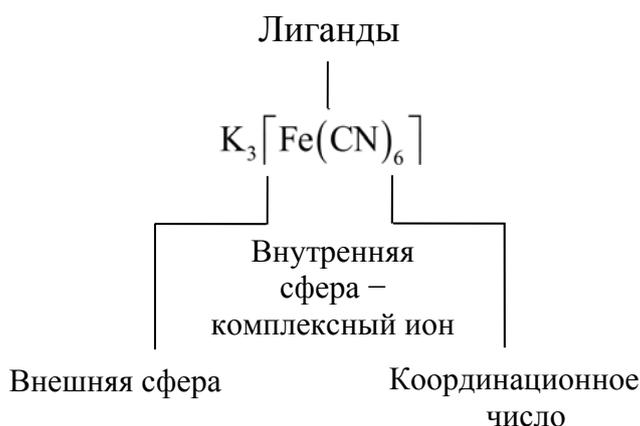
Строение молекул комплексных соединений рассматривают на основе координационной теории. Молекулы комплексных соединений состоят из внутренней и внешней сфер. В центре молекул находятся атомы или ионы-комплексообразователи. Ими могут быть как металлы, так и неметаллы.

Наиболее типичные комплексообразователи – элементы побочных подгрупп периодической системы Д.И. Менделеева.

Молекулы или ионы, непосредственно связанные с центральным ионом, называются лигандами. Ими могут быть анионы кислот и гидроксид-ионы, например, в $K_4[Fe(CN)_6]$ и в $Na_3[Al(OH)_6]$; электронейтральные молекулы (H_2O , NH_3 , CO и другие), например в $[Ag(NH_3)_2]Cl$ или те и другие одновременно, например $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$.



Ниже приводится схема строения молекулы $K_3[Fe(CN)_6]$. Комплексообразователь – ион Fe^{+3} .



Общее число частиц, непосредственно связанных с комплексообразователем, называется координационным числом центрального атома.

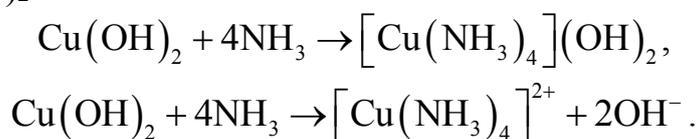
Ниже приведены координационные числа некоторых комплексообразователей.

Таблица

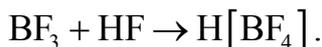
Координационное число	Комплексообразователь
2	Ag ⁺ , Cu ⁺
4	Cu ⁺² , Zn ⁺² , Hg ⁺² , B ⁺³ , Al ⁺³ , Pt ⁺²
6	Fe ⁺² , Fe ⁺³ , Co ⁺³ , Pt ⁺⁴ , Cr ⁺³ , Al ⁺³ , Zn ⁺² , Ni ⁺²

Зная состав комплексного соединения и учитывая электронейтральность молекулы, можно определить заряд комплексного иона и степень окисления комплексообразователя.

Комплексообразование сильно изменяет свойства исходных веществ. Например, взаимодействие слабого основания Cu(OH)₂ с аммиаком приводит к образованию сильного комплексного основания [Cu(NH₃)₄](OH)₂:



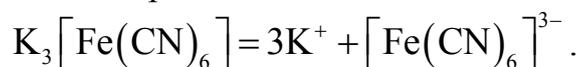
Взаимодействие средней силы плавиковой кислоты HF с BF₃ приводит к образованию сильной комплексной кислоты H[BF₄]



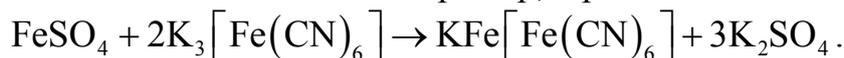
Комплексообразование обычно сопровождается изменением свойств центрального атома и лигандов, что связано с их взаимным влиянием друг на друга. Например, в некомплексных солях для кобальта и свинца устойчивой является степень окисления +2, а в комплексных соединениях, соответственно +3 и +4.

В растворах комплексные соединения претерпевают диссоциацию трех видов: 1) на комплексный ион и ион внешней сферы; 2) комплексного иона; 3) лигандов.

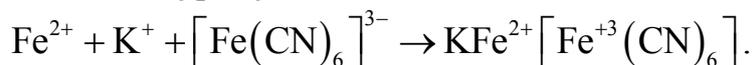
Диссоциация комплексных соединений на комплексный ион и ион внешней сферы проходит практически нацело:



При реакциях обмена комплексные ионы переходят из одних соединений в другие, не изменяя своего состава. Поэтому в растворе легко обнаруживается комплексный ион. Например, в реакции



он переходит в осадок турнбулевой сини:



Комплексные ионы диссоциируют как слабые электролиты. Их диссоциация подчиняется закону действия масс и с количественной стороны

характеризуется константой, которая носит название константы нестойкости комплекса.

Так, комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ диссоциирует по схеме, приводит к образованию сильной комплексной кислоты $\text{H}[\text{BF}_4]$:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ &= \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3, \\ K_{\text{нестойкости}} &= \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}. \end{aligned}$$

Чем больше величина константы, тем менее устойчив комплексный ион.

Направленность реакций в растворах в сторону образования комплексных соединений обусловлена тем, что приводит к образованию слабого электролита – комплексного иона.

Переход одних комплексов в другие осуществляется только в том случае, если образуется более устойчивый в растворе комплексный ион, являющийся более слабым электролитом. Например, при добавлении раствора KCN к раствору $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ последний разрушается в связи с тем, что образуется новое соединение, содержащее комплексный ион $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, который более устойчив в растворе, чем ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ($K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1 \cdot 10^{-21}$). Уравнение происходящей при этом реакции:



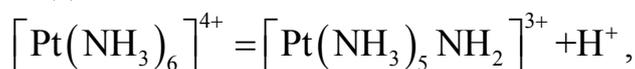
Во многих случаях диссоциация комплексного иона может быть обнаружена с помощью соответствующего реактива, если последний обладает достаточной чувствительностью. Так, например, наличие ионов Ag^+ в растворе комплексной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ обнаруживают с помощью KI , прибавлением которого вызывает разрушение комплексного иона за счет образования желтого осадка AgI . Объясняется это следующим образом.

Произведение растворимости иодида серебра является весьма малой величиной: $\text{PP}_{\text{AgI}} = 1,7 \cdot 10^{-16}$. Поэтому, несмотря на ничтожно малую концентрацию ионов Ag^+ в растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, при добавлении KI произведение концентрации ионов $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{I}^-]$ превышает величину произведения растворимости AgI , вследствие чего и выпадает осадок иодида серебра.

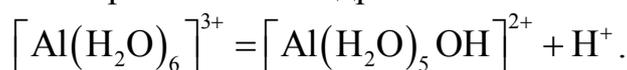
Наоборот, другие реактивы на ион Ag^+ (например, NaOH), которые образуют с ним соединения, обладающие большей растворимостью, в данном случае не могут быть использованы для его обнаружения, так как не происходит разрушения комплексного иона. Степень диссоциации

комплексных ионов увеличивается при понижении концентрации раствора. Поэтому разбавление раствора ведет во многих случаях к разложению комплексных соединений.

К комплексным солям, сложные ионы которых легко диссоциируют, относят двойные соли, примером которых являются алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, которые можно представить и в виде комплексного соединения $K[Al(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$. Иногда двойные соли противопоставляются комплексным солям. Правильнее рассматривать их как комплексные соединения, отличающиеся малой устойчивостью комплексного иона (или как комплексные соединения, характеризующиеся большой константой нестойкости). Координирование молекулы лигандов, содержащие водород, могут также диссоциировать как слабые электролиты с отщеплением протонов. Так, аминок комплексы диссоциируют с образованием амидокомплексов:

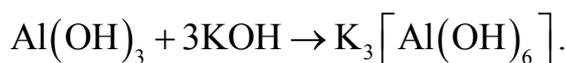


а аквакомплексы – с образованием гидроксокомплексов:



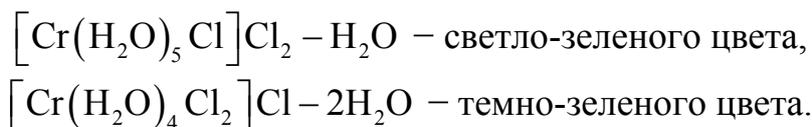
Введение в такую равновесную систему щелочи приводит к сдвигу равновесия вправо, к дальнейшему отщеплению протонов и образованию гидроксокомплексов.

Способность катионов к образованию устойчивых гидроксокомплексов обуславливает амфотерные свойства соответствующих гидроксидов. Например, при взаимодействии $Al(OH)_3$ со щелочью происходит реакция:



Пространственное расположение составных частей комплексного соединения часто может быть нарушено без изменения состава молекулы в целом. Так, например, составу $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ соответствуют три вещества. В молекуле фиолетовой соли все шесть молекул воды находятся во внутренней сфере $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$.

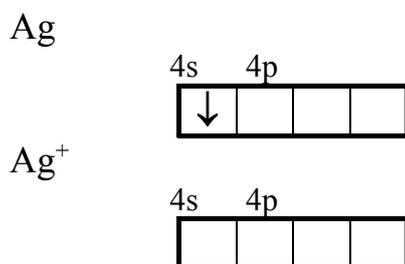
При нагревании часть молекул воды удаётся из внутренней сферы, уступая места хлорид-ионам. При этом образуются следующие комплексные соли:



Изомерия, подобная наблюдавшейся у $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, называется гидратной изомерией, так как обусловлена различным пространственным расположением молекул воды в комплексном соединении. В комплексных соединениях, как показано выше, наблюдаются и другие виды изомерии.

Между ионами внутренней и внешней сферы осуществляется ионная связь. Химическая связь между центральным атомом и лигандами ковалентная, образованная в основном по донорно-акцепторному механизму.

Например, в соединении $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ связь между внешней и внутренней сферой ионная. Две молекулы NH_3 внутренней сферы координируются ионом Ag^+ за счет двух σ -связей, образованных по донорно-акцепторному механизму (молекулы NH_3 – доноры, ион Ag^+ – акцептор электронных пар).



При образовании σ -связей в данном случае осуществляется sp -гибридизация орбиталей атома серебра, валентный угол составляет 180° .

Величины валентных углов в комплексных ионах зависят от характера гибридизации орбиталей при образовании связей между центральным атомом и лигандами.

Таблица

Координационное число	Характер гибридизации орбиталей	Пространственное расположение лигандов
2	sp	Линейное
4	sp^3	Тетраэдрическое
6	sp^3d^2	Октаэдрическое

Координационное число определяется числом σ -связей, образуемых центральным атомом с лигандами за счет гибридных орбиталей.

Лабораторная работа **«Комплексные соединения»**

Цель работы: получение комплексных ионов, изучение свойств и прочности комплексных соединений, составление уравнения реакций и электролитической диссоциации.

Приборы и реактивы. Дистиллированная вода, серная кислота (2 н), едкий натр (2 н), аммиак (25%-й), иодид калия (0,5 н), нитрат ртути (0,5 н), нитрат серебра (0,1 н), сульфат меди (0,5 н), гексацианоферрат (II) калия (0,5 н), гексацианоферрат (III) калия (0,5 н), перманганат калия (0,5 н), сульфат никеля (0,5 н).

Опыт 1. Анионные комплексы

В две пробирки внести по 2–3 капли 0,5 н раствора нитрата ртути (II). Одну пробирку оставить в качестве контрольной, а в другую добавить 0,5 н раствор иодида калия до полного растворения образующегося вначале оранжевого осадка иодида ртути (II). Испытать растворы в обеих пробирках на присутствие ионов Hg^{2+} , добавить в каждую пробирку по 2 капли 2 н раствора едкого натра.

1. Написать уравнения проведенных реакций:

- образование иодида ртути (II);
- взаимодействие иодида ртути с избытком иодида калия (координационное число;
- иона Hg^{2+} равно четырем).

2. Из какого раствора выпадает желтый осадок оксида ртути (II)?

Почему во второй пробирке при действии щелочи осадок не выпадает?

3. Написать уравнения электролитической диссоциации нитрата ртути (II) и полученной комплексной соли – тетраиодомеркуриата калия $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$.

Опыт 2. Катионные комплексы

В пробирку внести 3–4 капли 0,5 н раствора сульфата никеля и такой же объем 2 н раствора едкого натра для получения осадка гидроксида никеля (II). Полоской фильтровальной бумаги удалить жидкую фазу и добавить к осадку 5–6 капель 25%-го раствора аммиака.

1. Что происходит? Сравнить окраску ионов Ni^{2+} в растворе сульфата никеля с окраской полученного раствора. Присутствием каких ионов обусловлена окраска раствора?

2. Написать уравнения реакций:

- образование гидроксида никеля (II);
- взаимодействия гидроксида никеля с аммиаком;
- электролитической диссоциации образовавшегося комплексного основания (координационное число иона никеля Ni^{2+} равно шести).

3. Какое основание является более сильным, простое или комплексное?

Опыт 3. Комплексные соединения в реакциях обмена

В пробирку к 4–5 каплям 0,5 н раствора сульфата меди добавить такой же объем 0,5 н раствора комплексной соли гексацианоферрата (II) калия (желтой кровяной соли). Отметить цвет образовавшегося осадка гексацианоферрата (II) меди. Написать молекулярное и ионное уравнение реакции.

Опыт 4. Комплексные соединения в окислительно-восстановительных реакциях

Поместить в пробирку 4–5 капель 0,5 н раствора перманганата калия KMnO_4 , подкислить 2–3 каплями 2 н раствором серной кислоты и добавить по каплям раствор гексацианоферрата (II) калия до обесцвечивания раствора.

1. Написать уравнение реакции в молекулярной ионной форме учитывая, что комплекс железа (II) переходит в комплекс железа (III) с тем же координационным числом, а перманганат калия в кислой среде восстанавливается до сульфата марганца (II).

2. Составить схему перехода электронов.

Опыт 5. Прочность комплексных ионов. Разрушение комплексов

Внести в пробирку 2 капли 0,1 н раствора нитрата серебра и добавлять по каплям 0,5 н раствора иодида калия, встряхивая пробирку после каждого добавления.

Почему растворяется выпавший вначале осадок иодида серебра? К полученному раствору добавить 4–5 капель воды. Что наблюдается?

1. Описать наблюдаемые процессы, ответив на поставленные вопросы.

2. Написать уравнения реакций:

– образование иодида серебра;

– перехода иодида серебра в комплексное соединение;

– диссоциации комплексного иона и выражение константы нестойкости.

3. Какое влияние оказывает разбавление раствора на диссоциацию комплексного иона?

Программированный контроль

1. Из каких валентнонасыщенных молекул образовано соединение $\text{Na}_2[\text{FeNO}(\text{CN})_5]$?

1. $\text{NaNO}_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_6$;

2. $\text{NaCN} \cdot \text{NO} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$;
3. $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot \text{NaCN} \cdot \text{NO}$;
4. $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot \text{NO}$;
5. $2\text{NaCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot \text{NO}$.

2. Какая координационная формула справедлива для соединения $\text{NaBr} \cdot \text{CuBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$?

1. $\text{Cu} [\text{NaBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$;
2. $\text{Na} [\text{CuBr}_3] \text{H}_2\text{O}$;
3. $\text{Na} [\text{CuH}_2\text{O} \cdot \text{Br}_3]$;
4. $\text{CuBr} [\text{NaBr}_2\text{H}_2\text{O}]$;
5. $\text{Na} [\text{CuBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \text{Br}$.

3. В каком соединении заряд иона-комплексобразователя наименьший?

1. $\text{K} [\text{Cr}(\text{SO}_4)_2]$;
2. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
3. $\text{K} [\text{VF}_6]$;
4. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$;
5. $\text{H}[\text{AuCl}_4]$.

4. Какая форма отвечает комплексам, образованным при d^2sp^3 -гибридизации атомных орбиталей?

- 1) плоский квадрат;
- 2) тетраэдр;
- 3) тригональная бипирамида;
- 4) октаэдр;
- 5) линейная.

5. Какая формула отвечает выражению константы нестойкости комплексного иона в соединении $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$?

- 1) $K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Cl}^-]^4 [\text{NH}_3]^5 [\text{Pt}^{4+}]}{[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \cdot \text{Cl}_3}$;
- 2) $K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Cl}^-]^3 [\text{NH}_3]^5}{[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}}$;
- 3) $K_{\text{нест}} = \frac{[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]^{3+}}{[\text{Pt}^{4+}] \cdot [\text{NH}_3]^5}$;
- 4) $K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Pt}^{4+}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{NH}_3]^5}{[\text{Pt}^{4+}]}$;
- 5) $K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Pt}^{4+}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{NH}_3]^5}{[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}}$.

6. Какую степень окисления имеет комплексообразователь в соединении $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_3$?

1) +I; 2) +II; 3) +III; 4) +IV; 5) +V.

7. Какое координационное число имеет комплексообразователь в соединении $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$?

1) 2; 2) 3; 3) 4; 4) 5; 5) 6.

8. Какой заряд имеет комплекс $[\text{Cu}^{+2}(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_3]$?

1) 1+; 2) 1-; 3) 2+; 4) 2-; 5) 3+.

9. Какое координационное число наиболее характерно для комплексообразователя Co^{+3} ?

1) 3; 2) 2; 3) 6; 4) 4; 5) 8.

10. Как называется комплексное соединение $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$?

1) хлорид хлороамминаквахрома (III);

2) хлороакватетраамминхромат (III);

3) хлорид хлоротетраамминаквахрома (III);

4) хлорид акватетраамминхлорохрома (III);

5) тетраамминаквахлорохром (III).

10. РАСТВОРЫ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Концентрация растворов

Для количественного выражения состава раствора в химии чаще всего применяют следующие физические величины: массовую ω (%) и молярную долю N вещества в растворе, молярную концентрацию c_m , нормальную концентрацию c_n , титр T и моляльность $c_{мл}$ раствора. Состав раствора можно также выразить через его плотность ρ .

Массовая доля вещества в растворе ω (%) показывает, сколько процентов масса растворенного вещества составляет от массы раствора:

$$\omega (\%) = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 ,$$

где m_1 – масса растворенного вещества; m_2 – масса раствора.

Раствор в соответствии с величиной его ω (%) называется 1%-м, 10%-м, 20%-м и т. д.

Молярная доля N – отношение количества растворенного вещества n_1 или растворителя n_2 к сумме количеств всех веществ, составляющих раствор. Если одно вещество растворено в другом, то молярная доля растворенного вещества

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} ,$$

а молярная доля растворителя

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} .$$

Выражение состава раствора через его плотность ρ основано на том, что с изменением содержания растворенного вещества в данной массе или объеме раствора плотность также изменяется.

Приготовление раствора с заданной массовой долей из твердого вещества и воды.

Для приготовления определенной массы раствора с заданной массовой долей рассчитывают массу растворяемого вещества и воды. Затем берут навеску растворяемого вещества, отмеривают мерным цилиндром воду, помещают их в стакан и перемешивают стеклянной палочкой до полной однородности жидкости.

Моляльность раствора ($c_{мл}$) выражают числом молей растворенного вещества, приходящихся на 1000 г растворителя, т. е. количеством вещества n на 1000 г растворителя:

$$c_{\text{мл}} = \frac{n}{m_1} \cdot 1000, \text{ или}$$

$$c_{\text{мл}} = \frac{n}{m_2 - m_3} \cdot 1000, \text{ или}$$

$$c_{\text{мл}} = \frac{m_3}{M(m_2 - m_3)} \cdot 1000,$$

где m_1 – масса растворителя, г; m_2 – масса раствора, г; m_3 – масса растворенного вещества, г; n – количество вещества растворенного, моль; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Растворы, для которых $c_{\text{мл}}=1; 2; 0,1; 0,01$ моль/1000 г, называются, соответственно одно-, двух-, деци- и сантимольальными.

Молярную концентрацию c_M выражают числом молей растворенного вещества в 1 л раствора.

Раствор, в 1 л которого содержится 1 моль растворенного вещества, называют *одномолярным* или *молярным* и обозначают 1 М. Если в 1 л раствора содержится 0,1 моль растворенного вещества, то его называют *децимолярным* и обозначают 0,1 М и т. д.

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

где n – количество растворенного вещества, моль, или

$$c_M = \frac{m}{M \cdot V},$$

где m – его масса, г; M – его молярная масса, г/моль; V – объем раствора, л.

Нормальную концентрацию раствора (C_N) выражают числом эквивалентов (или эквивалентных масс растворенного вещества), содержащихся в 1 л раствора.

Раствор, в 1 л которого содержится одна эквивалентная масса растворенного вещества, называют *однонормальным* или *нормальным* и обозначают 1 н. Растворы, в 1 л которых содержится 0,1; 0,01 и 0,001 эквивалентных масс, называют соответственно децинормальным (0,1 н), сантинормальным (0,01 н) и миллинормальным (0,001 н):

$$C_N = \frac{m}{m \cdot V}, \text{ или } C_N = \frac{m}{M \cdot V},$$

где m – масса растворенного вещества, г; $m_{\text{э}}$ – эквивалентная масса, г; M – его молярная масса, г/моль; Э – его эквивалент, моль; V – объем раствора, л.

Сравнение формул для определения молярной и нормальной концентраций

$$c_M = \frac{m}{M \cdot V} \text{ и } C_H = \frac{m}{M \cdot V}$$

показывает, что в случае, когда эквивалент растворенного вещества $\mathcal{E} = 1$ моль, молярная и нормальная концентрации раствора имеют одну и ту же величину. Это относится, например, к растворам одноосновных кислот (HCl, HNO₃ и т. д.), однокислотных оснований (NaOH, KOH и т. д.), солей, катион и анион которых однозарядные (KCl, Ca(OH)₂ и т. д.). Следовательно, если мы имеем для таких веществ, например, 1 М, 0,1 М и 0,5 М растворы, то можно сказать, что нормальные концентрации этих растворов соответственно 1 н, 0,1 н и 0,5 н.

Если же эквивалент растворенного вещества не равен 1 моль, то молярная концентрация его раствора во столько раз меньше нормальной, во сколько раз эквивалент этого вещества меньше 1 моль. Например, одномолярный раствор H₂SO₄ ($\mathcal{E} = 1/2$ моль) является дунормальным, а 0,5 М раствор AlCl₃ ($\mathcal{E} = 1/3$ моль) является 1,5 н; 2 н раствор Ca(NO₃)₂ ($\mathcal{E} = 1/2$ моль) является одномолярным.

Нормальную концентрацию раствора рассчитывают аналогично молярной.

Можно производить пересчет одного количественного выражения состава раствора в другое, пользуясь формулами связи этих физических величин между собой.

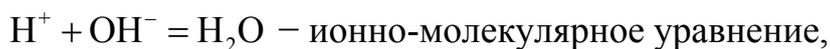
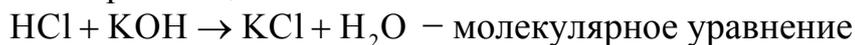
Как связаны ω (%) с C_M , C_H и $C_{Мл}$?

$$c_M = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega}{M}; \quad c_H = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega}{m}; \quad c_{Мл} = \frac{1000 \cdot \omega}{M(100 - \omega)},$$

где ρ – плотность раствора, г/см³; ω – массовая доля вещества в растворе, %; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль; $m_{\mathcal{E}}$ – эквивалентная масса растворенного вещества, г.

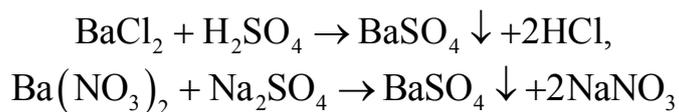
Реакции в растворах электролитов

В растворах электролитов реакции протекают между ионами, поэтому сущность протекающих процессов наиболее полно выражается при записи их в ионно-молекулярном виде. В таких уравнениях слабые электролиты, малорастворимые соединения и газы записываются в молекулярной форме, а сильные электролиты – в виде ионов. Например, реакции нейтрализации записываются так:

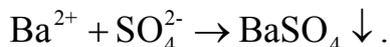


из которого следует, что сущность этого процесса сводится к образованию из ионов водорода и гидроксид-ионов слабого электролита – воды.

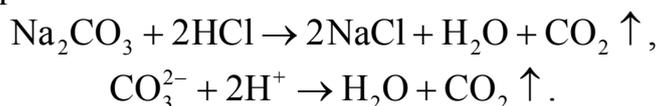
Уравнения реакций:



сводятся к одному и тому же процессу образования малорастворимого вещества – сульфата бария:

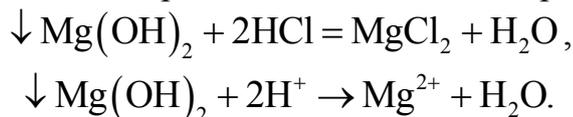


Реакция образования газа:



Эти примеры показывают, что обменные реакции в растворах электролитов протекают в направлении связывания ионов, приводящего к образованию малорастворимых веществ (осадков или газов) или молекул слабых электролитов.

В тех случаях, когда малорастворимые вещества или слабые электролиты имеются как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции, равновесие смещается в сторону образования наименее растворимых или наименее диссоциированных веществ. Например,

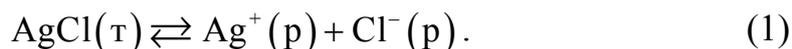


В этой реакции равновесие смещено в сторону образования более слабого электролита – воды: $K_d(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16}$, тогда как $\text{ПР}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5,5 \cdot 10^{-12}$.

Образование и растворение осадков можно объяснить, пользуясь *правилом произведения растворимости*: осадок выпадает, когда произведение концентраций ионов превышает ПР; осадок растворяется, если произведение концентраций ионов не достигает величины ПР.

Твердые вещества характеризуются самой различной растворимостью. Наряду с хорошо растворимыми веществами существуют малорастворимые и практически нерастворимые. Однако абсолютно нерастворимых веществ в природе нет. Любое вещество, хотя бы в ничтожной степени, но все же обладает растворимостью. Растворимость вещества оценивается по концентрации его насыщенного раствора. Концентрация насыщенного раствора малорастворимого или практически нерастворимого вещества очень мала, т. е. раствор весьма разбавлен. Если растворенное вещество является электролитом, то оно в очень разбавленном растворе практически нацело диссоциировано на ионы (в соответствии с законом разбавления Оствальда).

Рассмотрим равновесие между твердым осадком малорастворимой соли, например AgCl , и её ионами в растворе:



Уравнение для константы равновесия имеет вид

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}(т)]}.$$

Концентрация твердой фазы $[\text{AgCl}(т)]$ как величина постоянная из выражения для константы равновесия исключается. Тогда константа равновесия определяется только произведением концентраций ионов $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$ и называется *произведением растворимости* (ПР):

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]. \quad (2)$$

В общем виде для соединения A_mB_n :

$$\text{ПР} = [A^+]^m [B^-]^n. \quad (3)$$

Величина произведения растворимости характеризует растворимость малорастворимых и практически нерастворимых веществ – электролитов при постоянной температуре. Значения ПР приведены в приложении (табл. П. 9); они изменяются в широких пределах.

Произведение растворимости позволяет вычислить концентрацию насыщенного раствора малорастворимого или практически нерастворимого электролита. Например, для хлорида серебра $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ и, следовательно, растворимость (s) вычисляется по формуле $S = \sqrt{\text{ПР}}$, для PbCl_2 – по формуле $S = \sqrt[3]{\text{ПР}/4}$, для $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – по формуле $S = \sqrt[5]{\text{ПР}/108}$ и т. д.

По растворимости, в свою очередь, можно рассчитать объем раствора, необходимый для растворения данной массы, например одного грамма, вещества. Расчет проводится, исходя из того, что растворимость (s) выражается в моль/л, т. е. по пропорции:

$$\begin{array}{ll} \text{в 1 л растворяется} & s \text{ М г вещества} \\ \text{в } x \text{ л} & 1 \text{ г.} \end{array}$$

По значениям ПР можно определять направление протекания обменных реакций в растворах в тех случаях, когда и в левой, и в правой частях уравнения реакции находятся малорастворимые или практически нерастворимые вещества. Например, реакция:



протекает в прямом направлении, а реакция:



в обратном, т. е. в сторону менее растворимых веществ. Такие реакции называются реакциями *пересаждения* малорастворимых веществ или реакциями *двойного обмена*.

Постоянство величины ПР не означает постоянства концентраций отдельных ионов. Концентрацию каждого из них можно изменить. Можно увеличить концентрацию Cl^- -ионов в насыщенном растворе хлорида серебра, добавив, например, HCl . Это нарушит состояние равновесия (4), сдвинет его справа налево, т. к. избыточное (по сравнению с равновесным) количество ионов Cl^- приведет к увеличению скорости реакции осаждения ($\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$). Вновь установившееся равновесие будет по-прежнему характеризоваться той же величиной ПР, однако, равновесные концентрации изменятся: концентрация ионов Ag^+ будет меньше, а ионов Cl^- больше по сравнению с прежним состоянием равновесия. Дополнительное осаждение AgCl происходит потому, что при прибавлении HCl произведение концентраций ионов становится больше величины ПР:



Напротив, если понизить концентрацию, связав ион Ag^+ в комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, тогда осадок, в соответствии с принципом Ле Шателье, начнет растворяться. Условием растворения осадка будет соотношение



Если в растворе в виде растворимых веществ, например, нитратов, находятся катионы нескольких различных металлов, то их можно перевести в осадок последовательно один за другим, связывая в малорастворимые или практически нерастворимые вещества с различными значениями ПР. Такая операция называется *дробным осаждением*; она применяется для разделения и очистки веществ, при их синтезе и анализе.

Таким образом, произведение растворимости характеризует гетерогенное равновесие *осадок* \rightleftharpoons *раствор* для малорастворимых и практически нерастворимых веществ и широко используется в химии и химической технологии.

Лабораторная работа **«Определение концентрации растворов»**

Цель работы: определить процентную концентрацию раствора по его плотности, замеренной ареометром и нормальностью раствора щелочи титрованием, рассчитать молярность и титр раствора щелочи.

Приборы и реактивы. Ареометр, мерный цилиндр, колбы конические на 25 мл и 50 мл, бюретка вместимостью 50 мл, метиловый оранжевый, хлороводородной кислоты (0,1 н титрованной), гидроксида натрия (0,1 н, 0,05 н, 0,2 н нетитрованный).

Опыт 1. Определение концентрации раствора по его плотности

Между плотностью раствора и концентрацией растворенного вещества существует непосредственная зависимость. Плотность раствора определяют чаще всего с помощью ареометров. Ошибка этого метода находится в пределах $\pm 0,5\%$.

Ареометр представляет собой пустотельный стеклянный поплавочек. В верхней части его находится шкала, а в нижней – груз, благодаря которому ареометр, погруженный в жидкость, поддерживается в вертикальном положении. Показание шкалы ареометра на уровне поверхности жидкости отвечает плотности этой жидкости. С помощью ареометров плотность жидкости определяют с точностью до третьего десятичного знака. С помощью имеющейся таблицы находят концентрацию данного вещества в растворе по значению плотности. Если в таблице отсутствует величина плотности, измеренная ареометром, а приведены близкие ей значения, то процентную концентрацию можно вычислить методом интерполяции (т. е. определение промежуточной величины по двум известным крайним).

Пример. Показание ареометра соответствует плотности $1,153 \text{ г/см}^3$.

1. Значение $1,153 \text{ г/см}^3$ находится между крайними меньшей и большей: $1,150$ и $1,160 \text{ г/см}^3$, которым соответствует концентрация раствора $20,91$ и $22,19\%$.

2. Найти разности величины плотности и концентрации:

$$1,160 \dots 22,19\%$$

$$0,010 \dots 1,28\%$$

3. Найти разность между величиной плотности, замеренной ареометром и меньшей табличкой: $1,153 - 1,150 = 0,003$. 4.

Составить пропорцию

$$0,010 - 1,28\%$$

$$0,003 - x\%$$

$$\text{Откуда } x = \frac{1,28 \cdot 0,003}{0,010} = 0,338\%$$

5. Найденное число прибавить к меньшей табличной величине концентраций:

$$20,91 + 0,338 = 21,248\%$$

Ответ: $21,25\%$.

Исследуемый раствор, полученный у преподавателя, мерный цилиндр и осторожно погрузить в него ареометр. При этом ареометр не должен касаться стенок цилиндра. Снять показания плотности по нижнему мениску жидкости. Произвести расчет процентной концентрации раствора.

Опыт 2. Определение концентрации раствора щелочи методом титрования

Если точно измерить объем растворов химических веществ, вступивших в реакцию, и знать концентрацию одного раствора, то легко вычислить концентрацию другого. Процесс постепенного прибавления раствора с известной концентрацией вещества, так называемого титрованного раствора, к точно измеренному объему анализируемого раствора (или анализируемого к титрованному) называется титрованием.

В данной работе следует определить концентрацию щелочи в растворе, полученном у преподавателя.

1. Наполнить бюретку 0,1 н раствором хлороводородной кислоты и заполнить нижний кончик бюретки. Довести уровень жидкости в бюретке до нуля, выпуская раствор по каплям через нижний конец бюретки. Отчет вести по нижнему уровню мениска.

2. С помощью мерной посуды в четыре колбочки внести по 10 мл анализируемого раствора щелочи и добавить в каждую по 1–2 капли метилового оранжевого.

3. Провести ориентировочный опыт. Для этого небольшими порциями (по 0,5 мл) приливать кислоту из бюретки в колбу со щелочью до изменения окраски метилоранжа на оранжевый (цвет индикатора в эквивалентной точке). Раствор в колбочке следует перемешивать легким круговым движением колбочки. Отметить уровень кислоты в бюретке с точностью до 0,05 мл и произвести отсчет объема израсходованной кислоты.

4. Повторить титрование еще три раза, но более точно.

Для этого последние порции кислоты (0,5...0,7 мл) следует прибавлять по каплям. Резкое изменение окраски метилоранжа от одной капли кислоты является показателем конца реакции. Определить объем кислоты с точностью до сотых долей миллилитра. Перед каждым титрованием довести уровень кислоты в бюретке до нуля.

Запись данных опыта и расчеты:

1. Написать уравнение реакций в молекулярном и ионном виде.
2. Данные опыта занести в таблицу следующей формы:

Таблица

№ п/п	Объем анализируемого раствора щелочи, мл	Объем 0,1 н раствора кислоты, пошедшей на титрование, мл	Среднеарифметический объем кислоты, мл
1			
2			
3			

3. Определить нормальность (эквивалентную концентрацию) щелочи по уравнению:

$$V_{\text{к}} N_{\text{к}} = V_{\text{щ}} N_{\text{щ}}.$$

4. Определить молярность (молярную концентрацию M) и титр, (т. е. число граммов в 1 мл раствора) кислоты.

Таблица

Процентное содержание и плотность растворов солей (ρ)

Na ₂ CO ₃		NaCl		CaCl ₂	
ρ , г/см ³	C, %	C, %	ρ , г/см ³	C, %	ρ , г/см ³
1,100	9,75	14	1,101	12	1,101
1,110	10,68	16	1,116	14	1,120
1,120	11,60	18	1,132	16	1,139
1,130	12,52	20	1,148	18	1,158
1,140	13,45	22	1,164	20	1,177
1,150	14,35	24	1,180	25	1,228
1,160	15,20	26	1,197	28	1,260
1,170	16,03			30	1,282
1,180	16,87			35	1,337

Лабораторная работа «Ионообменные реакции»

Цель работы: провести некоторые необратимые и обратимые реакции в водных растворах и выразить их молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями. Изучить влияние условий взаимодействия на состояние равновесия ионнообменных реакций.

Приборы и реактивы. Растворы: соляной кислоты, гидроксида натрия, нитрата свинца (II), йодида калия, хлорида натрия, хлорида магния, сульфата меди (II), нитрата висмута (III), хлорида хрома (III), сульфата алюминия, сульфата цинка, силиката натрия, хлорида аммония, сульфата железа (II), сульфида натрия.

Опыт 1. Получение малорастворимых солей

а) *Получение солей свинца (II).* В две пробирки внести по 2–3 капли растворов нитрата свинца (II) и прилить в одну раствор йодида калия, в другую – хлорида натрия. Описать ход опыта, наблюдения и уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

б) *Получение других малорастворимых солей.* Пользуясь таблицей растворимости, подобрать реактивы, с помощью которых можно получить сульфид свинца (II), хромат бария, хлорид серебра (I). В пробирках

смешать по несколько капель реактивов и наблюдать образование осадков. Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде и отметить окраску образовавшихся осадков.

Опыт 2. Получение малорастворимых оснований

а) *Неамфотерные основания.* В три пробирки внести по 2–3 капли растворов солей хлорида магния, сульфата меди (II) и нитрата висмута (III); в каждую добавить гидроксид натрия до выпадения осадка. Описать опыт. Отметить цвет и зернистость полученных оснований, написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

б) *Амфотерные основания.* Налить 1/4 часть пробирки раствора хлорида хрома CrCl_3 , добавить раствор гидроксида натрия NaOH по каплям до выпадения осадка. Осадок разделить на две части, затем в одну пробирку с осадком прилить избыток щелочи, в другую – избыток соляной кислоты. Составить уравнения реакций получения гидроксида хрома (III) и его взаимодействия с HCl и NaOH . Повторить и описать опыт с использованием сульфата алюминия и сульфата цинка.

Опыт 3. Получение малорастворимых кислот

В пробирку налить несколько капель раствора силиката натрия и прибавлять к нему по каплям соляную кислоту. Наблюдать выпадение гелеобразного осадка метакремневой кислоты. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Опыт 4. Ионообменная реакция с образованием газообразного продукта

В пробирку налить несколько капель раствора хлорида аммония, добавить раствор NaOH и пробирку нагреть на спиртовке, не доводя до кипения. Определить выделяющийся газ по запаху, написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Опыт 5. Получение и растворение малорастворимых веществ

В одну пробирку налить 5–6 капель сульфата железа (II), а во вторую – столько же сульфата меди (II). В обе пробирки добавить несколько капель раствора сульфида натрия до получения осадков. К полученным осадкам FeS и CuS прилить соляную кислоту. Какой из осадков растворился в кислоте? Составить уравнения всех проведенных реакций в молекулярном и ионном виде. Объяснить различие в растворимости осадков, используя значения произведений растворимости сульфида железа ($5 \cdot 10^{-18}$) и сульфида меди ($6,3 \cdot 10^{-36}$).

Лабораторная работа **«Произведение растворимости»**

Цель работы: получить, исследовать и с помощью значений ПР объяснить свойства некоторых малорастворимых и практически нерастворимых веществ.

Приборы и реактивы. Растворы: соляной кислоты, гидроксида натрия, нитрата свинца (II), иодида калия, хлорида натрия, хлорида магния, сульфата меди (II), нитрата висмута (III), хлорида хрома (III), сульфата алюминия, сульфата цинка, силиката натрия, хлорида аммония, сульфата железа (II), сульфида натрия; штатив с пробирками, фильтровальная бумага.

Опыт 1. Получение малорастворимых соединений

Налить в три пробирки по 2–3 капли раствора нитрата свинца, затем добавить в одну пробирку 3–4 капли раствора KI, в другую столько же раствора K_2CrO_4 , в третью – раствора H_2S . Отметить цвет образовавшихся осадков.

Описать опыт и составить уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме. Исходя из значений ПР полученных соединений (см. приложение, табл. П. 9), вычислить для каждого концентрацию ионов Pb^{2+} , соответствующую состоянию равновесия с твердой фазой. Вычислить также объем воды, необходимый для растворения одного грамма каждого полученного вещества. Результаты вычислений представить в виде таблицы:

Таблица

Вещество	ПР	Равновесная концентрация ионов Pb^{2+} , моль/л	Объем воды в (л), необходимый для растворения одного грамма вещества
PbI_2			
$PbCrO_4$			
PbS			

В выводе оценить и сравнить растворимость полученных соединений свинца и ответить на вопрос: какой анион – I^- , CrO_4^{2-} или S^{2-} является наиболее чувствительным реактивом на катионы Pb^{2+} ?

Опыт 2. Сравнение полноты осаждения ионов различными осадителями

а) *Осаждение солей свинца (II).* Получить хлорид свинца (II) взаимодействием растворов нитрата свинца (4 капли) и хлорида натрия (6 капель). Профильтровать раствор в две пробирки (или слить после отстаивания осадка). В одну из пробирок добавить 2–3 капли раствора NaCl, в другую – столько же KI. Наблюдать образование осадка (какой соли?) в одной из пробирок.

Описать опыт и составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. Сделать вывод о сравнительной величине произведений растворимости $PbCl_2$ и PbI_2 и проверить свое заключение по приложению.

б) *Осаждение солей бария.* Получить осадок оксалата бария взаимодействием растворов $BaCl_2$ (4 капли) и оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ (6 капель). Дать раствору отстояться или отфильтровать его через бумажный фильтр. Прозрачный раствор перенести пипеткой или слить в две чистые пробирки по 3–4 капли в каждую. В одну из них добавить 1–2 капли раствора оксалата аммония, чтобы убедиться в полноте осаждения ионов Ba^{2+} ионами $C_2O_4^{2-}$.

В другую пробирку добавить 3–4 капли раствора хромата калия. Какое вещество выпадает в осадок?

Описать опыт и написать уравнения реакций. По произведениям растворимости оксалата и хромата бария (см. приложение, табл. П. 9) объяснить образование осадка $BaCrO_4$ после осаждения из раствора ионов Ba^{2+} в виде BaC_2O_4 . В выводе указать, каким реактивом наиболее полно осаждаются ионы бария из раствора?

Опыт 3. Дробное осаждение

В двух пробирках получить отдельно хлорид и йодид свинца. Отметить цвет образовавшихся осадков.

В третью пробирку внести 4 капли раствора йодида калия и столько же раствора хлорида натрия. Добавить 1 каплю раствора нитрата свинца. С какими ионами (I^- или Cl^-) в первую очередь взаимодействуют катионы Pb^{2+} ? Налить избыток нитрата свинца. Дать осадку отстояться. Что наблюдается?

Описать опыт и наблюдаемые явления. Написать уравнения протекающих реакций. Объяснить (с учетом соответствующих значений ПР) последовательность образования осадков при добавлении $Pb(NO_3)_2$ к раствору, содержащему Cl^- - и I^- -ионы. Сделать вывод о практическом значении дробного осаждения ионов.

Опыт 4. Переосаждение малорастворимых веществ

а) *Получение сульфида свинца из сульфата свинца.* В пробирку внести 2 капли раствора нитрата свинца (II) и прибавить туда же три капли раствора сульфата натрия. Осадок какого вещества образовался?

Осадку дать отстояться и кусочком фильтровальной бумаги или пипеткой отобрать жидкую фазу. К осадку добавить 3–4 капли сульфида аммония и перемешать осадок стеклянной палочкой. Как изменился цвет осадка? Какое вещество образовалось?

Описать опыт и все наблюдаемые явления. Написать ионно-молекулярные уравнения реакций, выражения произведения растворимости и их числовые значения (см. приложение, табл. П. 9) для полученных малорастворимых веществ. В выводе объяснить переход одного осадка в другой.

б) *Получение хромата свинца из сульфата свинца.* Прodelать опыт аналогично опыту 4а по получению сульфата свинца и перевести его в хромат свинца. Как изменился цвет осадка?

Описать опыт и наблюдения, написать уравнения реакций. Записать величины произведений растворимости полученных малорастворимых веществ и объяснить переход сульфата свинца в хромат свинца.

в) *Получение йодида серебра из хромата серебра.* В пробирку внести 2–3 капли раствора хромата калия, добавить 1–2 капли раствора AgNO_3 , отметить цвет образовавшегося осадка. После отстаивания осадка удалить раствор пипеткой или фильтровальной бумагой. К осадку добавить 2–3 капли раствора йодида калия и перемешать его стеклянной палочкой. Как изменился цвет осадка? Дополнительно прибавить 3–4 капли сероводородной воды или раствора сульфида аммония или натрия и вновь наблюдать изменение цвета осадка.

Описать опыт и написать уравнения всех реакций, протекающих по ходу превращений:



Используя значения ПР (табл. 2), объяснить направление протекания каждой реакции.

Опыт 5. Растворение осадков малорастворимых веществ

а) *Образование растворимых комплексных соединений.* В трех пробирках получить осадки хлорида, бромиды и йодида серебра взаимодействием растворов соответствующих солей с нитратом серебра (по 2–3 капли каждого реактива). Отметить цвет осадков.

К осадкам в каждую пробирку добавить по 2–3 капли раствора аммиака. Размешать содержимое пробирок стеклянной палочкой. В каком случае осадок растворяется быстро? Осадок какого вещества практически не растворяется?

Описать опыт и написать уравнения реакций получения галогенидов серебра. Привести характеристики (ПР, K_d , K_n) соединений, участвующих в реакциях растворения галогенидов серебра в аммиаке:



Объяснить, почему хлорид и бромид серебра растворяется, а йодид серебра практически нерастворим в аммиаке.

б) *Влияние концентрации ионов растворителя на растворение осадков.* Приготовить раствор сульфата железа (II) и, взяв 3–4 капли его, прибавить к ним 2–3 капли раствора сульфида натрия. Наблюдать образование осадка FeS. Внести в пробирку 5–6 капель 2 н серной кислоты. Что происходит с осадком?

Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций образования и растворения сульфида железа (II). Объяснить причину смещения равновесия второй реакции в сторону растворения осадка.

Провести и описать такие же опыты по получению сульфидов марганца (II) и цинка и их растворению в серной кислоте.

Сделать вывод о возможности (или невозможности) осаждения FeS, MnS и ZnS сероводородной водой (вместо Na₂S) и проверить свое заключение опытом в соответствии с таблицей:

Таблица

Произведения растворимости, константы диссоциации и константы нестойкости веществ, получаемых или используемых в данной лабораторной работе

Вещество	ПР	К _д	К _н
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$		
AgBr	$6,0 \cdot 10^{-13}$		
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$		
Ag ₂ S	$1,0 \cdot 10^{-51}$		
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$		
PbCl ₂	$2,0 \cdot 10^{-5}$		
PbBr ₂	$8,0 \cdot 10^{-6}$		
PbI ₂	$8,0 \cdot 10^{-9}$		
PbS	$1,0 \cdot 10^{-27}$		
PbSO ₄	$2,0 \cdot 10^{-8}$		
PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$		
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$		
BaC ₂ O ₄	$1,7 \cdot 10^{-7}$		
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$		
NH ₄ OH	–	$1,8 \cdot 10^{-5}$	–
H ₂ O	–	$1,8 \cdot 10^{-16}$	–
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	–	–	$7 \cdot 10^{-8}$

Программированный контроль

1. Какова нормальность 40%-го раствора серной кислоты плотностью 1,3 г/см³?

1) 10,4; 2) 46,4; 3) 23,2; 4) 11,6; 5) 20,8.

2. Какой объем (в мл) 0,8 н раствора КОН необходим для нейтрализации 24 мл 0,2 н раствора HCl?

1) 3; 2) 12; 3) 6; 4) 18; 5) 24.

3. Чему равен изотонический коэффициент в растворе K₂SO₄, если кажущаяся степень диссоциации $\alpha = 60\%$?

1) 6; 2) 2,2; 3) 1,2; 4) 4,4; 5) 0,6.

4. Какова концентрация ионов хлора в моль/л в 0,05 М растворе AlCl₃ при степени диссоциации $\alpha = 80\%$?

1) 0,05; 2) 0,1; 3) 0,4; 4) 0,12; 5) 0,24.

5. Какова температура замерзания раствора, содержащего 0,005 моль Na₂CO₃ в 100 г H₂O, если кажущаяся степень диссоциации $\alpha = 0,53$?

1) -2,93; 2) -0,28; 3) -0,093; 4) -1,86; 5) -0,186.

6. Какова нормальность 4 М раствора серной кислоты?

1) 1; 2) 4; 3) 2; 4) 8; 5) 0,25.

7. Сколько грамм AlCl₃ следует взять для приготовления 500 мл 0,1 н раствора?

1) 22,2; 2) 4,45; 3) 13,35; 4) 44,5; 5) 2,22.

8. Чему равна (в %) степень диссоциации ZnCl₂ в растворе, если изотонический коэффициент $\iota = 2,4$?

1) 50; 2) 60; 3) 70; 4) 80; 5) 90.

9. Сколько миллилитров 0,2 н раствора AgNO₃ требуется для полного осаждения Cl⁻-ионов из 20 мл 0,3 н раствора CaCl₂?

1) 10; 2) 40; 3) 15; 4) 30; 5) 60.

10. В пяти сосудах содержатся изолированно друг от друга растворы: 1 М Na₃PO₄, вода, 1 М Na₂SO₄, 1 М сахара, 1 М NaCl. Сосуды сначала одновременно нагревают от 20 °С, потом охлаждают от той же температуры. Раствор какого вещества а) закипит последним; б) замерзнет первым:

1) а) вода, б) Na₃PO₄; 2) а) сахар, б) Na₃PO₄;

3) а) Na₃PO₄, б) вода; 4) а) NaCl, б) вода;

5) а) Na₂SO₄, б) сахар.

11. В воде объемом 33,3 мл растворили серную кислоту массой 16,7 г. Плотность полученного раствора 1,282 г/см³. Рассчитайте титр, массовую долю (в %) и нормальную концентрацию этого раствора.

Ответ: $T = 0,4275$ г/мл; $\omega = 33,4\%$; $C_N = 8,72$ моль/л.

12. Рассчитайте нормальную и молярную концентрации раствора с массовой долей сульфата алюминия 20 %. Плотность раствора 1,23 г/см³.

Ответ: 4,32 н; 0,72 М.

13. Рассчитайте титр и нормальную концентрацию раствора с массовой долей H_2SO_4 20 % (пл 1,15 г/см³).

Ответ: $T = 0,230$ г/мл; 4,69 н.

14. В воде 450 мл растворили 50 г гидроксида натрия. Плотность раствора 1,05 г/см³. Рассчитайте массовую долю (в %) и титр полученного раствора.

Ответ: $\omega = 10$ %; $T = 0,105$ г/мл.

15. Сколько воды надо добавить к 100 мл раствора с массовой долей HCl 20 % (пл 1,1 г/см³), чтобы получить с массовой долей HCl 4 %.

Ответ: 440 мл.

16. Плотность раствора с массовой долей NaOH 10 % равна 1,1 г/см³. Сколько граммов гидроксида натрия потребуется для приготовления этого раствора объемом 40 мл? какова его молярная концентрация?

Ответ: 4,4 г; 2,75 моль/л.

17. К раствору серной кислоты объемом 300 мл с массовой долей H_2SO_4 30 % (пл 1,22 г/см³) добавили 1 л воды. Рассчитайте массовую долю (в %) полученного раствора и титр раствора с массовой долей кислоты 30 %.

Ответ: $\omega = 8$ %; $T = 0,366$ г/мл.

18. До какого объема нужно разбавить 400 мл раствора соляной кислоты с массовой долей HCl 8 % (пл 1,05 г/см³).

19. Ответ: 1048 мл.

20. Сколько миллилитров 2 М H_2SO_4 потребуется 0,05 М H_2SO_4 объемом 500 мл? Рассчитайте титр и нормальную концентрацию 0,05 М раствора H_2SO_4 .

Ответ: 12,5 мл; $T = 0,0048$ г/мл; 0,1 н.

21. Плотность раствора с массовой долей гидроксида калия 40 % равна 1,4 г/см³. Сколько граммов KOH потребуется для приготовления раствора объемом 500 мл с массовой долей 40 %. Какова нормальная концентрация этого раствора?

Ответ: 280 г; 10 н.

22. Сколько миллилитров раствора хлорида калия с массовой долей KCl 20 % (пл 1,13 г/см³) потребуется для приготовления 0,05 М HCl объемом 10 л? Рассчитайте титр исходного и полученного растворов.

Ответ: 164,8 мл; $T = 0,226$ г/мл; $T = 0,0037$ г/мл.

23. Сколько граммов сульфата натрия нужно взять для приготовления раствора Na_2SO_4 с массовой долей 8 % (пл 1,075 г/см³) объемом 10 л? Рассчитайте молярную концентрацию этого раствора.

Ответ: 860 г; $C = 0,606$ моль/л.

24. Сколько миллилитров серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 96 % (пл 1,84 г/см³) необходимо взять для приготовления раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 30 % (пл 1,22 г/см³).

Ответ: 1036 мл.

25. Сколько миллилитров раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 10 % (пл 1,07 г/см³) нужно взять для приготовления раствора H_2SO_4 с титром 0,001 г/мл объемом 1 л? Рассчитайте нормальную концентрацию приготовленного раствора.

Ответ: 9,65 мл; 0,20 н.

26. Сколько миллилитров раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 96 % (пл 1,84 г/см³) нужно взять для приготовления 250 мл 0,5 М H_2SO_4 ? Какова нормальная концентрация приготовленного раствора?

Ответ: 6,94 мл; 1 н.

27. Сколько хлорида аммония необходимо для приготовления 0,2 М раствора NH_4Cl объемом 500 мл? Рассчитайте нормальную концентрацию и титр этого раствора.

Ответ: 5,35 г; $T = 0,0107$ г/мл.

28. Сколько миллилитров раствора гидроксида калия с массовой долей KCl 10 % (пл 1,08 г/см³) можно приготовить из 15 г KOH ? Рассчитайте титр этого раствора.

Ответ: 138,9 мл; $T = 0,108$ г/мл.

29. Сколько миллилитров раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 30 % (пл 1,22 г/см³) можно взять для приготовления 0,1 н раствора H_2SO_4 объемом 600 мл? Определите молярную концентрацию приготовленного раствора?

Ответ: 0,05 моль/л; 8 мл.

30. В 100 мл раствора содержится 1 г хлорида натрия. Рассчитайте молярную концентрацию и титр этого раствора. Сколько миллилитров данного раствора необходимо взять для приготовления 0,001 М раствора NaCl объемом 500 мл?

Ответ: 0,171 моль/л; $T = 0,01$ г/мл; 2,9 мл.

31. Рассчитайте молярную концентрацию 0,6 н $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Рассчитайте молярную концентрацию раствора, содержащего в 1 л 0,6 моль эквивалентов нитрата серебра.

Ответ: 0,2 моль/л; 0,6 моль/л.

32. К раствору серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 10 % (пл 1,07 г/см³) объемом 200 мл прибавили раствор серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 30 % (пл 1,22 г/см³) объемом 300 мл. Рассчитайте массовую долю кислоты в полученном растворе и титр раствора кислоты с массовой долей 30 %.

Ответ: 22,6 %; $T = 0,366$ г/мл.

33. Титр раствора хлорида кальция равен 0,0222 г/мл. Рассчитайте молярную и нормальную концентрацию этого раствора.

Ответ: 0,4 н; 0,2 М.

11. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

1. Вода является слабым электролитом и в очень незначительной степени диссоциирует на ионы



Молярная концентрация ионов водорода и гидроксид-ионов в воде при 25 °С равна 10^{-7} моль/л.

Константа диссоциации воды

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

Уравнение для константы диссоциации воды можно записать следующим образом:

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

Так как степень диссоциации воды очень мала, то в уравнении концентрацию недиссоциированных молекул воды $[\text{H}_2\text{O}]$ можно считать величиной постоянной. Следовательно, и произведение $K_{\text{дис}} [\text{H}_2\text{O}]$ является величиной постоянной:

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-].$$

Из уравнения следует, что для воды произведение концентраций - ионов водорода и гидроксид ионов – есть величина постоянная при постоянной температуре. Эта постоянная величина называется ионным произведением воды и обозначается $K_{\text{в}}$. Добавление к воде кислот, щелочей и солей смещает равновесие



но как бы ни менялись концентрации ионов H^+ и OH^- в растворе, произведение их остается величиной постоянной при данной температуре. Следовательно, ионное произведение воды является величиной постоянной не только для чистой воды, но и для разбавленных водных растворов любых веществ.

Численное значение при комнатной температуре

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

Поэтому, зная концентрацию одного из ионов, легко определить концентрацию второго иона:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14} \text{ моль}}{[\text{OH}^-] \text{ л}}; \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14} \text{ моль}}{[\text{H}^+] \text{ л}}.$$

Таким образом, реакция любого водного раствора может быть количественно охарактеризована концентрацией только одного из ионов воды:

нейтральная среда: $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л; кислая среда: $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л;

щелочная среда: $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л.

2. Так как $[H^+]$ меняется в очень широких пределах, то реакцию среды удобнее выражать в логарифмической шкале, вводя так называемый водородный показатель – рН.

Водородным показателем называется десятичный логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком $pH = -\lg[H^+]$.

Исходя из значения рН, реакция среды может быть охарактеризована следующим образом: нейтральная среда: $pH = 7$, кислая среда $pH < 7$, щелочная среда: $pH > 7$.

Для большинства случаев пользование концентрацией вместо активности не дает значительных расхождений.

Зная концентрацию ионов H^+ , можно найти рН и концентрацию ионов OH^- и наоборот.

3. Растворение многих веществ часто сопровождается химическим взаимодействием их с растворителем.

Реакции взаимодействия между составными частями молекул растворителя и растворенного вещества называется сольволизом (для воды – гидролизом),

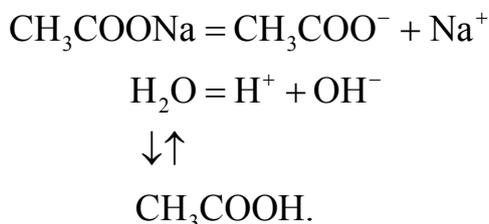
Гидролизу могут подвергаться химические соединения различных классов: соли, углеводы, белки, эфиры, жиры и т. д. В неорганической химии чаще всего приходится встречаться с гидролизом солей, который мы и рассмотрим. В химически чистой воде концентрация ионов водорода и гидроксид-ионов одинакова, вследствие чего вода имеет нейтральную среду ($pH = 7$). При растворении многих солей в воде их ионы, образующиеся в результате диссоциации, вступают во взаимодействие с ионами воды, при этом может произойти связывание ионов H^+ или ионов OH^- ионами соли с образованием малодиссоциирующих соединений.

Процесс взаимодействия ионов растворенной соли с водой, приводящий к образованию слабых электролитов, называется гидролизом соли.

В результате гидролиза смещается равновесие электролитической диссоциации воды $H_2O = H^+ + OH^-$ и поэтому растворы большинства солей имеют кислую или щелочную реакцию. Различают три случая гидролиза солей.

1. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой: CH_3COONa ; KCN ; K_2SO_3 ; Na_2S и др.

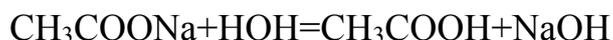
Гидролиз этих солей обусловлен связыванием ионов водорода в слабый электролит. Так, гидролиз ацетата натрия можно представить следующей схемой:



Из приведенной схемы видно, что ионы H^+ воды связываются ионами CH_3COO^- соли в молекулы малодиссоциированной уксусной кислоты, что приводит к диссоциации новых молекул воды и дальнейшему связыванию ионов H^+ .

В растворе возрастает концентрация ионов OH^- и реакция раствора становится щелочной $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$.

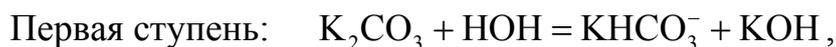
Процесс гидролиза протекает до тех пор, пока не установится равновесие:



или в ионной форме



Соли, образованные сильным основанием и слабой многоосновной кислотой, гидролизуются ступенчато, с образованием кислых солей. Примером ступенчатого гидролиза может служить гидролиз карбоната калия.



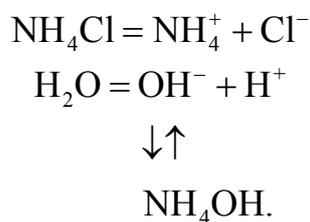
Более сильно выражен гидролиз первой ступени. Это объясняется тем, что ион HCO_3^- является более слабым электролитом, чем молекула H_2CO_3 .

Во всех рассмотренных нами случаях связываются ионы водорода воды и образуется избыток свободных гидроксид-ионов.

Растворы солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, имеют щелочную реакцию вследствие гидролиза ($\text{pH} > 7$).

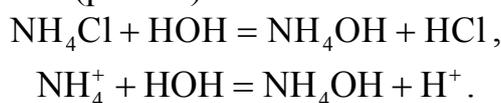
2. Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой: NH_4Cl , CuSO_4 , ZnCl_2 и др.

Гидролиз этих солей обусловлен связыванием гидроксид-ионов воды в слабый электролит. Так, гидролиз хлорида аммония можно представить следующей схемой:

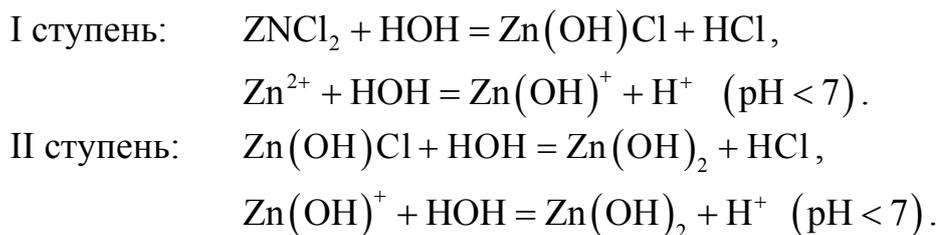


Ионы OH^- воды связываются ионами NH_4^+ в малодиссоциированные молекулы NH_4OH .

В растворе накапливается избыток ионов водорода, реакция раствора становится кислой ($\text{pH} < 7$)

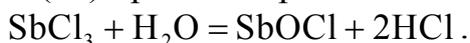


Если соль образована многозарядным катионом, гидролиз протекает ступенчато, с образованием основных солей, например гидролиз хлорида цинка ZnCl_2 :



При обычных условиях гидролиз практически заканчивается на первой ступени. Растворы солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, имеют кислую реакцию вследствие гидролиза ($\text{pH} < 7$).

В ряде случаев при гидролизе солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, получаются оксосоли, так например, при гидролизе хлорида сурьмы (III) протекает реакция



В рассмотренных случаях гидролиз является процессом обратимым. Отношение числа гидролизованных молекул соли к общему числу молекул соли, находящихся в растворе, называется степенью гидролиза.

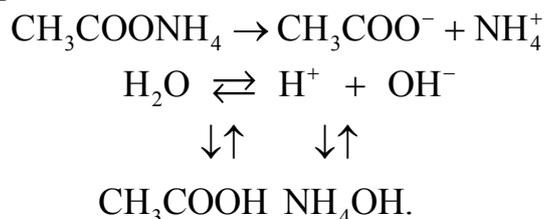
Степень гидролиза увеличивается с повышением температуры и с разведением раствора.

Во многих случаях степень гидролиза соли мала. Так, например, при 25°C в 0,1 н растворах степень гидролиза h будет равна для ацетата натрия CH_3COONa – 0,007 %, цианида калия KCN – 1,2 %.

Приведенные данные показывают также, что степень гидролиза соли зависит от константы диссоциации образующей ее кислоты. Гидролиз будет тем активнее, чем слабее кислота.

3. Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием.

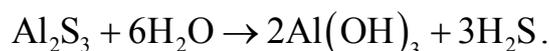
Соли этого типа гидролизуются в наиболее высокой степени, так как их ионы водорода и гидроксид-ионы воды, сдвигая равновесие диссоциации воды, одновременно связываются ионами соли. Например, гидролиз ацетат аммония выражается схемой



В зависимости от соотношения констант диссоциации, образующихся при гидролизе кислоты и основания, растворы солей этого типа могут иметь слабокислую или слабощелочную реакцию, т. е. pH близко к 7.

Соли, образованные очень слабой кислотой (летучей) и очень слабым основанием, гидролизуются необратимо.

Например,

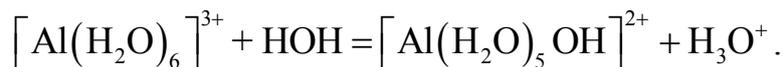


Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, не подвергаются гидролизу, так как при их взаимодействии с водой не могут быть получены слабые электролиты.

В системе $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ равновесие не нарушается, поэтому в растворах этих солей pH.

Согласно современным данным, гидролиз является процессом более сложным. В результате гидролиза образуются гидроксоаквакомплексы. Поэтому простые записи уравнений гидролиза являются в общем случае условными.

Установлено, что гидролиз солей можно рассматривать как результат поляризационного взаимодействия ионов с их гидратной оболочкой. Так, например, ионное уравнение гидролиза по первой ступени должно быть таким



Условно



Лабораторная работа

«Водородный показатель. Буферные растворы. Гидролиз солей»

Цель работы: определить рН раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги. Изучить реакции сред растворов солей при гидролизе. Исследовать продукты гидролиза. Определить влияние температуры на степень гидролиза, влияние разбавления раствора на степень гидролиза. Исследовать обратимость гидролиза. Осуществить полный гидролиз.

Приборы и реактивы. Растворы: соляной кислоты, гидроксида натрия, сульфата аммония, хлорида алюминия, хлорида железа, сульфата меди, нитрита натрия, сульфида натрия, сульфита натрия, карбоната натрия, ацетата натрия, хлорида натрия, хлорида сурьмы, фенолфталеина; магний (стружка), универсальная индикаторная бумага; фильтровальная бумага, мерный цилиндр, горелка, воронка, стеклянная палочка, штатив с пробирками.

Опыт 1. Определение рН раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги

Получить у преподавателя раствор, рН которого нужно определить. Ознакомиться с инструкцией, расположенной на обложке книжки с универсальной индикаторной бумагой.

Проделать опыт согласно инструкции, сделать вывод о величине рН исследуемого раствора. Указать реакцию среды и вычислить концентрацию ионов водорода.

Опыт 2. Реакция среды растворов солей при гидролизе

1. Из имеющихся в лаборатории реактивов подобрать растворы солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием.

Налить в одну пробирку раствор соли, образованной одноосновной кислотой, а в другую пробирку – раствор соли, образованной многоосновной кислотой, и исследовать реакцию среды растворов, нанося каплю раствора на лакмусовую бумажку стеклянной палочкой.

Написать молекулярное и ионное уравнение реакций гидролиза взятых солей. В каком случае гидролиз будет происходить ступенчато?

2. Написать уравнения реакций гидролиза сульфата меди (II) в молекулярной и ионной форме. Как действует его раствор на лакмус? Проверить правильность заключения, проделав опыт.

Какие ионы обусловили изменение цвета лакмуса? В результате какого процесса эти ионы появились?

3. Какую реакцию на лакмус должен показывать раствор хлорида натрия? Проверить правильность заключения, осуществив опыт.

Результаты испытаний растворов солей на индикатор представить в виде таблицы.

Таблица

Формула	Окраска лакмуса	Реакция среды	Значение pH в растворе pH = 7, pH < 7, pH > 7

Опыт 3. Исследование продуктов гидролиза

Налить в пробирку немного раствора хлорида железа (III) FeCl_3 и испытать его действие на лакмусовую бумажку. Написать уравнение реакции гидролиза хлорида железа (III) по первой степени.

В раствор FeCl_3 внести немного порошка магния. Наблюдать выделение пузырьков газа. Какой газ выделяется? Дать объяснение.

Опыт 4. Влияние температуры на степень гидролиза

Смешать в пробирке по 0,5 мл растворов хлорида железа (III) и ацетата натрия. Заметны ли внешние признаки протекания химической реакции? Нагреть жидкость до кипения. Что наблюдается?

Написать уравнение реакций образования ацетата железа (III) и его гидролиза.

Опыт 5. Влияние разбавления раствора на степень гидролиза

Налить в пробирку 1 мл хлорида сурьмы (III) и добавить в него по каплям дистиллированную воду до образования осадка.

Написать уравнения гидролиза, считая, что до разбавления гидролиз практически протекает по первой степени.

После разбавления усиливается вторая степень гидролиза и образуется SbOCl (продукт разложения дигидрохлорида сурьмы (III) $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$). Раствор с полученным осадком сохранить для следующего опыта.

Опыт 6. Обратимость гидролиза

1. К раствору с осадком, полученным в опыте 5, прилить HCl до растворения осадка, затем снова добавить воду.

Дать объяснения наблюдаемым явлениям. Как влияет изменение концентрации ионов водорода в данном случае на равновесие гидролиза?

2. Написать уравнение реакции гидролиза ацетата натрия CH_3COONa в молекулярной и ионной форме. Какова должна быть реакция среды?

К раствору CH_3COONa добавить 2–3 капли фенолфталеина. Отметить интенсивность окраски. Половину полученного раствора отлить в другую

пробирку и оставить для сравнения, а оставшийся раствор нагреть до кипения. Как меняется интенсивность окраски? Охладить раствор и сравнить его с контрольным образцом. Дать объяснение наблюдаемым явлениям.

Опыт 7. Полный гидролиз

К раствору соли алюминия в пробирке прилить раствор карбоната натрия Na_2CO_3 . Нагреть пробирку, отфильтровать образовавшийся осадок и промыть его на фильтре горячей водой для удаления избытка Na_2CO_3 .

Доказать опытным путем, что полученный осадок является не солью угольной кислоты, а гидроксидом алюминия. Составить уравнения реакций образования карбоната алюминия и его гидролиза.

Программированный контроль

1. В водном растворе концентрация OH^- -ионов равна 10^{-2} моль/л. Каково значение pH в этом растворе?

1) 5; 2) 6; 3) 11; 4) 12; 5) 13.

2. Какова степень диссоциации α уксусной кислоты в 0,01 н растворе, если в нем $\text{pH} = 5$?

1) 10 %; 2) 1 %; 3) 0,1 %; 4) 0,01 %; 5) 0,001 %.

3. В растворах каких солей pH больше 7?

1) $\text{Ca}(\text{CN})_2$; 2) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; 3) NH_4Cl ; 4) KCl ; 5) Na_2CO_3 .

4. Продуктом гидролиза каких солей будут являться основные соли?

1) Na_3PO_4 ; 2) K_2CO_3 ; 3) ZnCl_2 ; 4) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 5) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

5. Как можно уменьшить степень гидролиза соли Na_2S :

1) повысить температуру; 2) понизить температуру; 3) добавить KOH ; 4) добавить HCl ; 5) разбавить раствор.

6. Какова концентрация гидроксил-иона (в моль/л) в растворе, pH которого равен 9?

1) 10^{-1} ; 2) 10^{-3} ; 3) 10^{-5} ; 4) 10^{-7} ; 5) 10^{-9} .

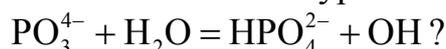
7. Чему равен pH в 0,1 н растворе CH_3COOH , если степень диссоциации кислоты $\alpha = 0,01$?

1) 12; 2) 4; 3) 8; 4) 5; 5) 3.

8. Растворы каких солей имеют нейтральную реакцию?

1) NaBr ; 2) Na_2CO_3 ; 3) NH_4Cl ; 4) AlCl_3 ; 5) KCl .

9. К гидролизу какой соли относится уравнение



1) K_2HPO_4 ; 2) KH_2PO_4 ; 3) Na_3PO_4 ; 4) Na_3PO_3 ; 5) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

10. Добавлением каких веществ можно уменьшить степень гидролиза соли NH_4Cl ? 1) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 2) HCl ; 3) NaCl ; 4) NaOH ; 5) H_2SO_4 .

12. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Окислительно-восстановительные реакции

Различают две группы химических реакций: реакции, протекающие без изменения степени окисления, и реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов элементов.

Реакции, идущие с изменением степени окисления, называют *окислительно-восстановительными*.

Изменение степени окисления атомов элементов вызывается или переходом электронов от одних атомов или ионов к другим, или смещением электронов.

В окислительно-восстановительных реакциях всегда изменяется степень окисления атомов элементов, а валентность может меняться или оставаться без изменений.

Так, например, в результате реакции $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ валентность атомов хлора и водорода не изменяется, а степень окисления изменяется. В реакции



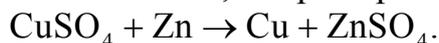
изменяются валентность и степень окисления атомов марганца, изменяется степень окисления атомов хлора, но не изменяется их валентность.

Окисление какого-либо атома в молекуле характеризуется повышением его степени окисления и, наоборот, восстановление атома – уменьшением его степени окисления.

Вещество, атомы или ионы которого повышают свою степень окисления, называется восстановителем.

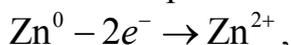
Вещество, атомы или ионы которого понижают свою степень окисления, называется окислителем.

Окисление невозможно без протекающего одновременно с ним восстановления, и восстановление одного вещества невозможно без одновременного окисления другого вещества. Примером процессов окисления-восстановления могут служить реакции вытеснения металлов из растворов их солей другими металлами, например:



В этой реакции атомы цинка теряют 2 электрона, в то время как ионы меди (II) приобретают 2 электрона, переходя в электро-нейтральные атомы.

Процесс перемещения электронов можно представить с помощью электронных уравнений (схемы электронного баланса):





В этой реакции атом цинка окисляется, являясь восстановителем, ион же меди восстанавливается и играет роль окислителя.

Восстановителями могут быть:

1) нейтральные атомы всех элементов, кроме атомов фтора и некоторых инертных газов. Наиболее энергичными восстановителями из них являются атомы с малым ионизационным потенциалом;

2) атомы неметаллов в отрицательной степени окисления; их восстановительная способность при одинаковой степени окисления возрастает с увеличением условного радиуса иона.

Так, в ряду Cl^{-} , Br^{-} , I^{-} – восстановительная активность растет;

3) атомы элементов в промежуточной положительной степени окисления, например Fe^{+2} , Sn^{+2} и др.

Окислителями могут быть:

1) нейтральные атомы неметаллов. Наиболее сильными окислителями являются атомы элементов главных подгрупп VI и VII групп;

2) атомы элементов в промежуточной положительной степени окисления;

3) атомы элементов в высшей положительной степени окисления.

Для составления уравнений реакций окисления-восстановления необходимо знать формулы веществ, участвующих и получающихся в результате реакции.

Продукты реакции обычно находят на основании данных опыта. В ряде случаев можно предугадать, какие вещества получатся в результате реакции, исходя из изученных ранее свойств реагирующих веществ. Если реакция протекает в растворе, в ней может принимать участие вода. Вопрос об участии воды в реакции обычно выясняется при составлении уравнения реакции.

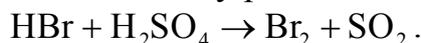
Применяют два метода составления уравнений реакций окисления-восстановления: метод электронного баланса и метод ионно-электронный. В основе обоих методов лежит положение о том, что в окислительно-восстановительных процессах общее число электронов, отдаваемых восстановителем (или оттянутых от него), равно общему числу электронов, присоединяемых окислителем (или притянутых к нему).

Для удобства при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций принимают, что происходит не оттяжка, а прием и отдача электронов.

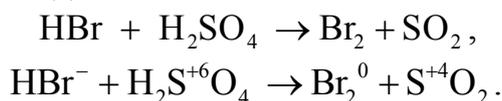
В методе электронного баланса подсчет числа присоединяемых и теряемых электронов производится на основании сравнения величин степеней окисления атомов элементов до и после реакции.

Пример. Составить уравнение реакции между бромоводородом и концентрированным раствором серной кислоты. В результате реакции образуются свободный бром и оксид серы (IV).

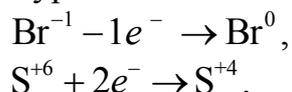
Прежде всего, записываем схему реакции



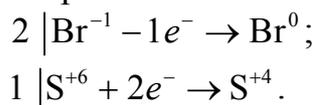
Определим степень окисления атомов элементов до и после реакции и выясним, что происходит изменение степени окисления брома и серы:



Составляем электронное уравнение



Подбираем коэффициенты для восстановителя и окислителя. Так как общее число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, принятых окислителем, то на каждый атом S^{+6} должно приходиться два иона брома Br^- :

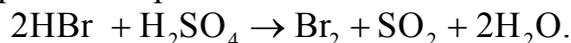


Отсюда следует, что с одной молекулой H_2SO_4 в реакцию вступают две молекулы HBr . Найденные коэффициенты подставляются в схему реакции



Сравнение обеих частей уравнения показывает, что в левой части имеются четыре атома водорода и два атома кислорода, которые не вошли в правую часть уравнения. Очевидно, в результате реакции образуются еще две молекулы воды.

Составляем уравнение реакции в окончательном виде

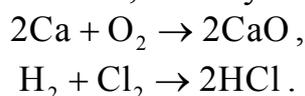


В заключении проверяем правильность уравнения путем подсчета и сравнения числа атомов кислорода в обеих частях уравнения.

Реакции окисления-восстановления можно подразделить на три группы:

1. Реакции межатомного или межмолекулярного окисления-восстановления.

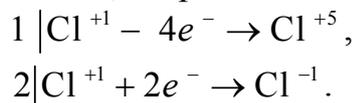
Сюда относят такие реакции, в которых обмен электронами происходит между различными атомами, молекулами или ионами, например:



2. Реакции самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования). В этом случае одни и те же атомы, молекулы или ионы играют роль и окислителя, и восстановителя. Например, при реакции



изменяется степень окисления лишь у хлора. Очевидно, атомы Cl^+ из молекул NaClO будут отдавать, и принимать электроны:



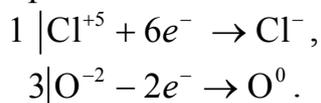
Из приведенной схемы видно, что один атом Cl является восстановителем, а два других атома Cl выступают в роли окислителей. Следовательно, всего в элементарном окислительно-восстановительном процессе принимают участие три атома Cl , что соответствует трем молекулам NaClO . В итоге уравнение будет иметь следующий вид:



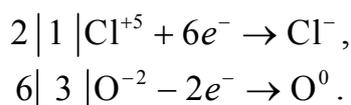
3. Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления. Сюда относят реакции, в которых переход электронов происходит внутри одной и той же молекулы. Например, при реакции



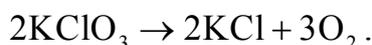
атом Cl^+ окислитель приобрел шесть электронов и превратился в ион Cl^- , а восстановитель – атом O^{-2} отдал два электрона и превратился в электронейтральный атом кислорода:



Молекула кислорода содержит два атома, следовательно, коэффициенты надо удвоить:



После расстановки коэффициентов получаем



Влияние среды на течение реакций окисления-восстановления. Во многих случаях окислительно-восстановительные реакции протекают в определенной среде: нейтральной, кислой или щелочной. Кислоты и щелочи расходуются при этом на образование солей и воды.

Пример 1. При взаимодействии перманганата калия с иодидом калия в кислой среде реакция выражается следующим уравнением:



Пример 2. Реакция окисления хлорида хрома (III) бромной водой протекает в щелочной среде



В общем случае повышение степени окисления атомов металлов происходит преимущественно в щелочной среде, а понижение степени окисления их – в кислой среде.

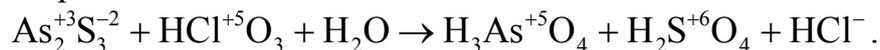
Иногда кислота выступает и в качестве окислителя (или восстановителя), и в качестве солеобразователя.

Число молекул кислоты в реакции будет слагаться из числа молекул кислоты, затраченной на окисление (восстановление), и кислоты, израсходованной на солеобразование:

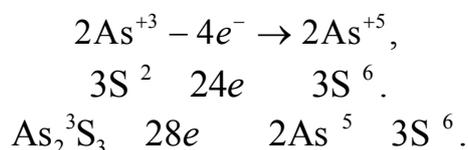


Более сложными бывают реакции, в которых окислению (или восстановлению) подвергаются атомы или ионы не одного, а нескольких элементов в одной молекуле.

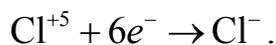
Пример 3. Реакция окисления сульфида мышьяка (III) хлорноватой кислотой выражается схемой



As^{+3} здесь окисляется в As^{+5} , а S^{-2} в S^{+6} . Каждый атом As^{+3} теряет при этом два электрона, а атом S^{-2} теряет восемь электронов. Таким образом, все атомы, образующие молекулы As_2S_3 , отдают при окислении двадцать восемь электронов:

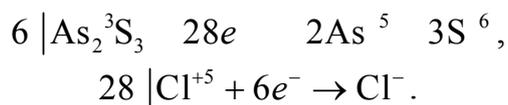


Эти двадцать восемь электронов принимаются атомами Cl^{+5} в хлорноватой кислоте. Атом Cl^{+5} , переходя в ион Cl^- в хлориде калия, принимает шесть электронов

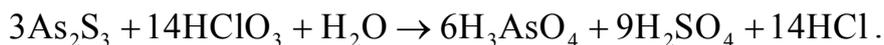


Очевидно, для окисления сульфида мышьяка (III) на каждые шесть молекул As_2S_3 надо двадцать восемь молекул HClO_3 .

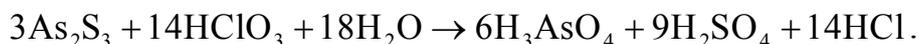
Составляем схему



Сократив коэффициенты на 2, получим, что на три молекулы As_2S_3 надо четырнадцать молекул HClO_3 . При этом получается шесть молекул мышьяковой кислоты, девять молекул серной кислоты и четырнадцать молекул соляной кислоты. После расстановки этих коэффициентов получаем



Чтобы уравнивать число атомов водорода, ставим в левой части уравнения перед формулой воды коэффициент 18. Тогда реакция окисления сульфида мышьяка (III) хлорноватой кислотой изобразится следующим уравнением:



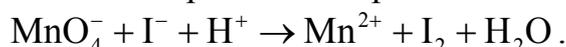
В правильности уравнения реакции можно убедиться путем подсчета атомов кислорода в правой и левой частях.

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, проходящих в растворах, иногда применяют ионно-электронный метод (метод полуреакций). В его основе лежит составление ионных уравнений для процесса окисления и процесса восстановления (частные уравнения) и последующее суммирование их в общее уравнение. При составлении ионной схемы реакции следует пользоваться правилами составления кратких ионных уравнений: формулы сильных электролитов записывать в виде ионов, а слабых электролитов, газов, осадков – в виде молекул; не вносить в схему ионы, не изменяющиеся в результате реакций.

Пример 4. Реакция окисления иодида калия в кислой среде с помощью перманганата калия выражается схемой

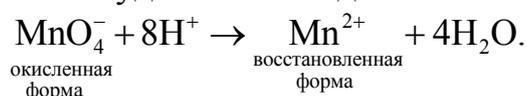


Запишем уравнение этой реакции в краткой ионной форме

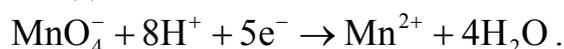


Из уравнения следует, что ион MnO_4^- восстанавливается в ион Mn^{2+} . Опыт показывает, что в кислом растворе атомы кислорода, входящие в состав ионов MnO_4^- , вместе с ионами водорода образуют молекулы воды.

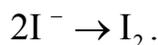
В правильно написанном уравнении реакции отражается сохранение как числа атома, так и числа электрических зарядов в исходных веществах и продуктах реакции. Поэтому уравнение полуреакции после расстановки коэффициентов будет иметь вид



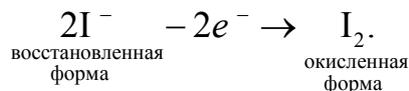
Далее надо, чтобы в полуреакции восстановления MnO_4^- равенство было не только по числу атомов элементов, но и по зарядам. Алгебраическая сумма зарядов ионов слева составляет +7, а справа +2. Поэтому к левой части уравнения допишем $5e^-$



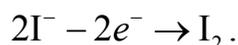
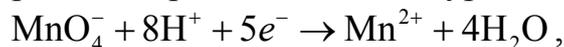
Полуреакция окисления ионов иода



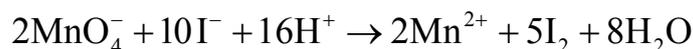
Для уравнения зарядов надо от левой части схемы отнять $2e^-$



Суммируем уравнения реакций в общее уравнение



Подставим соответствующие коэффициенты перед окислителем и восстановителем



и составим уравнение окислительно-восстановительного процесса в молекулярной форме (H_2SO_4 взята в качестве среды):



Для количественной характеристики окислительно-восстановительной активности веществ, находящихся в растворах или соприкасающихся с ними, пользуются величинами электродных или окислительно-восстановительных потенциалов (см. приложение табл. П. 10). Чем меньше алгебраическая величина электродного потенциала, тем активнее данная частица как восстановитель и наоборот. Например, стандартные потенциалы процессов



равны, соответственно, $+2,85$ В и $-2,23$ В. Следовательно, молекула F_2 – сильный окислитель, а ион H^- – сильный восстановитель.

Пользуясь таблицей стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, можно предсказать возможность осуществления и направленность окислительно-восстановительных реакций. Окислительно-восстановительный процесс может протекать в выбранном направлении при условии, если разность потенциалов имеет положительное значение, а, следовательно, и ЭДС системы является положительной величиной.

Приведем примеры:

Пример. Требуется определить, можно ли использовать для окисления ионов I^- , Br^- , F^- в качестве окислителя ион Fe^{3+} .

Находим в табл. 1 окислительно-восстановительные потенциалы пар:

$$E^0 \text{ } 2\text{I}^-/\text{I}_2 = 0,53 \text{ В}; \quad E^0 \text{ } 2\text{F}^-/\text{F}_2 = 2,85 \text{ В}.$$

$$E^0 \text{ } 2\text{Br}^-/\text{Br}_2 = 1,08 \text{ В}; \quad E^0 \text{ } \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,77 \text{ В}.$$

Определяем электродвижущую силу реакции
 $2KI + 2FeCl_3 \rightarrow I_2 + 2KCl + 2FeCl_2$.

$\text{ЭДС} = E^0 \text{ окислителя} - E^0 \text{ восстановителя}$

$$\text{ЭДС} = 0,77 - (+0,53) = 0,24 \text{ В.}$$

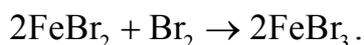
Следовательно, реакция возможна с напряжением 0,24 В.

Ионы Br^- и F^- не окисляются ионами Fe^{3+} вследствие того, что ЭДС этих реакций – отрицательная величина. Так, в реакции:



$$\text{ЭДС} = 0,77 - (+1,08) = -0,31 \text{ В.}$$

Наоборот, Br_2 может окислить ионы Fe^{2+} в ионы Fe^{3+} :



$$\text{ЭДС} = 1,08 - (+0,77) = 0,31 \text{ В.}$$

Гальванические элементы

Гальванический элемент – это химический источник электроэнергии, в котором энергия химической реакции преобразуется в электрическую энергию (рис.).

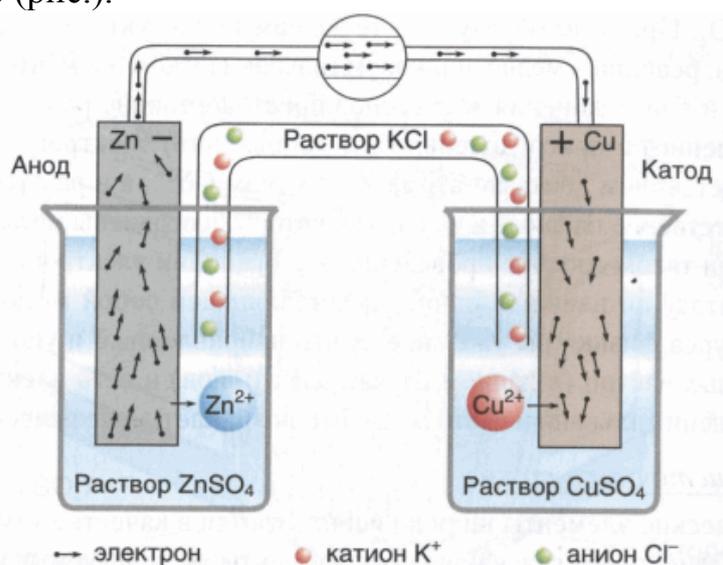


Рис. Гальванический элемент

Гальванический элемент состоит из двух электродов – катода и анода, погруженных в раствор электролитов (электролитами обычно являются соли тех металлов, из которых изготовлены электроды). Электрический контакт между растворами электролитов осуществляется с помощью пористой перегородки или электролитического мостика, который изготавливается из П-образной стеклянной трубки, заполненной раствором электролита. Такой «мостик» проводит ток благодаря наличию ионов, однако, препятствует смешиванию электролитов.

Работа гальванического элемента основана на протекающей в нем окислительно-восстановительной реакции, причем, процессы окисления и восстановления разделены, они протекают на разных электродах: окисление на аноде, а восстановление на катоде. Электроны движутся во внешней цепи от анода к катоду.

Главной характеристикой гальванического элемента является его электродвижущая сила (ЭДС). ЭДС – это разность потенциалов электродов в состоянии, когда сила тока равна нулю, т. е. когда между электродами и растворами солей устанавливается химическое равновесие:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{кат}}^0 - \varphi_{\text{ан}}^0.$$

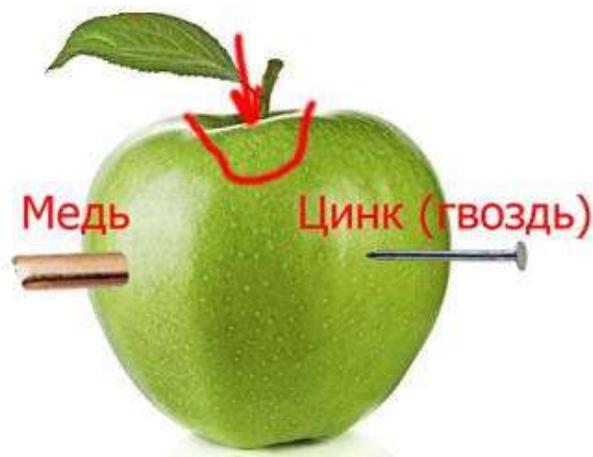


Рис. Гальванический элемент Zn–Cu (pH<7)

Обычно для создания гальванического элемента берут два разных металла, расположенных далеко друг от друга в ряду напряжений, чтобы получить наибольшую ЭДС.

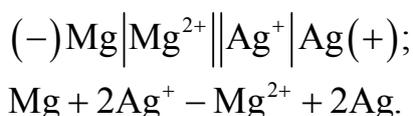
Для примера рассмотрим магниевое-серебряный гальванический элемент. Найдем в ряду напряжений эти металлы и их стандартные электродные потенциалы:

$$\varphi^0(\text{Ag}) = 0,80 \text{ В}; \quad \varphi^0(\text{Mg}) = -2,36 \text{ В}.$$

Магний – более активный металл, он при работе гальванического элемента является анодом, т. е. окисляется, а на серебряном электроде происходит восстановление катионов серебра из раствора, т. е. серебряный электрод является катодом:



Электрохимическая схема гальванического элемента и его токообразующая реакция (в ионном виде) запишутся так



Электродвижущая сила магниево-серебряного гальванического элемента при стандартных условиях рассчитывается по формуле

$$\text{ЭДС} = 0,80 - (-2,36) = 3,16 \text{ В.}$$

При работе гальванического элемента в нестандартных условиях вначале необходимо рассчитать электродный потенциал металла по формуле Нернста

$$\varphi(\text{Me}) = \varphi^0(\text{Me}) + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg[\text{Me}^{n+}],$$

где $\varphi^0(\text{Me})$ – стандартный электродный потенциал; T – температура; n – число электронов; $[\text{Me}^{n+}]$ – молярная концентрация катионов металла в растворе электролита; R – универсальная молярная постоянная; F – постоянная Фарадея.

При стандартной температуре (298 К) пользуются упрощенным вариантом этой формулы:

$$\varphi(\text{Me}) = \varphi^0(\text{Me}) + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}].$$

Электролиз

Электролизом называется *совокупность окислительно-восстановительных процессов, происходящих при пропускании постоянного электрического тока через электролиты*. Пропускание тока через электролиты осуществляется с помощью электродов: катода, на котором происходит процесс восстановления, и анода, на котором идет процесс окисления (рис.).

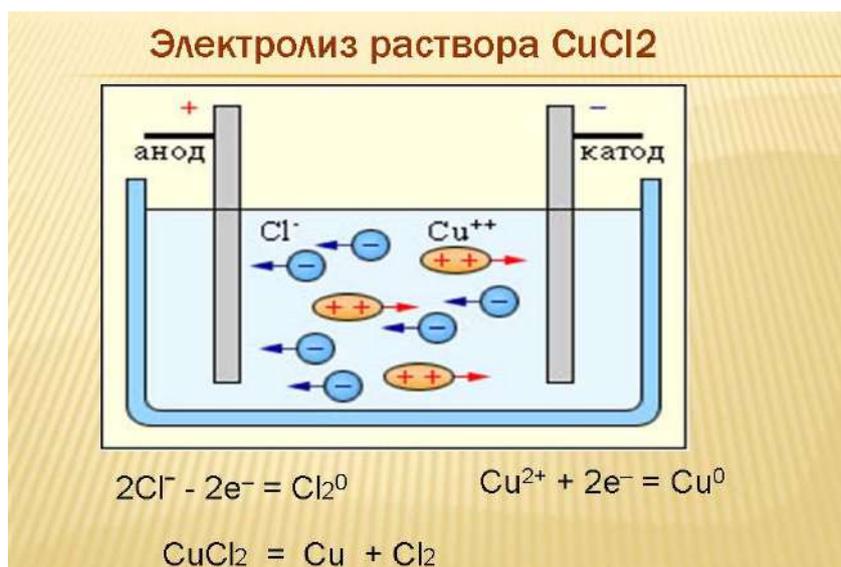


Рис. Электролиз раствора CuCl_2

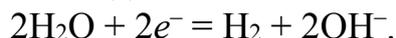
При электролизе растворов солей закономерности восстановления на катоде сводятся к следующему.

1. Катионы металлов, расположенных в ряду напряжений правее железа (от кадмия до золота), восстанавливаются по схеме



а вода при этом не восстанавливается.

2. Катионы активных металлов, расположенных в левой части ряда напряжений (от лития до алюминия), не восстанавливаются; на катоде происходит восстановление воды по схеме



3. Катионы металлов, расположенных в средней части ряда напряжений (Fe, Cr, Mn, Zn и др.), восстанавливаются на катоде вместе с восстановлением воды, т. е. параллельно идут два процесса, схемы которых приведены выше.

Закономерности окисления на аноде следующие.

1. Простые анионы (Cl^{-} , Br^{-} , I^{-} , S^{2-}) окисляются с образованием соответствующих простых веществ, например: $2\text{Cl}^{-} - 2e^{-} = \text{Cl}_2$.

2. Сложные анионы (SO_4^{2-} , NO_3^{-} , PO_4^{3-}) не окисляются; на аноде происходит окисление воды по схеме: $2\text{H}_2\text{O} - 4e^{-} = \text{O}_2 + 4\text{H}^{+}$.

Эти закономерности относятся к электролизу с инертными (нерастворимыми) электродами: графит, платина, специальная (электродная) сталь. Если анод изготовлен из Me, соль которого является электролитом, то в этом случае сам анод окисляется и в виде катионов переходит в раствор ($\text{Me} - ne^{-} = \text{Me}^{n+}$), а на катоде происходит восстановление этого же металла ($\text{Me}^{n+} + ne^{-} = \text{Me}$).

Такой электролиз называется *электролизом с активным анодом*.

Коррозия металлов. Защита от коррозии

Коррозией называется разрушение металлов вследствие химического воздействия внешней среды; при этом металл окисляется и теряет присущие ему свойства. Коррозия приводит к большим материальным потерям, происходящим в результате нарушения целостности трубопроводов, цистерн, металлических частей машин, корпусов судов, морских сооружений и т. п. Безвозвратные потери металлов от коррозии составляют 8...10 % от ежегодного их выпуска.

По механизму протекания коррозия подразделяется на два типа:

1) химическую, которая наблюдается при взаимодействии металлов с сухими газами и жидкостями, не проводящими ток (неэлектролитами);

2) электрохимическую, которая наблюдается при взаимодействии металлов с растворами электролитов (рис.). К электролитам относятся

вода обычная и морская, растворы солей, кислот и щелочей, влажные газы. Во влажных газах и в воздухе содержатся пары воды, которые адсорбируются на поверхности металлов, образуя тонкую невидимую пленку жидкой воды, в которой растворяются кислород, CO_2 , SO_2 , NO_2 и другие газы, присутствующие в атмосфере; таким образом, во влажном воздухе на металл действует раствор электролита.

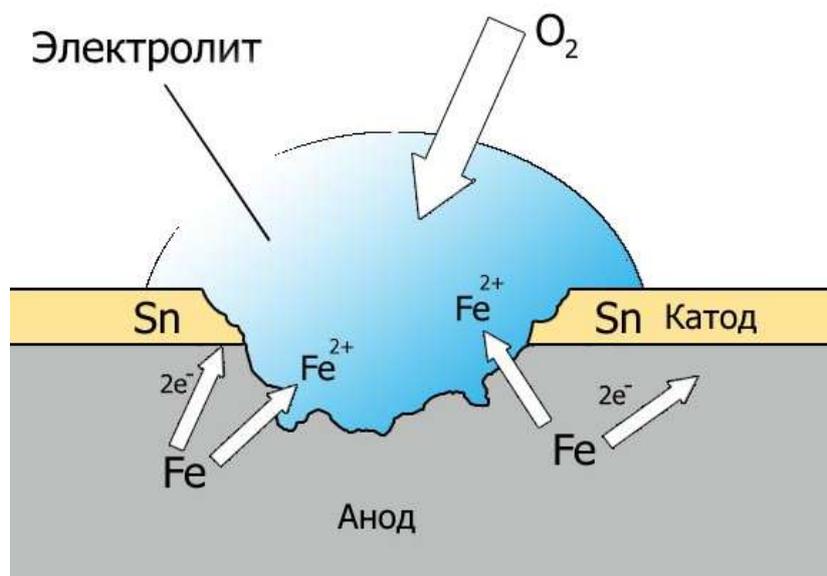


Рис. Электрохимическая коррозия Fe–Sn

12.1. Коррозионные микрогальванические элементы

Электрохимическая коррозия является следствием возникновения коррозионных гальванических микроэлементов (коррозионных гальванических пар), состоящих из катодных и анодных участков. Появление катодных и анодных участков на поверхности металла происходит по следующим причинам:

- неоднородность поверхности металла вследствие включений иной природы, ударов и изгибов, накопления примесей на границах зерен, участков с разной степенью термической и механической обработки и т. п.;

- неоднородность жидкой фазы, в которой происходит коррозия из-за различия концентрации ионов, pH среды, неравномерного доступа кислорода или других окислителей;

- различие внешних условий: температуры, давления, действие электрического поля и т. п.

При возникновении коррозионной гальванической пары процесс электрохимической коррозии можно представить как состоящий из четырёх стадий.

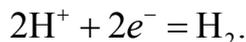
1. Окисление части металла, которая имеет меньшее значение электродного потенциала; эта часть в коррозионной гальванической паре является анодом.
2. Перенос заряда электронами по металлу от анодного к катодному участку.
3. Перенос заряда ионами в электролите (внутренней цепи).
4. Восстановление окислителя на катодном участке поверхности металла.

При электрохимической коррозии наиболее распространенными окислителями являются:

растворенный в воде и щелочных растворах кислород, восстанавливающийся по схеме:



катионы водорода в кислых растворах (кислород в кислой среде не растворяется), восстанавливающиеся по схеме:



Катодные и анодные участки в металлах чередуются и имеют очень малые размеры, т. е. речь идет о микроанодах и микрокатадах и, соответственно, о коррозионных микроэлементах. Таким образом, электрохимическая коррозия заключается в работе огромного числа микрогальванических элементов, при которой происходит анодное окисление металлов.

Коррозионный гальванический элемент, в отличие от обычного, является короткозамкнутым микроэлементом. Форма его записи не отличается от обычного элемента, но для сокращения в ней не указывают окисленную форму. Например, коррозия железа в контакте с углеродом (обычная углеродистая сталь) во влажной атмосфере происходит в результате возникновения микрогальванических элементов, анодным участком которых является металл, а катодом – включения углерода (рис.).

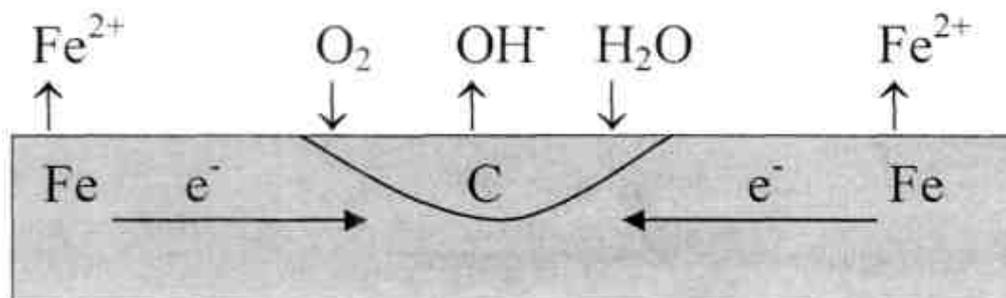


Рис. Схема образования коррозионных гальванических микроэлементов в углеродистой стали, находящейся во влажном воздухе

Полная и сокращенная форма записи такого элемента имеют вид:

$(-)\text{Fe} \mid \text{Fe}^{2+} \parallel 2\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, 4\text{OH}^- \mid \text{C}(+) - \text{полная},$

$(-)\text{Fe} \mid \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2 \mid \text{C}(+) - \text{сокращенная}.$

Коррозия железа является результатом «работы» этого элемента.

При коррозии железа идут следующие процессы:

анодное окисление: $\text{Fe} - 2e^- = \text{Fe}^{2+};$

катодное восстановление: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-;$

общее уравнение коррозии: $\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2.$

12.2. Контактная коррозия

Коррозия металла ускоряется или замедляется при его контакте с другими металлами. Ускорение коррозии происходит при контакте металла с менее активным металлом, расположенном в ряду электрохимической активности правее, так как в этом случае данный металл в коррозионной гальванической паре становится анодом (рис., а). При контакте металла с более активным металлом коррозия основного металла наоборот замедляется, так как в коррозионной гальванической паре этот металл является катодом (рис., б). Именно по этой причине кровельное железо покрывают более активным металлом цинком, а не оловом или медью.

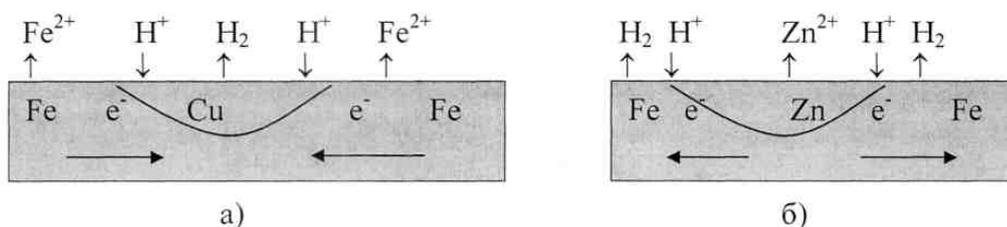


Рис. Схема коррозии железа в кислой среде при контакте с менее активным (а) и более активным (б) металлом

12.3. Защита от коррозии

Ввиду больших экономических потерь, происходящих в результате коррозии металлических изделий и конструкций, применяются разнообразные методы предупреждения коррозии и защиты от нее. Важнейшими являются следующие методы.

Легирование металлов. Легированием металлов называется процесс введения в их состав других металлов, т. е. получение сталей и сплавов, обладающих высокой устойчивостью против коррозии. Наиболее распространено легирование хромом, никелем и титаном.

Металлические покрытия. Для покрытия малостойких против коррозии металлов применяют металлы, образующие на своей поверхности защитные пленки. К таким металлам относятся хром, никель, алюминий, цинк, кадмий, олово и др. Покрытия наносят распылением расплавленного металла, электролизом, химическим осаждением и другими методами.

Неметаллические покрытия. Неметаллические покрытия подразделяются на неорганические и органические. Самыми распространенными неорганическими покрытиями являются оксидные, фосфатные и нитридные пленки на поверхности металлов, а органические – лаки, краски, пленки полимеров и резины.

Электрохимическая защита. Она применяется в тех случаях, когда защищаемая конструкция находится в среде электролита: корпус морского судна, трубопровод на дне реки, моря или под землей и т. д. Защищаемый металл или конструкция присоединяется к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока и он становится катодом. В качестве анодов используются куски железа. В этом случае на защищаемом изделии повышается поверхностная концентрация электронов, на поверхности происходит восстановление окислителя, а процесс окисления (коррозия) идет на аноде.

Применение ингибиторов коррозии. Ингибиторами называются вещества, добавление которых в коррозионную среду в незначительных количествах заметно снижает скорость коррозии. Ингибиторами являются различные неорганические соединения (нитрит натрия, хромат и дихромат калия, фосфат и гидрофосфаты натрия) и многие органические вещества. Защитное действие ингибиторов обусловлено тем, что их молекулы или ионы адсорбируются на поверхности металлов, замедляя или полностью прекращая процесс анодного окисления.

Лабораторная работа **«Окислительно-восстановительные реакции»**

Цель работы: изучить окислительные и восстановительные свойства элементов, типы ОВР; уметь составлять уравнения реакций и схемы перехода электронов.

Приборы и реактивы. Растворы: дихромата калия (0,5 н), сульфида натрия (0,5 н), серной кислоты (2 н), хлорида железа (III) (0,5 н), хлорида олова (0,5 н), гексацианоферрата (III) калия (0,5 н), сульфата меди (0,5 н), перманганата калия (0,5 н), гидроксид натрия или калия (2 н); дистиллированная вода, сульфит натрия (крист.), цинк (гранул.), нитрат меди (крист.), нитрит калия (крист.); спиртовка, штатив с пробирками.

Опыт 1. Окислительные и восстановительные свойства р- и d-элементов в промежуточных степенях окисления

1. Соединения серы (+IV) в окислительно-восстановительных реакциях.

В первую пробирку с раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ и во вторую с раствором сульфида натрия Na_2S внести по несколько капель 2 н серной кислоты H_2SO_4 и по 1–2 микрошпателя сульфита натрия.

Как изменилась окраска в первой пробирке?

Почему помутнел раствор во второй пробирке?

Окислителем или восстановителем может являться в химических реакциях $K_2Cr_2O_7$; Na_2S ?

Окислительные или восстановительные свойства проявляет Na_2SO_3 ?

Написать уравнения проведенных реакций.

2. Окислительные и восстановительные свойства соединений олова (II).

Внести в пробирку по 3–4 капли растворов хлорида железа (III) $FeCl_3$ и гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$. Отметить окраску раствора и добавить к нему несколько капель раствора хлорида олова (II) $SnCl_2$. Окрашивание раствора в интенсивно синий цвет обусловлено появлением ионов Fe^{2+} , образующих с $K_3[Fe(CN)_6]$ синий осадок. Хлорид олова (II) при этом переходит в хлорид олова (IV).

В другую пробирку внести 5–6 капель хлорида олова (II) и кусочек цинка, наблюдая при этом образование блестящих кристалликов олова на поверхности цинка.

Написать уравнения реакций взаимодействия хлорида олова (II) с хлоридом железа (III) и с цинком.

Окислителем или восстановителем является ион Sn^{2+} в этих реакциях.

Опыт 2. Реакция диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления) сульфита натрия

В две пробирки поместить несколько кристалликов сульфита натрия Na_2SO_3 . Одну пробирку оставить в качестве контрольной. Вторую закрепить в штативе и нагревать в течение 5...6 мин. Дать пробирке остыть. В обе пробирки внести по 5–6 капель дистиллированной воды, размешать стеклянными палочками до растворения солей, находящихся в пробирках. Добавить в каждую пробирку по 2–3 капли раствора сульфата меди (II) $CuSO_4$. Отметить окраску осадков в обеих пробирках.

Как объяснить различные окраски?

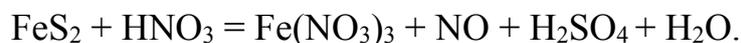
Черный осадок, полученный во второй пробирке, представляет собой сульфид меди. Какой продукт прокаливания сульфита натрия дал с сульфатом меди этот осадок?

Написать уравнение реакции разложения сульфита натрия, учитывая, что вторым продуктом прокаливания является сульфат натрия.

Как изменялась степень окисления серы в данной реакции?

Для каких степеней серы возможны реакции диспропорционирования?

Расставить коэффициенты в уравнении реакции



Опыт 3. Внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция нитрата меди

Поместить в пробирку несколько кристалликов нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Закрепить пробирку в штативе и осторожно нагреть маленьким пламенем спиртовки. Наблюдать изменение цвета взятой соли и выделение газов.

Написать уравнение реакции разложения нитрата меди, учитывая, что, продуктами реакции являются оксид меди, диоксид азота и кислород.

Указать окислитель и восстановитель в молекуле нитрата меди и составить схему перехода электронов.

Опыт 4. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных процессов перманганата калия

В три пробирки внести по 3–4 капли раствора перманганата калия KMnO_4 . В одну пробирку добавить 2–3 капли 2 н раствора серной кислоты, во вторую столько же воды, в третью такое же количество щелочи. Во все три пробирки внести по два микрошпателя кристаллического нитрита калия KNO_2 и перемешать растворы до полного растворения кристалликов. Через 3...4 мин отметить изменение окраски раствора во всех трех случаях.

Написать уравнения реакций восстановления перманганата калия нитритом, калия в кислой, нейтральной и щелочной средах. Учесть, что ион MnO_4^- имеет фиолетовую окраску, ион MnO_4^{2-} – зеленую, ион Mn^{2+} – слабо-розовую или бесцветную. Диоксид марганца и его гидроксид являются труднорастворимыми веществами бурого цвета. В кислой среде могут выделяться газообразные оксиды азота, которые являются продуктами побочно протекающей реакции взаимодействия нитрита калия с серной кислотой.

До какой степени окисления восстанавливается перманганат калия в растворах с различной средой? Составить схему электронного перехода для каждой реакции.

Сколько окислительных эквивалентов содержится в 1 моль в каждом из этих случаев?

Лабораторная работа «Гальванические элементы»

Цель работы: изучить электрохимическую активность некоторых металлов, собрать гальванический элемент и определить его ЭДС.

Приборы и реактивы. Растворы: хлорида магния, сульфата цинка 2 н, сульфата железа (II), хлорида олова, нитрата свинца, сульфата меди 2 н, сульфата натрия или хлорида натрия; магний (стружка), цинк (гранул.), железо (стружка или порошок), олово (гранул.), свинец (стружка), медь (стружка); стакан химический, U-образная стеклянная трубка, цинковый электрод, медный электрод, вольтметр, штатив с пробирками.

Опыт 1. Исследование электрохимической активности металлов

Приготовить шесть пробирок. Налить в них по 10 капель солей магния, цинка, железа (II), олова (II), свинца (II), меди (II). Опустить в пробирки по кусочку магниевой стружки, исключая первую пробирку. Отметить изменения, наблюдаемые в пробирках, написать уравнения реакций. Продолжить опыт, опуская цинк, железо, олово, свинец и медь во все пробирки, кроме тех, в которых содержится раствор соли того же самого металла. Описать наблюдения и записать уравнения наблюдаемых реакций.

Обобщить опытные данные и занести их в табл., поставив знак «+» под ионами металлов в тех случаях, когда эти металлы вытеснялись из их солей в свободном состоянии, и знак «0», когда вытеснение не происходило.

Таблица

*Способность металлов восстанавливать друг друга
из растворов их солей*

Металл	Ионы металла в растворе					
	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺
Mg						
Zn						
Fe						
Sn						
Pb						
Cu						

В выводе охарактеризовать восстановительную способность изученных металлов и расположить их в ряд по уменьшению этого свойства. Соответствует ли расположение металлов в этом ряду их расположению в ряду электрохимической активности металлов.

Опыт 2. Сборка гальванического элемента и измерение его ЭДС

Собрать гальванический элемент, электродами которого служат цинк и медь. Для этого взять два химических стакана и заполнить их растворами с известной концентрацией: один сульфатом цинка, а другой – сульфатом меди и соединить их электролитическим мостиком. Электролитический мостик – это U-образная стеклянная трубка, заполненная раствором электролита, например, хлорида или сульфата натрия, а в простейшем случае это лента фильтровальной бумаги, смоченная раствором электролита.

В первый стакан опустить цинковый электрод, во второй – медный. Подключить к клеммам вольтметр и измерить напряжение на электродах. В отчете отразить следующее: 1) зарисовать собранный гальванический элемент; 2) записать его в виде электрохимической схемы; 3) написать электронные схемы анодного и катодного процессов и уравнение токообразующей реакции; 4) вычислить теоретическое значение ЭДС, сравнить его с измеренным и рассчитать ошибку; 5) в выводе объяснить, почему измеренное значение ЭДС отличается от теоретического.

Лабораторная работа «Электролиз»

Цель работы: экспериментально ознакомиться с различными типами электролиза распространенных солей.

Приборы и реактивы. Растворы: хлорида никеля, хлорида натрия, сульфата натрия, фенолфталеина, графитовые стержни, электролизер.

Опыт 1. Электролиз с инертными электродами

1. *Электролиз хлорида никеля (II).* Собрать электролизер, используя графитовые стержни в качестве электродов. Залить в электролизер раствор NiCl_2 и включить электроды в сеть постоянного тока. Электролиз проводить 5...6 мин. Наблюдать изменения на катоде и на аноде. Таким образом, экспериментально установить механизм электролиза хлорида никеля (II). Написать общее уравнение.

2. *Электролиз хлорида натрия.* Собрать электролизер, используя графитовые стержни в качестве электродов. Залить в электролизер раствор хлорида натрия и включить электроды в сеть постоянного тока. Записать наблюдение на электродах.

Через 5...6 мин в электролизер добавить 2–3 капли бесцветного индикатора фенолфталеина. Записать наблюдение и установить процессы при электролизе водного раствора хлорида натрия. Написать общее уравнение.

3. *Электролиз сульфата натрия.* Собрать электролизер как в первом и втором опытах, залить раствор Na_2SO_4 и проводить электролиз 5...6 мин. Записать наблюдение на обоих электродах.

В конце опыта отобрать пипеткой раствор из катодной и анодной частей электролизера и с помощью универсальной индикаторной бумаги установить среду в этих частях.

Таким образом, экспериментально установлено протекание процессов при электролизе водного раствора сульфата натрия. Написать протекание процессов, в растворе около катода, около анода и общее уравнение.

Опыт 2. Электролиз с активным анодом

Электролиз сульфата меди. Налить в электролизер раствор CuSO_4 , опустить графитовые электроды и проводить электролиз 5...6 мин. Записать наблюдения на катоде и на аноде.

Вынуть вилку из розетки, повернуть ее на 180° и снова включить в сеть. В этом случае электрод, бывший катодом, становится анодом. Дальше продолжить электролиз и записать наблюдения.

Таким образом, установить, что в первой половине опыта проводился электролиз с инертным анодом, а во второй – с активным. Написать процессы при электролизе инертного анода и активного анода, в растворе и общее уравнение.

Лабораторная работа «Коррозия металлов. Защита от коррозии»

Цель работы: исследовать влияние природы металла, среды и внешних условий на процессы химической и электрохимической коррозии металлов и ознакомиться со способами их защиты от коррозии.

Приборы и реактивы. Растворы: серной кислоты (разб.), уксусной кислоты (разб.), азотной кислоты (конц.), гексацианоферрата калия (III), иодида калия, сульфата меди, нитрата ртути; вода дистиллированная, цинк (гранул.), олово (гранул.), свинец (пластинка), медная проволока, железная проволока, полоска обычной стали, полоска нержавеющей стали, алюминий (фольга), наждачная бумага, фильтровальная бумага, штатив с пробирками, горелка.

Опыт 1. Химическая и электрохимическая коррозия цинка

В пробирку с 8–10 каплями раствора серной кислоты опустить гранулу цинка. Отметить образование пузырьков газа на поверхности гранулы. Записать реакцию взаимодействия цинка с кислотой. В ту же пробирку опустить медную проволоку и коснуться ею гранулы цинка. Что изменилось в процессе? Какую функцию выполняет медная проволока?

Записать схему коррозионного медно-цинкового гальванического элемента; написать схемы анодного и катодного процессов при его работе.

Опыт 2. Влияние концентрации окислителя на скорость коррозии

В пробирку с 5 каплями серной кислоты добавить 5 капель воды, т. е. разбавить раствор (уменьшить концентрацию H_2SO_4) в два раза. Провести опыт, аналогичный опыту 1. Сделать вывод о влиянии концентрации H^+ -ионов на скорость коррозии.

Опыт 3. Влияние природы защитного покрытия на коррозионные процессы

Две пробирки наполнить на $1/2$ их объема дистиллированной водой. Добавить в каждую из них по 2–3 капли раствора серной кислоты и по 2–3 капли раствора гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Последний является качественным реактивом на ионы Fe^{2+} , с которыми он дает интенсивное синее окрашивание. В одну пробирку опустить железную полоску (или проволоку), в которой зажата гранула цинка, а в другую – железную полоску (или проволоку) луженого железа, в которой зажата гранула олова. Первая пробирка имитирует коррозию оцинкованного железа, а вторая – луженого, т. е. покрытого оловом.

Отметить, в какой пробирке появляется синее окрашивание. Составить схемы коррозионных гальванических элементов и написать уравнения анодных и катодных процессов. Объяснить причину окрашивания одного из растворов в синий цвет. Какую роль выполняет серная кислота? Какое из покрытий является катодным», а какое – анодным? В выводе указать, какое из двух покрытий и почему защищает железо от коррозии, а какое и почему не защищает.

Опыт 4. Защита металла от коррозии с помощью протектора

В две пробирки с разбавленным раствором уксусной кислоты прибавить несколько капель раствора KI . В одну из них опустить пластинку свинца, а в другую – пластинку свинца с зажатым в ней гранулой цинка. Отметить, в какой пробирке раньше появляется малорастворимое соединение PbI_2 . Учитывая, что качественным реактивом на катионы свинца (+2) является раствор KI , объяснить причину появления катионов Pb^{2+} в растворе. Написать уравнение взаимодействия свинца с уксусной кислотой, схему коррозионного гальванического элемента, схемы анодного и катодного процессов. В выводе указать, какую роль выполняет прижатая к свинцу гранула цинка в процессе коррозии свинца.

Опыт 5. Сравнение коррозии железа и нержавеющей стали

В химическом машиностроении широко применяется нержавеющая сталь X18H9T, в состав которой входит 18 % хрома, 9 % никеля, около 1 % титана, остальное – железо. На поверхности этой стали образуется тонкая пленка сложного оксида NiOCr_2O_3 со структурой шпинели, обладающая высокой устойчивостью к действию воды и кислот.

В две пробирки с серной кислотой опустить: в одну полоску обычной стали, в другую – нержавеющей. Сравнить скорость коррозии.

Опыт 6. Защита металла от коррозии химическим пассивированием

Очистить наждачной бумагой две стальные проволоочки (разогнутые канцелярские скрепки). Одну из них опустить в пробирку с концентрированным раствором азотной кислоты. Записать наблюдения. Ополоснуть проволоку водой и вновь опустить в пробирку с азотной кислотой. Промыть пассивированную проволоку и опустить в пробирку с разбавленной серной кислотой. Для сравнения опустить вторую необработанную проволоку в тот же раствор серной кислоты. Сравнить скорость выделения водорода на проволочках. В выводе отметить роль оксидной пленки, образовавшейся при обработке железа азотной кислотой.

Опыт 7. Защита металла от коррозии пленкой оксида, полученной при термообработке

Очистить наждачной бумагой две стальные проволоочки. Одну из них нагреть в пламени спиртовки до появления цветов побежалости, т. е. до появления оксидной пленки цвета «воронова крыла». Эта операция в технике получила название «воронение». Опустить обе проволоки в пробирки с раствором сульфата меди (II). Описать наблюдения и составить уравнения реакции железа с раствором CuSO_4 . По скорости появления меди на поверхности проволоки оценить защитные свойства оксидной пленки, полученной при воронении.

Опыт 8. Коррозия алюминия при удалении с него защитной оксидной пленки

Некоторые активные металлы, например Al, Cr, Mn, устойчивы к коррозии из-за существования на их поверхности защитных оксидных пленок. При нарушении прочности оксидной пленки такие металлы активно взаимодействуют с окислителями. Разрушить оксидную пленку на поверхности алюминия можно, обработав её раствором какой-либо соли ртути. Ионы ртути из раствора частично восстанавливаются до металла. Образовавшаяся металлическая ртуть растворяет поверхностный слой алюминия, образуя амальгаму алюминия (раствор алюминия в ртути).

Амальгама алюминия приобретает положительный электрический потенциал по отношению к чистому алюминию. Таким образом, образуется коррозионная гальваническая пара, в которой анодом служит алюминий, а катодом амальгама алюминия. В результате происходит интенсивная коррозия алюминия, которую можно наблюдать как в воде, так и на воздухе. При действии воды наблюдается выделение водорода, а на воздухе образуется рыхлый слой оксида алюминия.

Полоску алюминиевой фольги на несколько секунд поместить в раствор соли двухвалентной ртути (хлорида или нитрата), затем сполоснуть водой и просушить с помощью фильтровальной бумаги.

Наблюдать, как происходит коррозия алюминия на воздухе. Затем опустить полоску в воду и наблюдать за процессом коррозии алюминия в воде.

Записать уравнения реакций: 1) взаимодействия алюминия с солью ртути; 2) окисления алюминия на воздухе; 3) взаимодействия алюминия с водой.

Программированный контроль

1. Какое вещество может в окислительно-восстановительных реакциях являться как окислителем, так и восстановителем?

1) KMnO_4 ; 2) KCl ; 3) MnO_2 ; 4) H_2S ; 5) KClO_4 .

2. Указать окислитель в реакции, протекающей по схеме:

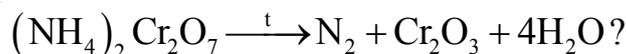


1) H_2S ; 2) H^+ ; 3) SO_4^{2-} ; 4) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; 5) K^+ .

3. Какой части моль равен эквивалент окислителя в данной реакции?

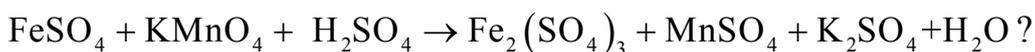
1) 1 моль; 2) 1/3 моль; 3) 1/7 моль; 4) 1/4 моль; 5) 1/6 моль.

4. Какова степень окисления атомов элемента, являющегося в нижеприведенной реакции восстановителем



1) +III; 2) +VI; 3) -II; 4) -III; 5) +I.

5. Чему равна сумма коэффициентов в левой части уравнения реакции:



1) 10; 2) 13; 3) 18; 4) 20; 5) 26.

6. К какому типу реакций относится данная реакция



1) реакция межмолекулярного окисления-восстановления;

2) реакция внутримолекулярного окисления-восстановления;

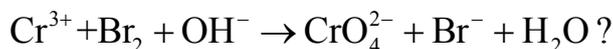
3) реакция диспропорционирования.

7. Атомы какого элемента, изменяя степень окисления, окислялись в реакции:



1) свинца; 2) азота; 3) кислорода; 4) свинца и азота; 5) азота и кислорода.

8. Сколько электронов отдает ион Cr^{3+} в реакции:



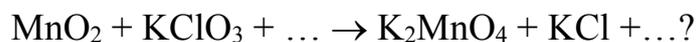
1) 1; 2) 2; 3) 3; 4) 4; 5) 5.

9. Сколько молекул азотной кислоты участвует в качестве окислителя в реакции:



1) 1; 2) 3; 3) 5; 4) 10; 5) 15.

10. В какой среде осуществляется реакция, протекающая по схеме:



1) в кислой; 2) в нейтральной; 3) в щелочной.

Контрольные задания

(см. ниже табл. Стандартные электродные потенциалы)

1. При пропускании тока силой 2А в течение 1 ч 14 мин 24 с через раствор хлорида двухвалентного металла на катоде выделился металл массой 2,94 г. Выход по току составил 100 %. Определить атомную массу металла, написать уравнения реакций: на электродах и общее уравнение.

2. Через раствор сульфата кадмия пропущено 25 А·ч электричества. При этом на катоде выделился кадмий массой 42,5 г. Написать уравнения реакций (на электродах и общее), определить выход по току кадмия.

3. Через раствор сульфата двухвалентного металла пропустили 40 Кл электричества, при этом на катоде выделилось 0,196 г металла, выход по току составил 80 %. Определить металл и написать уравнения (электродные и общие) электролиза в случае: а) инертных электродов; б) активного анода.

4. Через раствор FeSO_4 пропускали ток силой 13,4 А в течение одного часа. Определить массу железа, которая выделилась на катоде, если выход по току составил 70 %. Написать уравнения реакций: на электродах и общее.

5. При электролизе раствора K_2SO_4 получили водород объемом 448 л (н. у.). Написать уравнения реакций на инертных электродах и общее уравнение. Определить время электролиза при силе тока 100 А (выход по току 100 %).

6. Электролиз раствора K_2SO_4 проводили на инертных электродах при силе тока 2,68 А в течение одного часа. Написать схемы и уравнения реакций (электродных, в растворе, общее), вычислить объем выделяющихся газов при н. у.

7. При электролизе раствора сульфата меди (II) на аноде выделился кислород объемом 56 л (измерен при н. у.). Какая масса меди выделилась на катоде? Написать схемы и уравнения реакций: на электродах, в растворе, общее.

8. Электролиз раствора сульфата цинка проводили в электролизе с инертным анодом в течение 6,7 ч, в результате чего выделился кислород объемом 5,6 л, измеренный при н. у. Определить силу тока и массу выделившегося цинка при выходе по его току 70 %. Написать схемы и уравнения реакций.

9. Сколько граммов NaOH образовалось у катода при электролизе раствора Na_2SO_4 , если на катоде выделился водород объемом 56 л, измеренный при н. у. Написать схемы и уравнения реакций: на электродах, в растворе, общее.

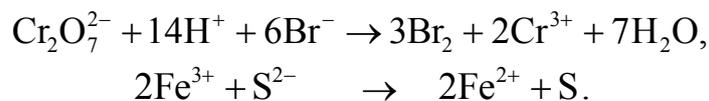
10. Написать схемы и уравнения реакций (на электродах, в растворе, общее), протекающих на графитовых электродах при электролизе: а) расплава $MgCl_2$; б) раствора $MgCl_2$. Сколько времени необходимо вести электролиз (в случае а) при силе тока 200 А, чтобы масса катода увеличилась на 243 г?

11. Написать уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе водного раствора сульфата никеля (II): а) электроды графитовые; б) электроды никелевые. Какой должна быть сила тока, чтобы за 10 ч на катоде выделился никель массой 47 г при выходе его по току 80 %.

12. Вычислить выход по току кадмия, если при электролизе $CdSO_4$ в течение одного часа на катоде выделился кадмий массой 60 г, а сила тока была равна 75 А. Написать схемы электродных процессов и общее уравнение.

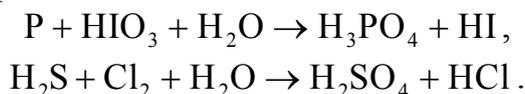
13. При электролизе раствора бромиды меди (II) (на инертных электродах) на одном из электродов выделилась медь массой 6,35 г. Какая масса брома выделилась на другом электроде, если выход по току брома составил 90 %? Написать схемы и уравнения реакций: на электродах, в растворе, общее.

14. Окислительно-восстановительные реакции выражаются ионными уравнениями:



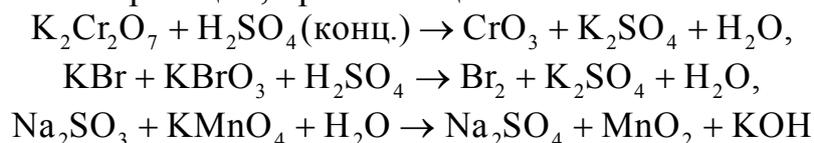
Составьте молекулярные уравнения. Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель, какой ион окисляется, какой восстанавливается.

15. Реакции протекают по схемам:



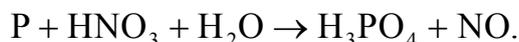
Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель; какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

16. Какие из реакций, протекающих по схемам:

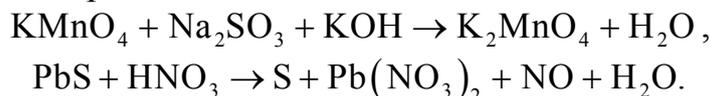


являются окислительно-восстановительными. Расставьте коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций. Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель.

17. По степени окисления фосфора в соединениях PH_3 , H_3PO , H_3PO_3 определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? Расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме

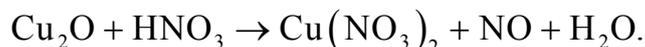


18. Реакции протекают по схемам:

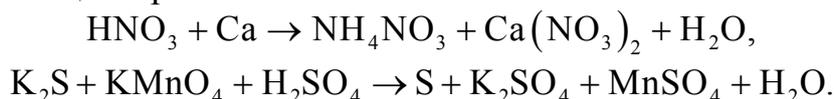


Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель, какое восстанавливается.

19. Укажите, какой процесс – окисление или восстановление происходит при следующих превращениях: $\text{Mn}^{6+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; $\text{Cl}^{5+} \rightarrow \text{Cl}^-$; $\text{N}^{3-} \rightarrow \text{N}^{5+}$. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции, протекающей по схеме

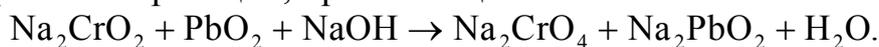


20. Реакции протекают по схемам:

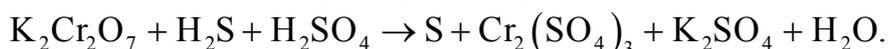
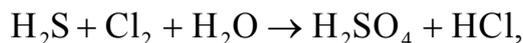


Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель, какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

21. Исходя из степени окисления хрома, йода и серы в соединениях $K_2Cr_2O_7$, KI , H_2SO_3 , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? Расставьте коэффициенты в уравнении реакции, протекающей по схеме

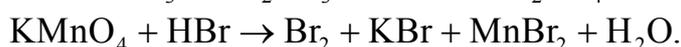
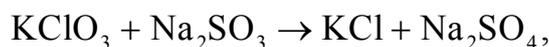


22. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:



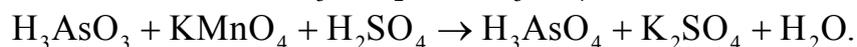
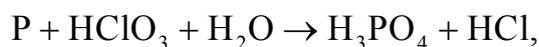
Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель, какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

23. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:



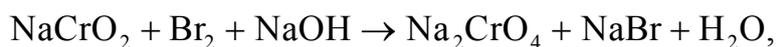
Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель, какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

24. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:



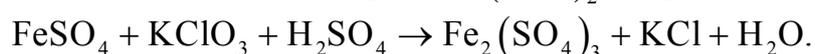
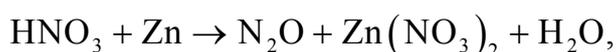
Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель, какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

25. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:



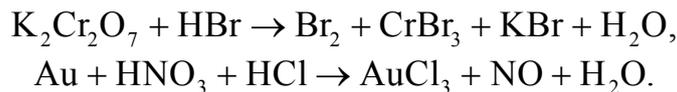
Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель, какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

26. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:



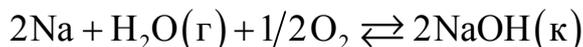
Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель, какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

27. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, протекающих по схемам:



Укажите для каждой реакции окислитель и восстановитель, какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

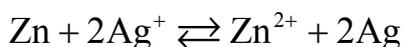
28. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента, в котором установилось равновесие:



$$\Delta G_{\text{обр. H}_2\text{O}(\text{г})}^0 = -228,76 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{\text{обр. NaOH}}^0 = -380,46 \text{ кДж/моль};$$

$$\text{Ответ: } E_{\text{с}}^0 = 2,76 \text{ В.}$$

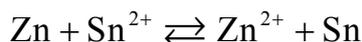
29. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента, в котором установилось равновесие:



$$\Delta G_{\text{обр. Zn}^{2+}}^0 = -146,5 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{\text{обр. Ag}^+}^0 = +77,2 \text{ кДж/моль};$$

$$\text{Ответ: } E_{\text{с}}^0 = 1,56 \text{ В.}$$

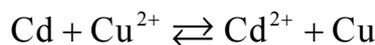
30. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента, в котором при 298 К установилось равновесие:



$$\text{при } a_{\text{Zn}^{2+}} = -10^{-4} \text{ моль/л, } a_{\text{Sn}^{2+}} = -10^{-2} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Ответ: } E_{\text{с}} = 0,86 \text{ В.}$$

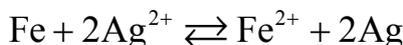
31. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента, в котором при 298 К установилось равновесие:



$$\text{при } a_{\text{Cd}^{2+}} = -10^{-2} \text{ моль/л, } a_{\text{Cu}^{2+}} = -10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Ответ: } E_{\text{с}} = 0,86 \text{ В.}$$

32. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента, в котором при 298 К установилось равновесие:



$$\text{при } a_{\text{Fe}^{2+}} = -10^{-2} \text{ моль/л, } a_{\text{Ag}^+} = -10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Ответ: } E_{\text{с}} = 1,12 \text{ В.}$$

33. Составьте схему элемента при $a_{\text{Ag}^+} = 10^{-1}$ моль/л у одного электрода и $a_{\text{Ag}^+} = 10^{-4}$ моль/л у другого электрода. Укажите, какой из электродов будет анодом, какой – катодом. Рассчитайте ЭДС элемента.

$$\text{Ответ: } E_{\text{с}} = 0,18 \text{ В.}$$

34. Составьте схему элемента при $a_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л у одного электрода и $a_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-6}$ у другого электрода. Укажите, какой из электродов будет анодом, какой – катодом. Рассчитайте ЭДС элемента.

Ответ: $E_0 = 0,12$ В.

35. Как устроен стандартный водородный электрод? От каких факторов зависит потенциал водородного электрода? Рассчитайте потенциал водородного электрода при pH 5 и $p_{\text{H}_2} = 1$.

Ответ: $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,295$ В.

36. Рассчитайте потенциалы кислородного электрода при стандартном давлении кислорода, pH 5 и pH 10.

Ответ: $E = +0,93$ В, $E = 0,64$ В.

37. Рассчитайте потенциал хлорного электрода при стандартном давлении хлора и активности ионов хлора, равной 10^{-3} моль/л.

Ответ: $E = 1,54$ В.

38. Определите активность ионов Cu^{2+} в растворе, в котором установилось равновесие



если при 298 К ЭДС элемента равна 1,16 В и $a_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л.

Ответ: $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1,0$ моль/л.

39. Потенциал кадмиевого электрода при 298 К в растворе его соли равен 0,52 В. Рассчитайте активность ионов Cd^{2+} .

Ответ: $a_{\text{Cd}^{2+}} = 10^{-4}$ моль/л.

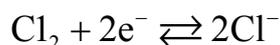
40. При какой активности ионов Pb^{2+} равновесный потенциал свинцового электрода при 298 К будет равен стандартному потенциалу никелевого электрода?

Ответ: $a_{\text{Pb}^{2+}} = 10^{-4}$ моль/л.

41. При какой активности ионов Fe^{2+} равновесный потенциал железного электрода при 298 К будет равен стандартному потенциалу цинкового электрода?

Ответ: $a_{\text{Fe}^{2+}} = 1,3 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

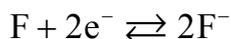
42. Рассчитайте потенциал электрода, на котором при 298 К установилось равновесие



при $p_{\text{Cl}_2} = 10$ и $a_{\text{Cl}^-} = 10^{-2}$ моль/л.

Ответ: $E = 1,51$ В.

43. Рассчитайте потенциал электрода, на котором установилось равновесие



при стандартном давлении, $T = 298 \text{ K}$ и активности ионов фтора, равной 10^{-3} моль/л.

Ответ: $E = 3,02 \text{ В}$.

44. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых кадмий является анодом, а в другом – катодом. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС каждого элемента.

45. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции элемента, один из электродов которого стандартный хлорный, а второй – цинковый с $a_{Zn^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л. Рассчитайте ЭДС этого элемента при 298 K .

Ответ: $E_0 = 2,18 \text{ В}$.

46. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции элемента, у которого один электрод кадмиевый с $a_{Cd^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, а второй – кислородный при стандартном давлении O_2 и рН 1. Рассчитайте ЭДС этого элемента при 298 K .

Ответ: $E_0 = 1,63 \text{ В}$.

47. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции элемента, у которого один электрод цинковый с $a_{Zn^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, а второй – водородный при стандартном давлении водорода и рН 2. Рассчитайте ЭДС этого элемента при 298 K .

Ответ: $E_0 = 0,70 \text{ В}$.

48. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции элемента, у которого один электрод кадмиевый с $a_{Cd^{2+}} = 10^{-4}$ моль/л, а второй – хлорный со стандартным давлением хлора и $a_{Cl^-} = 0,1$ моль/л. Рассчитайте ЭДС этого элемента для 298 K .

Ответ: $E_0 = 1,94 \text{ В}$.

49. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции элемента, один из электродов которого Fe^{3+}/Fe^{2+} , а второй Cr^{3+}/Cr^{2+} , при активностях всех ионов, равных 0,1 моль/л. Рассчитайте ЭДС этого элемента.

Ответ: $E_0 = 1,18 \text{ В}$.

50. Что такое катодный и анодный процессы? Приведите примеры. Составьте схему гальванического элемента на основе предложенных вами процессов.

51. Составьте схему, напишите уравнения электродных и суммарной реакций (при $T = 298 \text{ K}$) и элемента, у которого один из электродов цинковый с $a_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, а второй – хлорный со стандартным давлением хлора и $a_{\text{Cl}^-} = 10^{-1}$ моль/л. Рассчитайте ЭДС этого элемента.

Ответ: $E_0 = 2,24 \text{ В}$.

52. Составьте схему, напишите уравнения электродных и суммарной реакций элемента, у которого один из электродов литиевый с $a_{\text{Li}^+} = 10^{-1}$ моль/л, а второй водородный со стандартным давлением водорода и рН 10. Рассчитайте ЭДС этого элемента.

Ответ: $E_0 = 2,51 \text{ В}$.

53. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов элемента, состоящего из серебряной и свинцовой пластин, опущенных в раствор, содержащий собственные ионы с $a_{\text{Ag}^+} = a_{\text{Pb}^{2+}} = 1,0$ моль/л. Рассчитайте ЭДС этого элемента. Изменится ли ЭДС, если активности ионов уменьшатся в 10 раз?

Ответ: $E_0 = 0,93 \text{ В}$; на 0,0295 В.

54. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов элемента, состоящего из медной и кадмиевой пластин, опущенных в раствор, содержащий собственные ионы с $a_{\text{Cd}^{2+}} = a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,1$ моль/л. Рассчитайте ЭДС этого элемента. Изменится ли ЭДС, если активность ионов возрастет в 10 раз?

Ответ: $E_0 = 0,74 \text{ В}$, ЭДС не изменится.

55. При пропускании тока 2 А в течение 1 ч 14 мин 24 с через водный раствор хлорида металла (II) на одном из графитовых электродов выделился металл массой 2,94 г. Чему равна атомная масса металла, если выход по току 100 %, и что это за металл? Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

Ответ: 63,54 г.

56. Через раствор сульфата кадмия пропущено 25А·ч электричества. При этом на катоде выделился кадмий массой 42,5 г. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах, рассчитайте выход по току кадмия.

Ответ: 80,5 %.

57. Через раствор сульфата металла (II) пропустили 40 Кл электричества. При этом на катоде выделился металл массой 0,196 г. Выход металла по току на катоде 80 %. Определите металл и составьте уравнения реакций, протекающих на электродах: а) для графитовых электродов; б) для металлических электродов.

58. Через раствор сульфата железа (II) пропускали ток 13,4 А в течение 1 ч. Определите массу железа, которая выделилась на катоде, если выход по току был равен 70 %. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

Ответ: 13,96 г.

59. Напишите электронные формулы атомов титана, циркония и гафния. Какие валентности они проявляют? Напишите электронные формулы ионов Ti^{2+} , Hf^{3+} , Zr^{4+} . Назовите области применения титана.

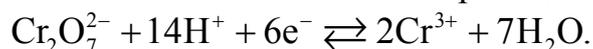
60. Объясните коррозионную устойчивость титана, циркония и гафния. В каких условиях они теряют свою устойчивость? Напишите уравнения реакций растворения титана в концентрированной горячей соляной кислоте, а гафния – в плавиковой кислоте и царской водке. Назовите области применения гафния и циркония.

61. Напишите электронные формулы атомов ванадия, ниобия и тантала. Какие валентности они проявляют? Напишите электронные формулы ионов V^{4+} , Nb^{3+} и Ta^{5+} . Назовите области применения ванадия и ниобия.

62. В каких средах и почему проявляют коррозионную устойчивость ванадий, ниобий и тантал? В каких условиях они теряют свою устойчивость? Напишите уравнения растворения ниобия в царской водке, а тантала – в плавиковой кислоте. Назовите области применения тантала.

63. Напишите электронные формулы атомов хрома, молибдена и вольфрама. Какие валентности они проявляют? Напишите электронные формулы ионов Cr^{3+} , Mo^{3+} , W^{6+} .

64. В каких средах и почему хром проявляет коррозионную устойчивость? В каких средах он коррозионно нестойк? Напишите уравнение потенциала окислительно-восстановительной реакции.



Объясните, как зависят потенциал и окислительные свойства этой системы от pH. Назовите области применения хрома.

65. В каких средах и почему молибден и вольфрам проявляют коррозионную устойчивость? В каких условиях они коррозионно нестойки? Напишите реакцию растворения молибдена в царской водке. Назовите применения молибдена, вольфрама и их соединений.

66. Напишите электронные формулы атомов марганца, технеция и рения. Какие валентности они проявляют? Напишите электронные формулы ионов Mn^{2+} , Tc^{4+} и Re^{7+} .

67. В каких средах и почему марганец коррозионно устойчив? В каких условиях он коррозионно нестойк? Напишите реакцию растворения

марганца в растворе серной кислоты. Назовите области применения марганца.

68. Напишите электронные формулы атомов железа, кобальта и никеля. Какие валентности они проявляют? Напишите электронные формулы ионов Fe^{2+} , Co^{3+} и Ni^{4+} .

69. Можно ли получить железо электролизом водных растворов и его солей? Ответ поясните путем рассмотрения термодинамики и кинетики основных и побочных реакций.

70. В каких средах железо проявляет коррозионную устойчивость? В каких условиях железо коррозионно нестойко? Напишите реакцию взаимодействия железа с концентрированным и разбавленным раствором серной кислоты. Какие методы защиты железа от коррозии вы знаете?

71. Напишите уравнение электродных реакций при электролизе водных растворов FeCl_2 при pH 3,0 с железными электродами. Сколько выделилось железа (в граммах) на катоде при прохождении через раствор 1 F электричества при выходе железа по току 50 %? Назовите области применения электролиза растворов солей железа.

72. Напишите уравнения реакций получения $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ из Fe^{2+} . Напишите уравнение электрической диссоциации этого комплексного соединения и комплексного иона по ступеням. Зная, что $K_{\text{нест}} = 1,0 \cdot 10^{-24}$ для иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, определите активность иона Fe^{2+} в растворе, если активность иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ равна единице.

73. Напишите уравнения электролитической диссоциации комплексного соединения $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и комплексного иона по ступеням. Как изменится концентрация ионов Fe^{2+} в растворе этого соединения, если в раствор ввести: а) HCl ; б) KCN ?

74. В каких средах и почему кобальт проявляет коррозионную устойчивость? В каких условиях кобальт коррозионно нестойк? Напишите уравнение реакции взаимодействия кобальта с раствором соляной кислоты. Назовите области применения кобальта.

75. Напишите уравнения реакций получения комплексного соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ в растворе соли CoCl_2 . Напишите уравнения ступенчатой электролитической диссоциации этого соединения и комплексного иона. Как изменится концентрация ионов Co^{2+} в растворе этого соединения, если в раствор ввести: а) HCl ; б) NH_4Cl ?

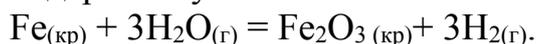
76. В каких средах и почему никель проявляет коррозионную устойчивость? В каких условиях никель коррозионно нестоек? Напишите уравнение взаимодействия никеля с раствором серной кислоты. Назовите области применения никеля.

77. Какая масса металла растворится с анодных участков коррозионной гальванопары, образовавшегося в случае нарушения медного покрытия железной конструкции за 1,5 месяца при силе тока $5,6 \cdot 10^{-6}$ А? Записать электродные процессы.

78. Написать схему работы гальванопары, возникающей при нарушении целостности покрытия луженого железа в атмосфере влажного воздуха. Какая масса металла прокорродирует за месяц при силе тока $2 \cdot 10^{-6}$ А?

79. Железо покрыли никелем. Какой из металлов будет корродировать при нарушении покрытия в кислой среде? Рассчитать массу металла, разрушающегося за месяц при силе тока $5,6 \cdot 10^{-6}$ А.

80. Термодинамическим расчетом подтвердить возможность коррозии железа при стандартных условиях:



Термодинамические данные взять в справочнике.

81. При работе гальванопары (–) Fe|H₂O, O₂|C(+) на поверхности углеродистой стали за 1,5 минуты образовалось 0,125 г Fe(OH)₂. Вычислить объем кислорода, израсходованного на это.

82. При нарушении покрытия на оцинкованной жести за 48 с по внешней цепи перенесено 550 Кл электричества. Сколько металла разрушилось при этом и какой объем водорода выделился при этом?

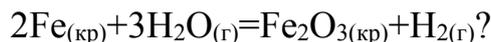
83. При коррозии алюминия в контакте с хромом во влажном воздухе за 1,5 мин. на катоде израсходовано 0,034 л кислорода. Определить, на сколько уменьшилась масса алюминия.

84. Железная и цинковая пластинки, погружены, каждая в отдельности, в разбавленную серную кислоту. Что изменится, если обе пластинки одновременно опустить в сосуд с серной кислотой и соединить концы проволокой? Выразить происходящие процессы уравнениями реакций.

85. Что произойдет в случае нарушения покрытия хромированного изделия из стали в атмосфере промышленного района (влажный воздух, содержащий H₂S)? Записать уравнение электродных процессов.

86. При коррозии хрома в контакте со свинцом в кислой среде создается ток силой 6 А. Какая масса хрома разрушается при этом в течение 55 секунд?

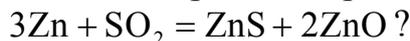
87. Ниже какой температуры железо окисляется водой и самопроизвольно протекает коррозия:



Термодинамические данные взять из см. приложение табл. П. 5.

88. Влияет ли на коррозию железа присутствие в воздухе сернистого ангидрида? Дать обоснованный ответ, записав уравнения электродных процессов.

89. В промышленных районах в атмосфере присутствует SO_2 . Выражен ли процесс коррозии цинка при стандартных условиях по реакции:



Термодинамические данные см. приложение табл. П. 5.

Таблица

Стандартные электродные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем:
(г) – газ; (ж) – жидкость; (тв) – твердое вещество

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение реакции	E^0 , В
Li^+	$\text{Li}(\text{тв})$	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,02
K^+	$\text{K}(\text{тв})$	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,92
Ba^{2+}	$\text{Ba}(\text{тв})$	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,90
Sr^{2+}	$\text{Sr}(\text{тв})$	$\text{Sr}^{2+} + 2e^- = \text{Sr}$	-2,89
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{тв})$	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,87
Na^+	$\text{Na}(\text{тв})$	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,71
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{тв})$	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,34
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{тв})$	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,67
Mn^{2+}	$\text{Mn}(\text{тв})$	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,05
SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$\text{SO}_4^{2-} + 2e^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,90
NO_3^-	$\text{NO}_2(\text{г})$	$\text{NO}_3^- + e^- + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,85
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{тв})$	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,76
Cr^{3+}	$\text{Cr}(\text{тв})$	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,71
AsO_4^{3-}	AsO_2^-	$\text{AsO}_4^{3-} + 2e^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$[\text{Fe}(\text{OH})_2](\text{тв})$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
Fe^{2+}	$\text{Fe}(\text{тв})$	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,44
Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{тв})$	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,40
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{тв})$	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,28
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{тв})$	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,25
NO_3^-	$\text{NO}(\text{г})$	$\text{NO}_3^- + 3e^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14
Sn^{2+}	$\text{Sn}(\text{тв})$	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,14
CrO_4^{2-}	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{CrO}_4^{2-} + 2e^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,12

Продолжение табл.

Окислен- ная форма	Восстановлен- ная форма	Уравнение реакции	E^0 , В
$2H^+$	H_2	$2H^+ + 2e^- = H_2$	$\pm 0,00$
NO_3^-	NO_2^-	$NO_3^- + 2e^- + H_2O = NO_2^- + 2OH^-$	$+0,01$
S (ТВ)	H_2S	$S + 2e^- + 2H^+ = H_2S$	$+0,14$
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	$+0,15$
$Co(OH)_3$	$Co(OH)_2$	$Co(OH)_3 + e^- = Co(OH)_2 + OH^-$	$+0,20$
SO_4^{2-}	H_2SO_3	$SO_4^{2-} + 2e^- + 4H^+ = H_2SO_3 + H_2O$	$+0,20$
Cu^{2+}	Cu (ТВ)	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	$+0,34$
Co^{3+}	Co (ТВ)	$Co^{3+} + 3e^- = Co$	$+0,43$
H_2SO_3	S (ТВ)	$H_2SO_3 + 4e^- + 4H^+ = S + 3H_2O$	$+0,45$
$Ni(OH)_3$	$Ni(OH)_2$	$Ni(OH)_3 + e^- = Ni(OH)_2 + OH^-$	$+0,49$
ClO_4^-	Cl^-	$ClO_4^- + 8e^- + 4H_2O = Cl^- + 8OH^-$	$+0,51$
I_2	$2I^-$	$I_2 + 2e^- = 2I^-$	$+0,53$
MnO_4^-	MnO_4^-	$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	$+0,54$
MnO_4^-	MnO_2 (ТВ)	$MnO_4^- + 3e^- + 2H_2O = MnO_2 + 4OH^-$	$+0,57$
MnO_4^{2-}	MnO_2 (ТВ)	$MnO_4^{2-} + 2e^- + 2H_2O = MnO_2 + 4OH^-$	$+0,58$
BrO_3^-	Br^-	$BrO_3^- + 6e^- + 3H_2O = Br^- + 6OH^-$	$+0,60$
O_2	H_2O_2	$O_2 + 2e^- + 2H^+ = H_2O_2$	$+0,68$
H_2SeO_3	Se	$H_2SeO_3 + 4e^- + 4H^+ = Se + 3H_2O$	$+0,74$
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	$+0,77$
NO_3^-	NO_2 (г)	$NO_3^- + e^- + 2H^+ = NO_2 + H_2O$	$+0,81$
NO_3^-	NH_4^+	$NO_3^- + 8e^- + 10H^+ = NH_4^+ + 3H_2O$	$+0,87$
NO_3^-	NO (г)	$NO_3^- + 3e^- + 4H^+ = NO(г) + 2H_2O$	$+0,96$
HNO_2	NO (г)	$HNO_2 + e^- + H^+ = NO + H_2O$	$+0,99$
Br_2 (ж)	$2Br^-$	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	$+1,08$
IO_3^-	I^-	$IO_3^- + 6e^- + 6H^+ = I^- + 3H_2O$	$+1,09$
MnO_2 (ТВ)	Mn^{2+}	$MnO_2 + 2e^- + 4H^+ = Mn^{2+} + 2H_2O$	$+1,28$
ClO_4^-	Cl^-	$ClO_4^- + 8e^- + 8H^+ = Cl^- + 4H_2O$	$+1,34$
Cl_2 (г)	$2Cl^-$	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	$+1,36$
$Cr_2O_7^{2-}$	$2Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	$+1,36$
ClO_3^-	Cl^-	$ClO_3^- + 6e^- + 6H^+ = Cl^- + 3H_2O$	$+1,45$
PbO_2 (ТВ)	Pb^{2+}	$PbO_2 + 2e^- + 4H^+ = Pb^{2+} + 2H_2O$	$+1,46$
$HClO$	Cl^-	$HClO + 2e^- + H^+ = Cl^- + H_2O$	$+1,50$
MnO_4^-	Mn^{2+}	$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$	$+1,52$
H_2O_2	H_2O	$H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ = 2H_2O$	$+1,77$
Co^{3+}	Co^{2+}	$Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$	$+1,84$
F_2 (г)	$2F^-$	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	$+2,85$

13. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ГЛАВЫ ХИМИИ

13.1. S-элементы II группы Периодической системы химических элементов

S-элементы второй группы обладают способностью отдавать электроны валентного слоя и образовывать положительно заряженные ионы. По восстановительным свойствам они уступают S-элементам первой группы: их гидроксиды слабее и менее растворимы в воде. Это обусловлено увеличением заряда и меньшим радиусом ионов. Увеличение радиусов ионов от Be^{2+} до Ba^{2+} приводит к изменению щелочных свойств гидроксидов: $\text{Be}(\text{OH})_2$ – амфотерен, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – основание средней силы, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – самое сильное основание во II группе. Из соединений S-элементов второй группы легко растворяются галиды, нитраты, ацетаты, сульфиды. Нерастворимые соединения: карбонаты, фосфаты, сульфиты, некоторые сульфаты. В соединениях S-элементы выступают только в качестве катионов, исключение составляет бериллий, который входит в состав аниона $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$. Степень окисления водорода в гидридах щелочноземельных металлов: $(-1) \text{CaH}_2, \text{BaH}_2$.

Общая характеристика. Простые вещества

Элементы главных подгрупп I и II групп называются s-элементами, поскольку электронные конфигурации их валентного слоя: s^1 и s^2 . Поэтому они проявляют степень окисления (+1) и (+2) соответственно, и представлены в природе в виде солей. Это алюмосиликаты, хлориды, сульфаты, карбонаты и др.

Например, $\text{Э}_2\text{SiO}_4$ (где Э – Be или Mg); BaSO_4 – барит (что значит «тяжелый»); $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ – бериллы (их окрашенные образцы – это изумруды, аквамарины, александриты и др.). S-элементы часто входят в состав двойных солей: (KNaCl_2) – сильвинит, $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – карналлит, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ – доломит и др.

Больше всего на Земле из элементов данных групп Na (2,4 %), Ca, Mg (по 2 %) и K (1,4 %). Они входят в восьмерку самых распространенных. Кларк остальных $\sim 10^{-2} \dots 10^{-3} \%$, лишь цезия значительно меньше ($\approx 10^{-8} \%$). Радиоактивные Ra ($10^{-10} \%$) и Fr (следовые количества) находятся в продуктах распада урана и изучены мало. Rb, несмотря на то, что его содержание в природе почти в 2 раза больше, чем меди, самостоятельных минералов не образует (как и Cs, сопутствует калию).

Многие соли *s*-элементов в силу их растворимости (вследствие высокой ионности связи) являются компонентами грунтовых вод и, как следствие, вод рек, озер, морей и океанов. Например, доля $MgCl_2$ в морской воде 0,38 %, а в некоторых озерах до 30 %; хлорида натрия в океане 2,5 %, а в Мертвом озере – 20 %. И если Na, в основном, представлен в гидросфере ($1,5 \cdot 10^6$ т), то 99,8 % K находится в литосфере (в океане соотношение Na : K = 40 : 1).

Такое распределение объясняется тем, что многие алюмосиликаты, в частности, глины, прочнее удерживают в себе более крупные ионы K^+ , чем Ca^{2+} или Na^+ . Поэтому при просачивании природных вод через почву в ней накапливается калий. Таким образом он становится доступным растениям, которым K необходим для плодоношения.

В живых организмах, напротив, содержится больше ионов натрия, чем калия (хотя необходим и калий) – массовая доля его в крови 0,3 %, в костях – 0,6 % и 1,5 % – в мышечных тканях. Нужны организму также ионы Ca^{2+} , в меньшей степени Mg^{2+} (находятся в костных тканях и в крови), а ионы Be^{2+} и Va^{2+} являются для него ядами.

Из-за наличия солей *s*-элементов в природной воде часто возникают неудобства при ее использовании. Так, ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} обуславливают жесткость воды (средней считается 2...6 ммоль Mg^{2+} и Ca^{2+} в 1 л). Различают жесткость временную, создаваемую гидрокарбонатами $M(HCO_3)_2$ – устраняется кипячением или добавлением гашеной извести; и постоянную – за счет хлоридов, сульфатов магния и калия, она исчезает при обработке воды содой.

Получают *s*-металлы электролизом расплавов солей (чаще их смесей для снижения температуры плавления. Так, к NaCl добавляют KCl или NaF, к $MgCl_2$ – NaCl и т. д.), а также металлотермически: K вытесняют натрием, Va – алюминием, Mg – кремнием.

Чистые *s*-металлы серебристо-белые (кроме серо-стального Be и белого Mg). Они пластичны (хрупок лишь Be) и низкоплавки. Благодаря этому, Li и Na (которые кипят при 1337 °C и 883 °C соответственно) используют как жидкие теплоносители на АЭС, а также для обогрева (при 400...600 °C) химических реакторов.

Хранят *s*-металлы в запаянных ампулах или под слоем керосина, т. к. они вследствие малой прочности решетки очень неустойчивы на воздухе, кроме Be и Mg (которые пассивируются оксидными пленками).

Литий на воздухе тоже покрывается пленкой из оксида (а также нитрида), поэтому загорается лишь при $t > 200$ °C, а Rb и Cs самовоспламеняются при обычных условиях; т. е. в подгруппах активность металлов возрастает за счет снижения электроотрицательности элементов и уменьшения прочности кристаллической решетки металла (см. значения $T_{пл}$ в табл. ниже).

Некоторые характеристики щелочных металлов

Э	$E^0(\text{Э}^+/\text{Э}^0)$, В	$T_{\text{пл}}$, °С	ρ , г/см ³	Взаимодействие с H ₂ O
Li	-3,0	181	0,53	спокойное
Na	-2,71	98	0,97	энергичное
K	-2,93	63	0,86	с воспламенением
Rb	-2,93	39	1,53	взрывообразное
Cs	-2,91	28	1,86	сильный взрыв

Mg сгорает с выделением большого количества световой энергии (в 15 раз ярче, чем уголь), поэтому смесь его порошка с окислителем используется в осветительных ракетах.

Вследствие разного значения электроотрицательности *s*-металлов продукты их окисления кислородом тоже различаются: LiO, Na₂O₂, ЭO₂ (где Э = K, Rb, Cs); CaO, BaO₂, т. к. по мере снижения электроотрицательности металла усиливается его стабилизирующее действие на молекулярные ионы кислорода: O₂⁻² и O₂⁻.

С галогенами *s*-металлы реагируют при обычных условиях (калий и его аналоги с Br₂ и I₂ со взрывом), а с серой, фосфором и др. при небольшом нагревании. С сухим водородом нагретые *s*-металлы (кроме бериллия) образуют гидриды.

В ряду напряжений щелочноземельные металлы стоят далеко впереди водорода, поэтому вытесняют его даже из воды при обычных условиях (кроме Be – из-за пассивирующей пленки), но Mg – медленно, т. к. продукт реакции Mg(OH)₂ малорастворим.

Характер взаимодействия щелочных металлов с водой тоже определяется кинетическим фактором, поэтому нет корреляции со значением E^0 (табл. ниже). Например, Li, имеющий самое низкое значение E^0 , тем не менее реагирует спокойно, т. к. не тонет в воде (самый легкий металл из известных) и не плавится в ходе реакции, поскольку его температура плавления выше температуры кипения воды (табл. ниже).

Высокая восстановительная способность *s*-металлов используется в металлотермии и в органическом синтезе (применяются, в основном, Na, K и их еще более легкоплавкий сплав). С другими металлами они образуют сплавы, которые прочнее и коррозионно гораздо устойчивее исходных простых веществ. Это бериллиевые бронзы (2–3 % Be в меди) или «электрон» (сплав Mg с 10 % Al и 3 % Zn), который к тому же легкий ($\rho = 1,8$ г/см³), поэтому применяется в авиа- и ракетостроении.

Введение Li и Ca в свинец значительно улучшают его антифрикционные свойства (такой сплав идет на изготовление подшипников вагонов и др.), а добавление к меди 0,02 % Be или 2 % Li повышает ее электропроводность и т. д.

Соединения s-элементов

Получение, устойчивость, растворимость. Бинарные соединения s-элементов можно получить из исходных простых веществ. На практике так синтезируют лишь гидриды и сульфиды, а также оксиды щелочных металлов, в то время как оксиды щелочноземельных металлов получают термическим разложением природных карбонатов, а их гидроксиды – действием на оксиды водой. Гидроксиды же щелочных металлов дешевле синтезировать электролизом водных растворов их хлоридов.

Большинство солей s-элементов (в т. ч. кислородосодержащие) или добывают из природных источников, или они образуются в качестве побочных продуктов производства (как, например, CaCl_2 при получении соды).

Все указанные соединения – нелетучие твердые вещества вследствие ионности их кристаллической решетки (лишь BeH_2 – полимер с ковалентными связями). Причем с повышением ионности растет термостойкость веществ. Так, устойчивость гидроксидов щелочноземельных металлов к дегидратации увеличивается в подгруппе сверху вниз настолько, что если $\text{Be}(\text{OH})_2$ отщепляет воду при небольшом нагревании, то $\text{Ba}(\text{OH})_2$ плавится без разложения. А гидроксиды щелочных металлов, кроме LiOH , не дегидрируются вплоть до температуры кипения ($>1300\text{ }^\circ\text{C}$).

Однако в случае гидридов термическая устойчивость в I группе снижается от Li к Cs из-за увеличения длины связи, а во II группе (см. табл. выше и ниже) изменение немонотонное: от BeH_2 к CaH_2 . Стабильность растет за счет повышения ионности решетки, но затем падает, т. к. решающими факторами становятся увеличение длины связи и меньшее стерическое соответствие.

Аналогичные закономерности наблюдаются в случае оксидов и фторидов, т. к. O, F, как и H, имеют малые ионные радиусы. Устойчивость же остальных галидов растет с повышением номера периода s-элемента, т. к. при достаточно большом радиусе галидов (начиная с Cl) решающим становится не длина связи, а большее стерическое соответствие (наблюдающееся при увеличении радиуса катиона) и рост ионности связей.

Однако, с другой стороны, увеличение ионности делает вещество неустойчивым гидролитически, т. е. повышает его растворимость в воде. Так, $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – малорастворимы, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – средне, а $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и гидроксиды щелочных металлов хорошо растворимы.

Кроме того, гидролитическая устойчивость соединений обычно выше, если они состоят из одинакового числа катионов и анионов, по-

этому галиды щелочных металлов менее растворимы, чем щелочноземельных металлов, а кислые соли щелочных металлов – менее растворимы, чем нормальные. В то время как для большинства других металлов – наоборот.

Упрочняет решетку вещества также близость размеров катиона и аниона, как, например, в случае малорастворимого LiF, а также более высокий их заряд (пример – крайне низкая растворимость $AlPO_4$).

Таблица

Энтальпии образования гидридов щелочноземельных металлов

Гидрид	ΔH_f^0 , кДж/моль
BeH ₂	+125
MgH ₂	-71
CaH ₂	-188
SrH ₂	-176
BaH ₂	-170

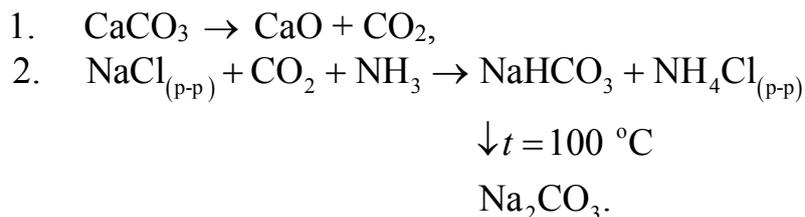
Отметим, что при расплавлении солей они сами становятся растворителями, причем с очень интересными свойствами – растворяют большинство металлов, атомизируя их или переводя в необычно низкие степени окисления (Ca^+ , A^+). Это используется в металлургии (в частности, при очистке металлов) и для проведения различных синтезов.

За счет склонности многих соединений *s*-элементов к образованию устойчивых соединений с водой, они в твердом виде являются гигроскопичными, как, например, гидроксиды щелочных металлов и растворимые соли щелочноземельных металлов, что используется для осушки газов (H_2 , CO_2 , O_2 , H_2S).

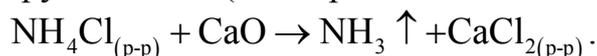
В качестве осушителя применяют, например, ангидрон $Mg(ClO_4)_2$ (он поглощает воды до 60 % своей массы). А также используют $CaCl_2$. (Во избежание гидролиза температура его обезвоживания при регенерации не должна превышать 260 °С.)

Различают кристаллизационную соду $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, питьевую $NaHCO_3$, кальцинированную Na_2CO_3 , т. е. получаемую прокаливанием (кальцинацией) кристаллизационной или питьевой соды, и каустическую (едкую) соду $NaOH$. (Ее раньше синтезировали действием на Na_2CO_3 гашеной извести, при этом едкость исходной соды повышалась – отсюда название.) Сода Na_2CO_3 широко используется на практике (при получении стекла, красок, целлюлозы, бумаги, текстиля, мыла (и других моющих средств), для очистки нефти и т. д. Производство соды – одно из крупнейших в химической промышленности.

Обычно ее синтезируют по методу Сольвэ, разработанному в конце XIX века. Его схема:

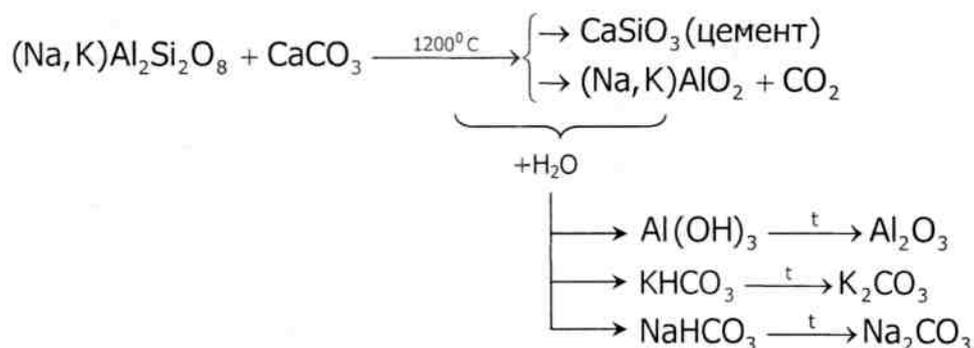


Затем утилизируют NH_4Cl (с возвращением NH_3 на вторую стадию):



Отходы этого производства – огромные количества растворов CaCl_2 (содержащих взвесь неизрасходованной, но трудноотделяемой извести), так называемые «белые моря». Они являются бедствием для окружающей среды, в частности, губят рыбу в реках.

Однако разработан и уже используется на некоторых заводах очень эффективный и практически безотходный метод получения соды из нефелинов по схеме:



При этом получается 14 ценных продуктов, в том числе поташ, который по методу Сольвэ производить неэффективно, т. к. KHCO_3 более растворим, чем NaHCO_3 . К тому же данный метод дешевле, поскольку основные исходные вещества (нефелин и известняк) – природные минералы.

Получение вяжущих веществ. Вяжущие вещества – это порошкообразные материалы, которые при смешении с водой дают пластичную массу, затвердевающую через некоторое время; к ним относятся цементы, гипсовые материалы, известь и др.

Цементы получают обжигом (при $1400 \dots 1600 \text{ }^\circ\text{C}$) смеси глины и известняка. При этом частично рвутся связи Si-O и Al-O и образуются простые по структуре, т. е. низкополимерные силикаты и алюминаты кальция. При смешении с водой в результате гидролиза получают $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и кислые соли кальция, которые за счет конденсации дают высокомолекулярные соединения, и материал твердеет.

Кроме того, вследствие превращения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в карбонат происходит упрочнение цемента под действием CO_2 воздуха. Упрочнение осуществляется также за счет перехода (со временем) аморфных фаз компонентов в кристаллические.

На практике используется магнезиальный цемент, который получают смешением прокаленного MgO с 30%-м раствором MgCl_2 . За счет полимеризации смесь постепенно превращается в белое твердое вещество, устойчивое к кислотам и щелочам. Если массу до затвердевания смешать с опилками, то образуется ксилолит (белый камень), который в отличие от обычного цемента не выветривается. Из него делают полы и столы в химических лабораториях.

Лабораторная работа **«Щелочноземельные металлы»**

Цель работы: изучить восстановительные свойства магния, кальция. Получить карбонаты, сульфаты щелочноземельных металлов, определить их растворимость в кислотах. Исследовать свойства малорастворимых солей магния. Отметить характерные окраски пламени летучих солей щелочноземельных металлов.

Приборы и реактивы. Растворы: хлороводородной кислоты 0,2 н, серной кислоты 0,2 н, гидроксида натрия 0,1 н, оксолата аммония 2 н, любой раствор соли магния 2 н, карбоната натрия, хлорида кальция 2 н, хлорида бария 2 н, гексацианоферрата калия, сульфата натрия, нитрата стронция 2 н, этилового спирта; хлорид аммония (крист.), магний (порошок), хлорид натрия (кристал.), штатив с пробирками, микрошпатель, горелка.

Опыт 1. Восстановительные свойства магния и кальция

В две пробирки налить по 2...3 мл дистиллированной воды и 2–3 капли раствора фенолфталеина. В одну пробирку поместить немного металлического магния, в другую – кальция. Наблюдать отношение этих металлов к воде на холоде и при нагревании. Отметить интенсивность окраски полученных растворов. Пояснить разную активность металлов, исходя из значений энергии их ионизации. Составить уравнения реакций кальция и магния с водой. В две пробирки поместите по 1–2 микрошпателя порошка магния и добавьте в каждую пробирку по 3–5 капель кислот: в первую – соляной, а во вторую – серной.

Что происходит с магнием? Какой газ выделяется? Какой ион магния образовался в растворе? Написать уравнения протекающих реакций.

Опыт 2. Получение гидроксида магния и исследование его свойств

В две пробирки внести по 3–5 капель раствора соли магния и такой же объем 0,1 н раствора гидроксида натрия. Отметить цвет и характер выпавшего осадка. В одну пробирку внести несколько капель раствора сильной кислоты, в другую – избыток раствора щелочи.

В обеих ли пробирках растворяется осадок? Каков химический характер гидроксида магния? Написать уравнения реакций.

Опыт 3. Малорастворимые соли щелочноземельных металлов

В пробирку с 4-мя каплями 2 н раствора соли магния добавьте такой же объем 2 н оксолата аммония и 1–2 капли этилового спирта. Отметить цвет и характер осадка. Прибавить к осадку в пробирке несколько капель раствора соляной кислоты.

Что наблюдаете? Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакций.

Этиловый спирт в реакции не участвует и добавляется для понижения растворимости оксолата магния. Ионы магния, кальция, стронция и бария образуют с раствором Na_2CO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ нерастворимые в воде карбонаты. В пробирку с 2–3 каплями раствора соли магния добавить по каплям раствор карбоната натрия до выпадения осадка. Отметить цвет осадка и выпадение двуокиси углерода. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакций образования основного карбоната магния, учитывая участие в реакции воды и принимая формулу соли $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$.

Опыт 4. Карбонаты щелочноземельных металлов и их растворимость

В две пробирки внести отдельно по 2–5 капель растворов хлорида кальция 2 н и хлорида бария 2 н. В каждую пробирку добавить несколько капель раствора карбоната натрия или калия. Отметить образование осадка и цвет. Исследовать растворимость полученных карбонатов в кислоте. Для этого добавить в каждую пробирку несколько капель раствора хлороводородной кислоты 2 н. Что наблюдаете?

Кислоту добавляйте по каплям, так как реакция идет очень энергично и содержимое пробирки может быть выброшено. Написать уравнения реакций получения карбонатов и их растворение в кислоте.

Опыт 5. Сульфаты щелочноземельных металлов

Взять в пробирках по 3–5 капель солей кальция – хлорида кальция 2 н и хлорида бария 2 н. К каждому раствору добавить по 5–6 капель раствора сульфата натрия. Наблюдать сравнительную скорость образования осадков соответствующих сульфатов. Написать уравнения реакций.

Опыт 6. Действие гексацианоферрата калия на соли кальция

Поместить в одну пробирку 2–3 капли раствора соли кальция, в другую – соли бария. В каждую пробирку внести по 2–3 кристаллика соли хлорида аммония. Встряхнуть пробирку для перемешивания раствора. К каждому из них добавить по 3–5 капель раствора гексацианоферрата калия $K_4[Fe(CN)_6]$. Растворы слегка нагрейте и дайте им постоять. Наблюдать выпадение осадков тройной соли $CaKNH_4[Fe(CN)_6]$.

Написать уравнение соответствующей реакции. Образуются ли осадки соли бария? Можно ли с помощью этой реакции обнаружить ион кальция в присутствии иона бария?

Опыт 7. Получение малорастворимых карбонатов магния и бария

В две пробирки внести по 4–5 капель растворов карбоната натрия и добавить по 4–5 капель растворов: в одну – соли бария, в другую – соли магния. Отметить выпадение осадков и их цвет. Написать уравнение реакции в ионной и молекулярной форме. К осадку карбоната бария добавить несколько капель 2 н уксусной кислоты. Наблюдать растворение осадка (отличие от сульфата). Какой газ выделяется? Написать соответствующие уравнения реакций.

Лабораторная работа «Определение жесткости воды»

Цель работы: определить временную и общую жесткость исследуемой воды.

Растворимые в воде соли кальция и магния обуславливают её жесткость. Различают жесткость временную (карбонатную) и постоянную (некарбонатную). Временная жесткость зависит от растворенных гидрокарбонатов кальция и магния $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$. Она устраняется простым кипячением воды, при этом растворимые гидрокарбонаты кальция и магния переходят в нерастворимые карбонаты:



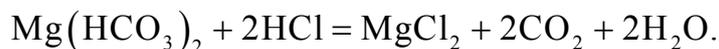
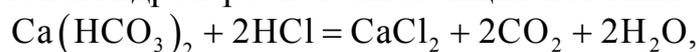
Временная жесткость может быть устранена и действием осадителей, например гидроксида кальция $Ca(OH)_2$, карбоната натрия Na_2CO_3 :



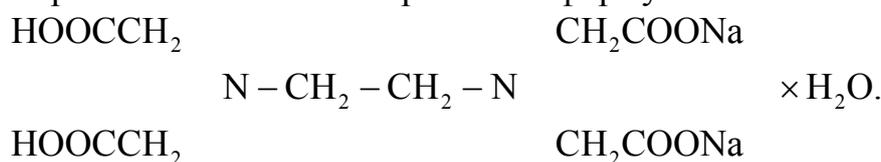
Постоянная жесткость обусловлена присутствием таких растворимых солей кальция и магния, как сульфаты, хлориды, нитраты и др. Они

при нагревании воды не разрушаются. Сумма карбонатной и некарбонатной жесткости дает общую жесткость. Жесткость воды выражается в миллиграмм-эквивалентах ионов кальция и магния на 1 л воды.

В основе определения временной жесткости лежит реакция между соляной кислотой и гидрокарбонатами кальция и магния.



Общую жесткость воды определяют трилонометрическим методом. Он основан на способности некоторых органических кислот образовывать комплексные соединения с ионами кальция и магния. Для этого используют двузамещенную натриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты – трилон Б. Её состав выражается формулой:



Индикатором служит какой-либо краситель, образующий окрашенное соединение с кальцием, например, эрихром черный.

Приборы и реактивы. Растворы: хлороводородной кислоты (0,1 н, титрованный), буферного раствора (20 г хлорида аммония растворить в дистиллированной воде, добавить 100 мл 25 % раствора аммиака и дистиллированной воды до метки в мерной колбе вместимостью 1 л ЭДТА (0,02 н и титрованный 3,7224 г ЭДТА растворить в мерной колбе вместимостью 1 л в дистиллированной воде, раствор довести до метки), Индикаторы: метиловый оранжевый, эрихром черный Т (0,2%-й раствор в спирте) или хромоген черный (ЕТ–ОС) 0,5 г препарата растворить в 10 мл буферного раствора и долить этилового спирта до 100 мл), вода для анализа. Бюретки вместимостью на 25 мл, пипетки вместимостью на 100 и 50 мл, конические колбы вместимостью на 250 мл, воронки для бюреток.

Опыт 1. Определение временной жесткости

Отобрать пипеткой в две конические колбы по 100 мл исследуемой воды. Внести в каждую по 2–3 капли метилового оранжевого (в щелочном и нейтральном растворе он имеет желтую окраску, а кислотом – оранжевую). Одна из колб – контрольная. Из бюретки по каплям прилить в одну колбу 0,1 н раствор соляной кислоты до тех пор, пока от одной капли кислоты окраска перейдет в оранжевую. Наблюдаемый цвет сравнить с окраской раствора в контрольной колбе. Титрование повторить. Взять средний расход кислоты и рассчитать временную жесткость воды по формуле

$$Ж_{вр} = \frac{N_{HCl} V_{HCl} 1000}{100} = N_{HCl} V_{HCl} 10 \text{ мг-экв/л},$$

где 100 мл – объем исследуемой воды.

Опыт 2. Определение общей жесткости воды

Отобрать пипеткой в коническую колбу 25 мл исследуемой воды. Разбавить дистиллированной водой до 100 мл, влить 5 мл буферного раствора ($NH_4OH + NH_4Cl$) для создания нужной среды и 4–6 капель раствора индикатора эрихрома черного. К полученному красному раствору прилить по каплям 0,1 н раствор трилона Б до появления синей окраски. Опыт повторить. Для расчета взять средний объем трилона Б, пошедшего на титрование. Вычислить общую жесткость воды по формуле

$$Ж_{общ} = \frac{N_{Tr} V_{Tr} 1000}{V_{boh}} \text{ мг-экв},$$

где N_{Tr} – нормальность раствора трилона Б; V_{Tr} – объем раствора трилона Б, мл.

Постоянную (некарбонатную) жесткость воды найти по разности между общей и временной (карбонатной) жесткостью:

$$Ж_{пост} = Ж_{общ} - Ж_{вр}.$$

По полученным данным охарактеризовать жесткость исследуемой воды.

13.2. Р-элементы IV группы Периодической системы химических элементов

ПОДРУППА УГЛЕРОДА

Нахождение в природе, получение (см. табл. ниже)

Элементы IV А группы, имеют электронную конфигурацию s^2p^2 .

В невозбужденном состоянии p -элементы IV группы за счет наличия двух неспаренных электронов образуют соединения в степени окисления (+2), а в возбужденном (sp^3 -состоянии) – в степени окисления (+4) и (–4).

Причем энергия перехода из s^2p^2 - в sp^3 -состояние от С к Si и от Ge к Sn за счет роста радиуса атома уменьшается, но увеличивается при переходе к Ge (эффект d -сжатия) и к Pb (эффект d - и f -сжатий) – вторичная периодичность. Однако переход Ge (II) → Ge (IV) осуществляется легче, чем Sn (II) → Sn (IV). Это видно, например, из сопоставления данных:





Таким образом, при окислении металлов до Me^{2+} более сильный восстановитель – олово, а до MeO_2 – германий.

Германий является рассеянным элементом, сопутствует силикатам, сульфидам (в форме GeS_2) и некоторым сортам угля, поэтому извлекают его (в виде GeO_2) из отходов производств, перерабатывающих сырье.

Восстанавливают кремний и его аналоги из оксидов иногда водородом (Ge), но чаще углеродом. При этом образуются продукты невысокой технической чистоты, например, в техническом кремнии примеси составляют 2...5 %.

Таблица

Углерод в природе

Форма нахождения	Запасы, млрд т
Растительный и животный мир	700
Нефть	5400
Торф	1200
Бурый уголь	2100
Каменный уголь	3200
Антрацит	500
Карбонаты	57600

Особо чистый Si получают электролизом раствора SiCl_4 в органическом растворителе, а также разложением SiH_4 или SiI_4 с последующей очисткой методом зонной плавки. Кремний особой чистоты используется как полупроводник ($E^0 = 1,12$ эВ), в частности, для изготовления солнечных батарей.

Простые вещества

Структура и физические свойства простых веществ углерода. Углерод – единственный (кроме водорода) элемент, у которого число валентных электронов совпадает с числом валентных орбиталей. Энергия связи C–C (374 кДж/моль), вследствие отсутствия неспаренных электронных пар, больше, чем в случае элементов, расположенных в периоде правее углерода. А также выше, чем у элементов, находящихся в периодической таблице левее углерода, и поэтому имеющих меньший заряд ядра, больший радиус и, к тому же, электронодефицитность валентного слоя атома. Кроме того, у углерода, в отличие от азота, за счет большего атомного радиуса энергия *p*-перекрывания (253 кДж/моль) меньше, чем *s*-связи.

Указанные факторы, а также отсутствие у атома углерода преимущественной склонности к отдаче или к присоединению электронов, обеспечивают возможность образования особенно устойчивых гомоядерных соединений с ковалентной связью и 4-кратной координацией атомов углерода. Это алканы, их производные и простое вещество – алмаз – самый твердый материал из известных (что отражено в его названии, означающем по-арабски – твердейший). Благодаря особой твердости алмазы (их твердость по шкале Мооса, как максимальная, принята за 10), очень эффективно используются в промышленности.

Однако алмаз, содержащий лишь ординарные связи при sp^3 -гибридизации орбиталей С, термодинамически менее устойчив, чем графит и карбин, имеющие кратные связи при sp^2 - и sp -гибридизации орбиталей С соответственно. Причем из них более устойчив (минимальная теплота сгорания) карбин, обладающий цепочечной структурой, в которой каждый атом С образует 2 σ -связи и 2 π -перекрывания.

Карбин вначале был получен искусственно (в 1968 г нашими учеными) – окислительной конденсацией ацетилена, а позже он был обнаружен и в природе. В компактной форме карбин белого цвета, а в виде порошка – черный; является полупроводником ($E^0 = 1$ эВ), в то время как алмаз – диэлектрик ($E^0 = 5,7$ эВ).

Графит, обладающий слоистой структурой (при sp^2 -гибридизации), проводит ток лишь в направлении слоев, но не перпендикулярно к ним (анизотропия свойства).

Делокализация электронов атома углерода определяет серый цвет и металлический блеск графита. Благодаря слоистой структуре, графит используется как антифрикционный материал (в подшипниках) и как пишущий – для изготовления карандашей.

Другие формы простых веществ углерода (кокс, уголь, сажа и т. п.) являются аморфными разновидностями графита. То есть имеют неупорядоченно-слоистую структуру, поэтому анизотропией свойств не обладают и, например, угольные стержни, как токопроводящие по всем направлениям, используются в качестве электродов.

Отметим, что и такие сравнительно недавно открытые модификации С, как трубчатый углерод или фуллерены (состоящие из сферических молекул C_{60} , C_{70}) и т. п., – все построены из 6-членных циклов (как и слои графита), а также 5-членных, но тоже с sp^2 -гибридизацией орбиталей атомов.

Структура графита (в силу кинетических особенностей ее формирования) оказывается наиболее предпочтительной при образовании простого вещества С в ходе большинства химических процессов. А для перевода графита в алмаз нужны сильный нагрев и сверхвысокое давление

(чтобы сблизить слои графита для перехода sp^2 -гибридизации в sp^3) или другие особые условия.

В настоящее время объем производства искусственных алмазов сопоставим с добычей естественных, но природные ювелирные образцы (т. е. достаточно крупные и чистые, чтобы их использовать в качестве украшений) гораздо дешевле.

Структура и физические свойства простых веществ аналогов углерода. Графитоподобная модификация Si неустойчива, а для других атомов подгруппы углерода не получена.

Алмазоподобная структура характерна для кремния и германия, а для олова устойчива лишь ниже 13,2 °С. Это α -модификация («серое олово», обладающее полупроводниковыми свойствами), которая при нагревании переходит в металлическую β -модификацию – «белое олово» с октаэдрической координацией атомов.

Свинец при любых условиях ниже температуры плавления имеет металлическую кристаллическую решетку (к. ч. = 12). Из него (как тяжелого металла с плотной решеткой) делают щиты от жесткого излучения. Однако, несмотря на максимально плотную упаковку решетки свинца, вследствие эффекта f-сжатия проводимость его заметно ниже ($\lambda = 5$), чем у Sn ($\lambda = 8$).

Олово, кроме того, что является (по выражению Ферсмана) «металлом консервной банки», используется (как и свинец) для приготовления сплавов: золотоподобной бронзы (Sn с Cu), мягких припоев (Sn с Pb, Bi, Cd), а также твердого типографского сплава, в котором 15 % Sn, 60 % Pb и сурьма. Хотя само олово мягкое настолько, что прокатывается в фольгу, а свинец легко режется ножом, но при сплавлении этих металлов твердость (сопротивление материала сдвигу под давлением) повышается, т. к. различие в размерах атомов препятствует образованию плоскостей скольжения.

Химические свойства. Окислительная способность простых веществ р-элементов IV группы слабо выражена даже у графита, но активные металлы восстанавливают даже свинец (с образованием, например, Mg_2Pb , Na_4Pb_7). С водородом реагирует лишь графит, и то в жестких условиях: в частности, реакция образования метана идет при высокой температуре и в присутствии катализатора (Ni).

Восстановительные свойства более характерны для простых веществ данной группы и усиливаются к Pb. Так, графит окисляется на воздухе при $t > 700$ °С, кремний – выше 600 °С, олово – при 232 °С, а свинец при обычных условиях покрывается оксидной пленкой PbO (в случае остальных продуктом является $ЭO_2$).

Окисление серой и хлором идет при нагревании, фтором при комнатной температуре (кроме олова), до степени окисления (+4), лишь свинец – до (+2).

С водой простые вещества р-элементов IV группы при обычных условиях не взаимодействуют, но реагируют (кроме графита и свинца) со щелочью (для окисления Ge добавляют также H_2O_2) с образованием солей: Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$ и $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_6]$.

Отношение к кислотам отличается в данной группе значительным разнообразием. Так, графит и германий растворяются лишь в кислотах-окислителях (переходя соответственно в CO_2 и в малорастворимый $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). На более инертный кремний не действует даже конц. HNO_3 , а лишь смесь ее с HF (за счет выделения газа SiF_4).

Взаимодействие с кислотами Sn и Pb определяется их положением в ряду напряжений (левее водорода), но в случае Pb процессы осложняются формированием пленки малорастворимых продуктов. Причем во всех случаях свинец окисляется до степени окисления (+2), а олово (+2) образуется только при действии разбавленных кислот, а также конц. HCl , действие же кислот-окислителей дает осадок состава: $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Химические свойства вещества зависят от его модификации, однако у графита и алмаза различны не только активность (например, алмаз окисляется кислородом воздуха при температуре на 200°C выше, чем графит), но и способность образовывать те или иные соединения. Так, при действии избытка реагентов: F_2 , щелочных металлов или кислородосодержащего окислителя, – и графит, и алмаз образуют одинаковые продукты (CF_4 , Me_4C и CO_2 соответственно). Однако при недостатке указанных веществ лишь графит способен образовывать промежуточные соединения (в которых сохраняются его слои).

Например, монофторид CF (белого цвета) получается при недостатке F_2 за счет перехода π -связей графита в σ -связи $\text{C}-\text{F}$ с возникновением sp^3 -гибридизации орбиталей углерода. При этом теряется проводимость, слои «гофрируются», но антифрикционные свойства сохраняются.

Однако они исчезают при переходе графита под действием недостатка щелочных металлов (например, калия) в графитиды MeC_n (где $n > 4$), т. к. в них слои (макроанионы) прочно связаны между собой ионами Me^+ .

Графитиды проводят ток лучше, чем графит и выглядят как бронза они очень активны: на воздухе самовоспламеняются, а при действии воды взрываются (продукты MeOH , H_2 и графит). На базе их созданы катализаторы превращения графита в алмаз.

При неполном окислении графита кислородосодержащими веществами в его слоях образуются группы: $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{OH}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и др., –

т. е. получают оксиды и гидроксиды графита (например, состава: $C_{11}O_4$).

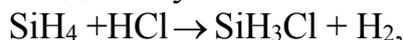
Фуллерены, которые можно считать (если учитывать тип гибридизации орбиталей углерода) своеобразной модификацией графита, тоже способны образовывать соединения без разрушения их молекул: $C_{60}P_6$, $C_{60}P_{60}$, $C_{60}H_{60}$, M_6C_{60} и т. п.

Соединения с водородом

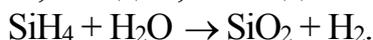
Метан получается при разложении органических веществ без доступа воздуха, поэтому он является составной частью (60–90 %) природных газов (рудничных, болотных и др.), а также коксового.

Неполярность и слабая поляризуемость молекул метана является причиной малой растворимости его в воде, а также низких температуры плавления и температуры кипения.

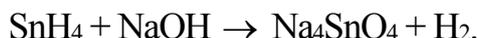
При обычных условиях метан инертен (вследствие координационной насыщенности С) и потому не реагирует ни с кислотами, ни со щелочами. А силан вследствие меньшей прочности связи Si–H и отрицательной поляризации водорода взаимодействует с HCl:



а также, в отличие от GeH_4 , с водой, но медленно:



Быстрее гидролиз идет в присутствии щелочи (даже следов), в то же время станнан реагирует лишь с концентрированным ее раствором или при сплавлении:



Водородные соединения с гомоцепями состава $Э_nH_{2n+2}$, где $n > 1$, особенно устойчивы для углерода, поэтому n может принимать очень большие значения! Для остальных гораздо менее стойки. Как следствие, для кремния $n < 6$, для германия $n < 4$, а для олова известен лишь дистаннан. Причем полисоединения более реакционноспособны, чем мономеры. Так, дисилан воспламеняется при комнатной температуре, а силан – при 140 °С.

С O_2 все гидриды данной группы реагируют с большим экзоэффектом (CH_4 – калорийное топливо) и образуют с ним взрывоопасные смеси (этим объясняются взрывы в шахтах, где накапливаются природные газы).

Соединения с металлами

В соединениях p -элементов IV группы с металлами (в соответствии с значением разности электроотрицательности компонентов) тип связи может меняться от ионно-ковалентного (в карбидах активных Me, которые относятся к соленидам, что значит солеподобные, и ведут себя как

диэлектрики) до металлического (в пьюмбидах, являющихся проводниками и относящихся к интерметаллидам). А силициды и германиды (с промежуточным типом связи) являются металлидами (т. е. металлоподобными) и обладают полупроводниковыми свойствами. К металлидам относят также карбиды *d*-элементов.

Состав соленидов обычно стехиометричен (Al_4C_3 , Be_2C) и они легко гидролизуются (с образованием метана и соответствующего гидроксида). Напротив, металлиды чаще имеют переменный состав, причем химически они более устойчивы, и тем устойчивее, чем меньше содержание в них металла. Так, Mn_3C подвергается гидролизу (продукты: $Mn(OH)_2$, CH_4 и H_2), а W_2C и TiC – нет.

Другой пример: Mo_3Si растворяется в HF и в «царской водке», а $MoSi_2$ лишь в смеси HF и HNO_3 , а также в щелочах. К тому же, дисилицид молибдена выдерживает нагрев в агрессивной среде до $1700\text{ }^\circ C$, поэтому из него делают нагреватели электропечей.

Металлиды, как правило, более тугоплавки, чем исходные вещества. Например, температура плавления Ti_5Si_3 равна $2120\text{ }^\circ C$, в то время как у Ti и Si – 1670 и $1420\text{ }^\circ C$, соответственно. А сплав 20% HfC с 80% TaC плавится при рекордно высокой температуре ($4400\text{ }^\circ C$).

Из карбидов практическое значение имеет B_4C (который настолько тверд, что его порошком шлифуют алмазы) и SiC (карборунд), имеющий алмазоподобную структуру.

Карборунд получают из смеси песка и кокса при $220\text{ }^\circ C$. По твердости ($\sim 9,8$) он немного уступает алмазу, но превосходит его по термостойкости, поэтому используется как абразивный (от латинского слова, означающего «сдираю») и огнеупорный материал, а также в качестве полупроводника.

Кислородосодержащие соединения

Состав, структура и физические свойства оксидов. Для всех *p*-элементов IV группы получены оксиды в степени окисления (+2) и (+4). Для свинца, кроме оксидов состава PbO (желт. цвета) и PbO_2 (коричн.), существуют соединения Pb_2O_3 (оранж. цвета) и Pb_3O_4 – сурик (красн.).

Несмотря на то, что молекулы CO_2 неполярны, а CO – полярны ($\mu = 0,12\text{ D}$), из-за меньшей атомности CO кипит гораздо ниже ($-191\text{ }^\circ C$), чем возгоняется CO_2 ($-78\text{ }^\circ C$). И растворяется в воде хуже (в 1 V H_2O – 1 V CO_2 (при $150\text{ }^\circ C$ и 1 атм) и всего лишь $0,03\text{ V CO}$). CO , в отличие от CO_2 , химически с H_2O при обычных условиях не реагирует.

В отличие от газообразных оксидов углерода, оксиды кремния и его аналогов – твердые (причем тугоплавкие) вещества, малорастворимые в

воде, что объясняется их полимерным строением. Так, соединения состава ЭО имеют слоистую решетку, а ЭО₂ – координационную, и к тому же, с прочными ковалентными связями, устойчивыми к гетеролитическому разрыву (при действии воды).

Координационная структура SiO₂ построена из тетраэдров (SiO₄), расположенных упорядоченно (кварц) или неупорядоченно (кварцевое стекло). А под давлением ~120000 атм и $t = 1300$ °С кварц переходит в стишовит, в котором координационное число (Si) = 6. Для аналогов кремния характерна лишь 6-кратная координация в решетке. Только для германия получены высокотемпературные модификации, подобные кварцу и кварцевому стеклу, но при обычных условиях они термодинамически неустойчивы.

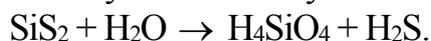
Синтез оксидов. Получить оксиды состава ЭО₂ можно из исходных простых веществ. Исключение составляет свинец, который при этом образует оксид PbO (или Pb₃O₄ в зависимости от температуры). А PbO₂ можно синтезировать действием на соединения свинца (II) очень сильных окислителей: Na₂FeO₄, Co (III) и т. п., имеющих $E^0 > 1,8$ В.

При недостатке кислорода и углерод окисляется до (+2), т. е. получается СО, поэтому во время работы двигателя на С-содержащем топливе в закрытом помещении или при неправильной эксплуатации печей, люди часто «угорают».

Образуется СО и при взаимодействии СО₂ с раскаленным углем. Синтезируют его также дегидратацией муравьиной кислоты. Низшие оксиды германия и олова тоже можно получить обезвоживанием соответствующих гидроксидов, а SiO – прокаливанием SiO₂ при $t > 1200$ °С.

Получение гидроксидов. Синтез гидроксидов действием воды на оксиды возможен лишь в случае СО (при высоком давлении и низкой температуре) и СО₂ (при обычных условиях, но в водном растворе лишь часть СО₂ присутствует в виде H₂CO₃).

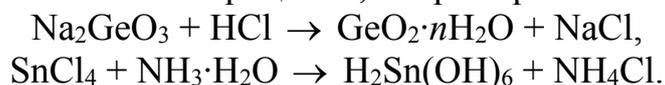
Ортокремниевую кислоту можно получить гидролизом:



Свежесинтезированная кислота растворима в воде, но затем происходит внутримолекулярная дегидратация с образованием H₂SiO₃. Но поскольку к. ч.(Si) в этой молекуле равно 3 (т. е. меньше 4, характерного для атома кремния), то далее идут процессы оляции и оксоляции. При этом происходит полимеризация благодаря формированию связей Si–O–Si, стабилизированных $\pi(p-d)$ -перекрыванием; частицы твердой фазы укрупняются и в итоге имеем коллоидный раствор (золь). Золь застудневает в гель или выпадает в виде объемного осадка неопределенного состава: SiO₂· n H₂O (где $n \approx 300$).

После его высушивания при обычных условиях получается силикагель (примерного состава: $\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), а при $t > 150^\circ\text{C}$ – ксерогель, т. е. сухой гель (SiO_2). Причем, по мере обезвоживания продукта его реакционная способность снижается.

Для получения остальных гидроксидов элементов данной группы тоже используют обменные процессы, например:



В последней реакции образуется осадок т. н. α -оловянной кислоты, которая сравнительно легко растворится в кислотах и щелочах. При стоянии она за счет процессов оляции и оксоляции переходит в β -оловянную кислоту $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которая, как и SnO_2 , не реагирует ни с HCl , ни с NaOH . Переводят их в раствор лишь длительным кипячением с H_2SO_4 (конц.) или после сплавления со щелочью.

Снижение активности малорастворимых гидроксидов: $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и т. п., – по мере перехода все большего числа гидроксомостиков в оксо- объясняется следующим. При формировании гидроксомостика связь O с «чужим» атомом Me , образующаяся по донорно-акцепторному механизму, менее прочна, чем связь со «своим» Me , сформированная (как и с атомом H) по обменному типу. Из-за последующего выравнивания связей в гидроксомостике ослабляется связь O со «своим» Me . А в оксомостике обе связи $\text{Me} - \text{O}$ образованы по обменному механизму и, к тому же, они упрочняются $\pi(p-d)$ -перекрыванием (за счет неподеленных электронных пар кислорода).

Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов. Все гидроксиды элементов в степени окисления (+4), и тем более в степени окисления (+2), – слабые кислоты, причем x кислотность от C к Pb снижается настолько, что $\text{Pb}(\text{OH})_2$ диссоциирует преимущественно по основному типу (хотя при действии щелочи растворяется с образованием $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$). В то же время, соединения углерода, являясь кислотными, реагируют лишь со щелочами.

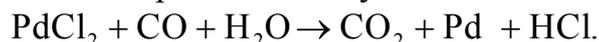
Подчеркнем, что в соответствии с теорией Льюиса CO (в отличие от CO_2) за счет неподеленных электронных пар атома углерода проявляет свойства основания по отношению к ряду d -металлов, образуя с ними карбонильные комплексы.

Поведение диоксидов аналогов C определяется не только кислотно-основными свойствами, но и особенностями их структуры, а также характером продуктов взаимодействия с другими веществами. Так, диоксид кремния (со структурой кварца), является преимущественно кислотным (при сплавлении с CaO дает CaSiO_3). Однако реагирует и с кислотой, но только с плавиковой за счет образования летучего тетрафторида кремния. Но даже концентрированная HF не действует на стишовит.

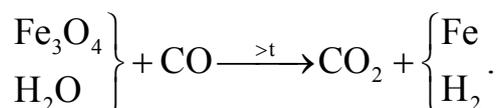
Диоксид GeO_2 со структурой кварца менее инертен, чем SiO_2 : взаимодействует с растворами щелочей (но при нагревании), а также с конц. HCl с образованием GeCl_4 . Однако модификация GeO_2 , подобная стишовиту, нерастворима в кислотах, в отличие от более основного SnO_2 , имеющего ту же структуру.

Но если диоксид олова реагирует с кислотой и щелочью в очень жестких условиях (см. выше), то менее инертный и более основной PbO_2 легко растворяется в концентрированных хлороводородной и серной кислотах без нагревания. Кроме того, проявляя кислотные свойства диоксид свинца реагирует (тоже без нагрева) со щелочью (продукт $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$).

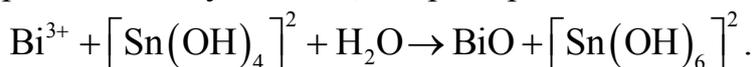
Окислительно-восстановительные свойства. Прочность связи в молекуле CO (1069 кДж/моль) из-за ее полярности выше, чем в изоэлектронной частице N_2 (940 кДж/моль). Однако благодаря именно этой полярности химическая активность CO выше, чем N_2 . Так, при сравнительно небольшом нагревании CO окисляется кислородом до CO_2 ($\Delta H = -284$ кДж/моль), хлором до фосгена, а соединения благородных металлов восстанавливает при обычных условиях:



Но для реакции с более устойчивыми веществами необходима высокая температура:

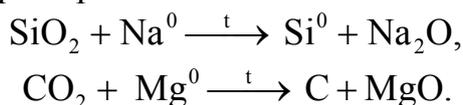


Соединения Ge (II) и Sn (II) как восстановители сильнее, чем CO . Используя, в частности, соединения олова (II), получают даже благородные Me при обычных условиях, например:



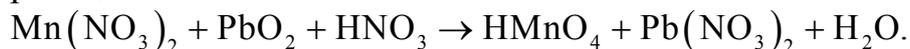
Особенно легко отдает электроны германий (II). Однако при переходе от Ge (II) к Sn (II) и тем более к Pb (II) восстановительная способность ослабевает.

Окислительные свойства оксидов элементов IV группы в степени окисления (+2) и (+4) проявляются слабо (исключение – соединения Pb (IV)). Реагируют лишь с сильными восстановителями: H_2 , C , или активными металлами, например:

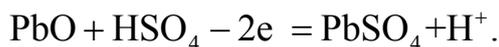
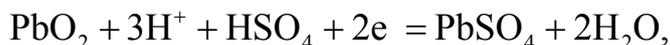


Напротив сурик, содержащий Pb (IV), очень активен, его вводят в состав спичек для окисления серы (в головке) и фосфора (в намазке).

А диоксид свинца настолько сильный окислитель, что оказывается возможной реакция:



А также работа свинцового аккумулятора (в нем катодом служит пластина с оксидом Pb (IV), а анодом – пластина с губчатым свинцом). В ходе работы этого аккумулятора идут процессы:



При этом массовая доля серной кислоты в электролите снижается (от 40 до 30 %). При зарядке аккумулятора (от внешнего источника тока) осуществляются обратные полуреакции, и состав электролита тоже восстанавливается.

Важно заметить, что загрязнение окружающей среды за счет выброшенных отработавших свинцовых аккумуляторов, равно как и других изделий из свинца, – это экологическая нечистоплотность, отравление будущего, т. к. Рb по токсичности немногим уступает ртути и тоже обладает способностью накапливаться в организме.

Углекислый газ. Углекислый газ получают в промышленности термическим разложением известняка. При этом одновременно образуется очень ценный продукт – негашеная известь (второе место по использованию в производственной химии после серной кислоты).

Достаточно широко применяют и CO₂: при синтезе соды, в качестве инертной среды, для организации безопасных взрывов и тушения пожаров, в производстве газированных напитков; при хранении овощей и как газовое удобрение для теплиц. А в виде «сухого» льда для охлаждения продуктов, для рассеивания тумана и т. д.

В последнее время внимание исследователей привлекает использование CO₂, находящегося в сверхкритическом состоянии, для проведения очень эффективной экстракции (в частности, при извлечении кофе из неразмолотых кофейных зерен). И для осуществления других процессов с участием CO₂ (в указанном состоянии) с тем, чтобы они протекали быстро, с минимальными затратами и без отходов. Например, для проведения безотходного каталитического гидрирования CO₂ с образованием HCOOH.

Однако, с другой стороны, CO₂ создает проблемы, ибо, как считает ряд ученых, за счет слишком интенсивного сжигания С-содержащего топлива в последние десятилетия концентрация CO₂ в атмосфере повышается, что приводит к «парниковому» эффекту. Его последствиями могут быть не только утрата части суши и учащение стихийных бедствий, но даже изменение суточного вращения Земли.

Поэтому перед учеными стоит задача связывания CO_2 , причем желательнее в ценные органические вещества подобно тому, как это делают растения. (В частности, идут работы над созданием катализаторов, аналогичных хлорофиллу).

Силикатное стекло. В общем случае стеклом называют материал, получающийся при остывании расплава в виде аморфного, обычно прозрачного тела, которое не имеет определенной температуры плавления, а характеризуется температурным интервалом постепенного перехода твердого состояния в жидкое (и наоборот). Силикатное стекло представляет собой твердый неметаллический раствор, основой которого является SiO_2 .

Чистый диоксид кремния, т. е. кварцевое стекло, пропускает УФ-лучи, поэтому используется в кварцевых лампах. Из него делают также прочную и термостойкую посуду. Однако оно слишком тугоплавко ($>1500\text{ }^\circ\text{C}$). Напротив, простое стекло (его примерный состав: $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$), полученное сплавлением песка, соды Na_2CO_3 и известняка, размягчается уже при $300\text{ }^\circ\text{C}$, но оно хрупко.

Чтобы повысить его механическую, а также термическую и химическую стойкость, заменяют соду на поташ (K_2CO_3) и добавляют V_2O_5 и Al_2O_3 . Так делают стекло пирекс – идет на изготовление химической посуды.

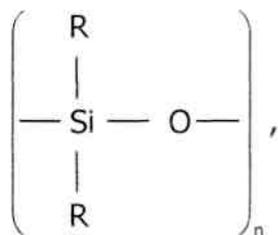
Для обесцвечивания стекла, т. е. окисления примеси FeS , которая придает ему некрасивый зеленый (бутылочный) цвет, в расплав добавляют MnO_2 (которое поэтому называют «стекольным мылом»). Отметим, что именно наличие Fe в стекле делает его непрозрачным для УФ-лучей.

Введение оксидов Ni , Co , или Cr в расплав стекла окрашивает его соответственно в красный, синий или изумрудно-зеленый цвет, а добавки PbO или GeO_2 увеличивают коэффициент преломления стекла – так получают хрусталь. Примесь Au или Se делает стекло рубиновым.

Управляемой кристаллизацией расплава синтезируют стекло ситалл, по прочности приближающееся к чугуну, которое используют как сравнительно дешевый заменитель металлов, керамики, бетона, дерева в промышленности, строительстве и быту.

Сплавлением песка с содой (или поташом) получают растворимые стекла Me_2SiO_3 . Они представляют собой смесь силикатов Na (или K) разной степени полимеризации. Их концентрированные растворы (жидкое стекло) применяют в качестве силикатного клея; для смазывания спилов деревьев после обрезки, для пропитки тканей, древесины и др. (с целью повышения их прочности и огнестойкости).

На основе оксида кремния синтезированы также силиконы (т. е. полиорганосилоксаны) – полимеры состава:

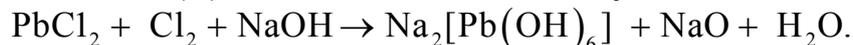


где К – органический радикал. Они теплостойки до 600 °С и в зависимости от типа К могут быть смолами, каучуками или маслами. Силиконовые материалы, как легко дезактивируемые, применяются при проведении ремонтных работ в радиоактивной зоне. (В частности, использовались после аварии на Чернобыльской АЭС).

Галиды

Устойчивость. Стабильность галидов *p*-элементов IV группы от фторидов к иодидам закономерно снижается (например, CBr₄, тем более SiI₄ – эндотермичны, в отличие от CCl₄). А изменение их активности при переходе от углерода к свинцу определяется, в основном, устойчивостью элемента в той или иной степени окисления.

Так, в степени окисления (+4) наиболее стойки галиды углерода и кремния (даже SiI₄ является экзосоединением, а для свинца устойчив лишь PbF₄). И наоборот, если С и Si практически не образуют галидов в степени окисления (+2) (нестойкий SiCl₂ получен в тлеющем разряде), то в случае свинца (II) даже иодид (химическое золото) устойчив. А окислить галиды свинца (II) можно лишь в жестких условиях:



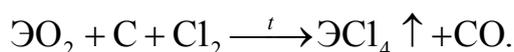
В то же время GeCl₂ очень сильный восстановитель – легко реагирует с кислородом воздуха. А хлорид олова (II) занимает промежуточное положение (медленно окисляется на воздухе), поэтому широко используется на практике в качестве восстановителя. Чтобы предотвратить окисление Sn (II) при хранении, в раствор его хлорида помещают SnO, а для подавления гидролиза подкисляют, добавляя HCl.

Структура. В устойчивых галидах состава ЭГ₂ имеет место *sp*³-гибридизация орбиталей элемента, а тетраэдрическая координация достигается обобществлением атомов галогенов, т. е. полимеризацией. Поэтому данные галиды при обычных условиях – твердые вещества (*T*_{пл} = 200...400 °С).

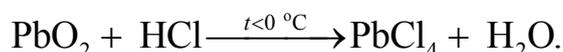
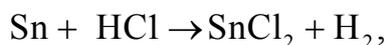
Для большинства галидов ЭГ₄ характерна молекулярная кристаллическая решетка и температуры их фазовых переходов значительно ниже, поэтому при обычных условиях они газы (СР₄) или жидкости и используются в качестве растворителей.

Все иодиды, а также CBr_4 – твердые вещества, температура плавления от 90 до 170 °С. В то же время фториды олова (IV) и свинца (IV) достаточно тугоплавки ($T_{\text{пл}}$ 200 и 600 °С, соответственно), имеют слоистую решетку

Получение. Получить галиды в устойчивых степенях окисления можно из исходных простых веществ, но в промышленности для синтеза SiCl_4 и SnCl_4 используют хлорную металлургию. Ее суть: через раскаленную смесь оксида элемента с углем (необходимым для связывания кислорода) пропускают Cl_2 – при этом галиды, как летучие вещества, отгоняются:



Неустойчивые соединения получают косвенно, например:



Гидролиз. Степень гидролиза галидов, как и других аналогичных соединений, уменьшается с понижением степени окисления элемента. Например, SnCl_4 гидролизуется даже в кислой среде с образованием осадка $\text{Sn}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а SnCl_2 – в неподкисленных разбавленных растворах до основной соли: $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$.

Снижается степень гидролиза и с повышением основности галида. Так, если GeO_2 переходит в оксид даже в концентрированных растворах (в отличие от SnCl_2), то PbCl_2 с водой вообще не взаимодействует.

Напротив, галиды Si и C гидролизуются нацело. Исключение составляют кинетически устойчивые CP_4 и CCl_4 . Они не реагируют также с кислотами, щелочами и O_2 воздуха при нагревании. Благодаря этому CCl_4 применяется как невзрывоопасный растворитель. А смешанные галиды углерода состава $\text{CCl}_n\text{F}_{4-n}$ (фреоны), которые в обычных условиях пассивнее CO_2 , используются в качестве хладагентов в холодильных установках.

Комплексные соединения. Для элементов в степенях окисления (+2) комплексные соединения не очень устойчивы и получены только начиная с германия (но лишь в концентрированных растворах), например: $\text{H}[\text{GeCl}_3]$ (водой разрушается).

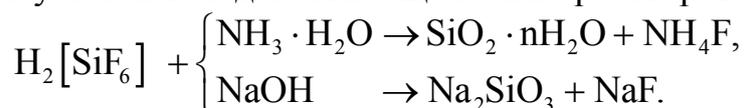
Для олова и свинца синтезированы комплексные соединения состава: $\text{H}_2[\text{ЭГ}_4]$, причем для олова (II) их устойчивость от фторидных комплексных соединений к иодидным падает, а для свинца (II) наоборот растет.

С повышением степени окисления элемента, как обычно, увеличивается склонность его к комплексообразованию. Поэтому комплексные

соединения для Sn (IV) и Pb (IV) общей формулой $M_2[ЭГ_6]$ устойчивее, чем соответствующие КС для Э (II). Особенно стабильны хлоридные комплексы олова; например, $(NH_4)_2[SnCl_6]$ не разлагается даже при кипячении.

Германий (IV) образует комплексные соединения с F и Cl, а кремний (IV) – только с F. Причем прочность связи Si–F столь высока, что при гидролизе SiF_4 кроме кремниевой, образуется и гексафторокремниевая кислота: $H_2[SiF_6]$. Последняя (в отличие от фтороводородной) является сильной кислотой ($K_d = 4,2$) и не реагирует со стеклом.

Однако неустойчива к действию щелочных растворов:



На практике применяют соли данной кислоты, в частности, Na_2SiF_6 – для фторирования воды, в качестве инсектицида, в производстве эмали и др.

Хорошо растворимые фторосиликаты (например, магния и цинка) используются в качестве флюатов, т. е. веществ, которыми покрывают изделия из цемента (памятники, статуи и т. п.), защищая их от разрушающего действия атмосферы.

Защитное действие состоит в том, что данные соли гидролизуются и взаимодействуют с CaO на поверхности цемента. При этом образуются мелкодисперсные осадки CaF_2 и H_4SiO_4 , которые закупоривают поры цемента, и таким образом формируется плотная пленка, непроницаемая для влаги и других веществ.

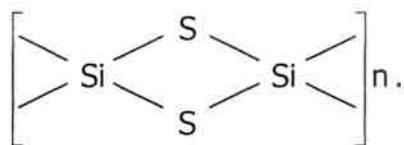
Сульфиды

Сульфиды Э в степени окисления (+2) синтезированы для всех р-элементов IV группы, исключая Si, но более стойки в степени окисления (+4), кроме соединений свинца. Устойчивые сульфиды синтезируют из исходных простых веществ в отсутствие O_2 : нагреванием в парах серы получают GeS , SnS и CS_2 , а при сплавлении с серой – GeS_2 и SnS_2 .

Причем, если сплавливать Sn и S в присутствии NH_4Cl , то образуется SnS_2 с плотной решеткой – «сусальное золото», нерастворимое в HNO_3 . В то же время SnS_2 , осажденный сероводородом из водного раствора $H_2[SnCl_6]$, обладает аморфной (гораздо менее прочной) структурой, поэтому реагирует даже с HCl (но с концентрированной).

Дисульфид углерода (сероуглерод), в отличие от остальных сульфидов IV группы, имеет молекулярную решетку, поэтому при обычных условиях является жидкостью ($T_{кип} = 116^\circ C$). Это позволяет использовать его в качестве растворителя (дешевого, но ядовитого и взрывоопасного вследствие его эндотермичности: $\Delta H_f^0 = 63$ кДж/моль).

Остальные сульфиды IV группы – твердые вещества, как и оксиды. Однако сульфид кремния (шелковистое неорганическое волокно), в отличие от оксида, имеет не координационную решетку, а цепочечную:



Ибо для серы характерно образование двойных мостиков, а не обычных. Последнее свойственно кислороду, имеющему меньший атомарный радиус, поэтому при образовании мостика из двух O было бы сильным отталкивание центральных атомов (например, Si) друг от друга.

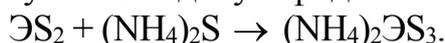
Вследствие волокнистой (а значит, не очень прочной по сравнению с координационной) структуры SiS₂ гидролизуеться необратимо. В случае Ge, склонного к более высокой координации, гидролиз сульфида обратим, а сульфиды олова и свинца (II) не гидролизуются.

Отметим, что все сульфиды реагируют с азотной кислотой за счет окисления S. Кроме того, сульфиды элементов в степени окисления (+4), являясь кислотными, растворяются в щелочах и в основных сульфидах с образованием оксо- и тиосолей: Na₂ЭO₃ и Na₂ЭС₃.

Более основные GeS и SnS взаимодействуют с концентрированной HCl, а также за счет проявления ими восстановительных свойств (в отличие от PbS) с основными персульфидами, при действии которых вначале идет окисление Э (II) до Э (IV):



а затем растворение полученного дисульфида:



Тиосоли (как и аналогичные соединения мышьяка (III) и сурьмы (III)) легко разрушаются при подкислении (с образованием H₂S и ЭS₂).

Производные тиоугольной кислоты, в частности, ее диамидотиоангидрид (тиомочевина или тиокарбамид): CS(NH₂)₂, используются в органическом синтезе, как и дихлорангидрид (фосген): COCl₂ и диамидоангидрид угольной кислоты (мочевина): CO(NH₂)₂.

Азотсодержащие соединения p-элементов IV группы

Нитриды косвенно получены для всех p-элементов IV группы, кроме свинца, но практическое значение имеет лишь нитрид кремния Si₃N₄, он используется в создании коррозионно-стойких и тугоплавких сплавов. Синтезируют его из исходных простых веществ при 1000 °С.

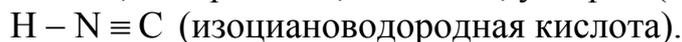
Из углерода и азота при электрическом разряде образуется дициан (CN)₂ (очень токсичный газ), а в присутствии H₂ – цианид водорода HCN

(жидкость при обычных условиях, сильный неорганический яд). Их активность и химическая, и биологическая объясняется термодинамической неустойчивостью (ΔG^0 равны соответственно 309 и 126 кДж/моль).

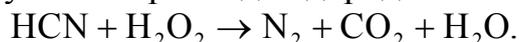
Водный раствор HCN называется циановодородной (синильной) кислотой ($K_d = 7 \cdot 10^{-10}$). При н.у. она на 99,5 % состоит из неядовитой формы:



а на 0,5 % из ядовитой, содержащей, как и CO, углерод (II):



Эти формы находятся между собой в равновесии, причем при нагревании за счет увеличения миграции протона растет доля изоциановой кислоты. Противоядием может служить пероксид водорода:



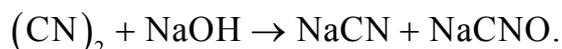
Окисляется HCN кислородом в присутствии катализатора, при этом образуется смесь кислот циановой:



и изоциановой:

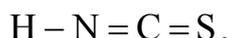


Соли циановодородной и циановой кислот образуются из дициана со щелочью:



(этим, как и многим другим, дициан похож на C_2).

При кипячении HCN с порошком серы получается тиоциановодородная (родановодородная) кислота ($K_d = 0,14$):



Соли – тиоцианаты получают аналогично кислоте. Отличительной особенностью цианид- и роданид-ионов является их способность выступать в качестве лигандов в комплексных соединениях.

Лабораторная работа

«Получение и свойства соединений углерода, олова, свинца»

Цель работы: получить соединения углерода, олова свинца. Исследовать их свойства.

Приборы и реактивы. Растворы: карбоната натрия 2 н, хлорида бария 2 н, нитрата серебра 2 н, сульфата меди 2 н, дихлорида олова 2 н, дихромата калия 2 н, иодида калия 2 н, нитрата свинца 2 н, гидроксида натрия 2 н, уксусной кислоты 2 н, соляной кислоты 2 н, серной кислоты 2 н и конц., азотной кислоты (конц.); свинец (гранул.), олово (гранул.), горелка, штатив с пробирками.

Опыт 1. Получение малорастворимых карбонатов

В трех пробирках получить карбонаты кальция, стронция и бария взаимодействием растворимых солей этих металлов с раствором карбоната натрия. Дать растворам отстояться, после чего из пробирок слить или удалить пипеткой всю жидкость или хотя бы часть её.

Добавить к осадкам по одной капле концентрированной соляной кислоты. Что наблюдается? Написать уравнения получения карбонатов и их взаимодействия с соляной кислотой в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

Опыт 2. Гидролиз растворимых карбонатов

С помощью универсальной индикаторной бумаги установить среду растворов карбонатов натрия и калия. Написать уравнения гидролиза в молекулярном и ионно-молекулярном виде и объяснить, почему в обоих случаях среда одинаковая.

Опыт 3. Взаимодействие олова с кислотами

В пять пробирок положить по маленькому кусочку олова металлического. В первую пробирку добавить 5–10 капель 2н раствора соляной кислоты. Энергично ли идет реакция? Подогреть пробирку. Какой газ выделяется? Написать уравнение реакции, протекающей с образованием хлорида олова. Изменится ли характер реакции при взаимодействии олова с концентрированной кислотой.

Во вторую пробирку добавить 2 н серной кислоты, в третью – концентрированной серной кислоты. В четвертую – разбавленной азотной, в пятую концентрированной азотной кислоты. Отметить, что наблюдаете в каждом случае. Написать уравнения реакций, учитывая, что в ряду напряжений олово расположено до водорода. Поэтому при взаимодействии олова с соляной кислотой и разбавленной серной кислотой олово окисляется до четырехвалентного состояния, образуя сульфат. Серная кислота восстанавливается при этом до диоксида серы. При взаимодействии олова с разбавленной азотной кислотой продуктами реакции являются оксиды азота, главным образом, NO и нитрат двухвалентного олова. На холоде с очень разбавленной азотной кислотой олово окисляется тоже до двухвалентного состояния, восстанавливая азотную кислоту до нитрата аммония. Концентрированной азотной кислотой олово окисляется до оловянной кислоты сложного состава H_2SnO_3 , которая выделяется в виде белого осадка. В уравнении реакции писать простейшую формулу оловянной кислоты.

Опыт 4. Свойства дигидроксида олова

В две пробирки с растворами дихлорида олова (3 капли) добавить по 5–6 капель щелочи до появления белого осадка. Исследовать свойства полученного дигидрированного олова. Для этого в одну пробирку добавить 3–5 капель 2 раствора соляной кислоты, а в другую – столько же 2 н раствора едкого натра. Встряхнуть пробирку. Что происходит с осадком в обоих случаях? Какой вывод можно сделать о характере дигидроксида олова? Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций:

- 1) получение гидроксида олова;
- 2) взаимодействие гидроксида олова с кислотой и щелочью.

Указать названия полученных соединений олова.

Опыт 5. Восстановительные свойства двухвалентного олова

Внести в пробирку 5–10 капель раствора дихлорида олова и 4–5 капель соляной кислоты. К полученному раствору постепенно по одной капле добавить дихромат калия. Наблюдать уравнения реакций между дихлоридом олова и дихроматом калия в присутствии соляной кислоты. Составить электронные уравнения.

Опыт 6. Взаимодействие свинца с кислотами

В три пробирки положить по маленькому кусочку свинца и прилить по 5–10 капель 2 н раствора кислот: в одну – соляной, в другую – серной, в третью – азотной. Что наблюдаете? Нагреть пробирки на маленьком пламени горелки. Во всех ли пробирках идет реакция? По охлаждению растворов добавить к ним по 2–3 капли иодида калия – это реактив на ион двухвалентного свинца. В какой из пробирок выпал желтый осадок иодида свинца?

На основании опыта сделать вывод, в какой кислоте практически растворяется свинец? Написать уравнения реакций.

Опыт 7. Получение дигидроксида свинца и изучение его свойств

В две пробирки с раствором соли свинца (по 2–3 капли в каждой пробирке) внести по каплям раствор гидроксида натрия до выпадения осадка дигидроксида свинца. Отметить цвет и амфотерное состояние осадка. Растворить осадок, добавить растворы: в первую пробирку – кислоты, во вторую – щелочи.

Написать молекулярные и ионные уравнения реакций, какой вывод о химическом характере дигидроксида свинца можно сделать из опыта?

Контрольные задания

1. Углерод и кремний принадлежат к одной группе периодической таблицы; кремний имеет больший атомный номер. Тетрахлорометан (тетрахлорид углерода) не подвержен гидролизу, а тетрахлорид кремния гидролизуется полностью.

а) Объясните, почему эти два элемента принадлежат к одной группе периодической таблицы.

б) Как объяснить различия в степени гидролиза двух указанных хлоридов?

в) Укажите два химических свойства углерода, которые иллюстрируют его особый характер среди элементов IV группы.

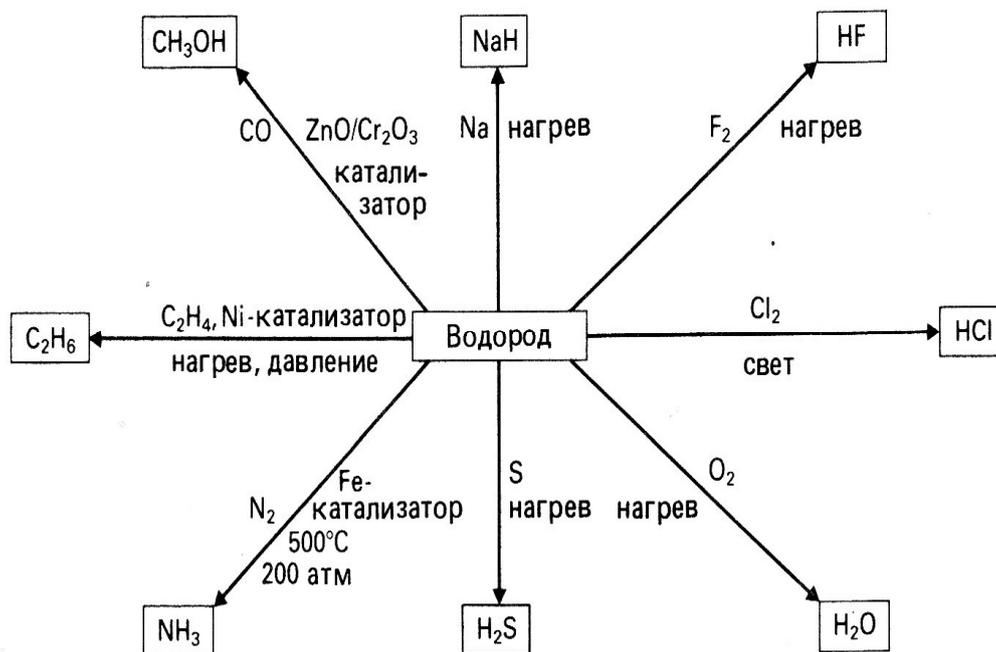
2. На приведенной ниже схеме указаны некоторые реакции водорода:

Пользуясь схемой, дайте ответы на следующие вопросы:

а) К какому типу принадлежит химическая реакция получения этана?

б) Назовите два продукта, которые обладают основными свойствами.

в) В какой из указанных выше реакций водород выступает в роли окислителя?



3. Укажите, какие из частиц – олово (II), олово (IV), свинец (II) и свинец (IV) являются окислителями либо восстановителями, а также приведите по одному примеру реакций, характерных для каждой из указанных вами частиц.

- а) Объясните, почему CCl_4 плохо реагирует с водой;
б) Укажите формулы оловосодержащих продуктов, образующихся при реакции SnCl_4 : 1) с водой; 2) с концентрированной соляной кислотой.

4. В следующей таблице перечислены некоторые сведения об элементах IV группы:

- а) Запишите полную электронную конфигурацию кремния.
б) Укажите две причины, по которым первая энергия ионизации элементов закономерно уменьшается по мере перемещения к нижней части группы.

в) Опишите взаимосвязь между закономерностью изменения температур плавления и структурой элементов IV группы.

5. На примере реакций взаимодействия простых веществ с концентрированной и разбавленной азотной кислотой продемонстрировать увеличение металлических свойств в ряду углерод – свинец.

6. Могут ли образовывать твердые растворы кремний и германий, кремний и свинец? Привести доказательства.

Объясните:

– почему так значительно уменьшается температура плавления при переходе от углерода к кремнию,

– какие изменения в структуре приводят к закономерному понижению температуры плавления простых веществ в ряду C – Pb;

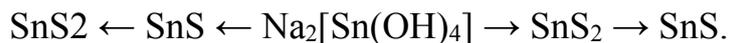
– anomalно низкое значение температуры плавления CO_2 и термическую нестабильность PbO_2 – низкую температуру кипения CF_4 и уменьшение летучести в, ряду SiCl_4 – PbCl_4 .

7. Написать уравнения реакций, протекающих при зарядке и разрядке свинцового аккумулятора.

8. Расчетами оценить термодинамическую возможность использования магния, алюминия и водорода в качестве восстановителей при получении германия из его диоксида.

9. Объясните характер изменения высшей степени окисления в ряду C–Si–Ge–Sn–Pb.

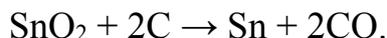
10. Как из металлического олова получить: α -, β -оловянную кислоты, станнат натрия, гидроксостаннит натрия, оксид олова (II)? Написать уравнения реакций. Составить уравнения реакций следующих превращений:



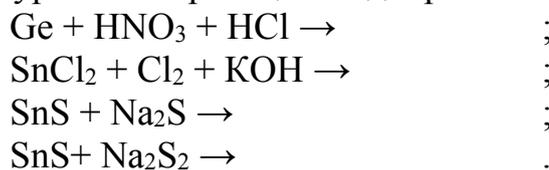
11. При отравлениях для вывода свинца из организма применяется 10%-ный раствор Na_2SO_4 . Каков принцип действия такого раствора?

12. Сравнить гидролизуемость соединений олова: SnCl_2 и SnCl_4 , Na_2SnO_2 и Na_2SnO_3 .

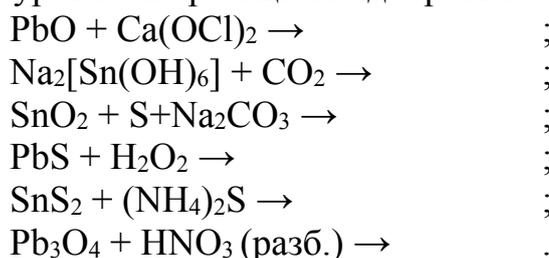
13. Сколько тонн металлического олова можно получить из 10 т руды, содержащей 92 % SnO₂? Восстановление оловянной руды идет по реакции:



14. Закончить уравнения реакций подобрать коэффициенты:



15. Закончить уравнения реакций подобрать коэффициенты



16. Сульфид олова (IV) растворим в сульфиде аммония, в щелочи и соляной кислоте. Написать уравнения реакций, объяснить, на; какие свойства сульфида олова (IV) указывают эти реакции.

17. Какое вещество называется суриком? Как получают и где используют сурик?

18. Используя значения электродных потенциалов, покажите, будет ли вытеснять металлический цинк олово из раствора его дихлорида.

19. Как можно объяснить факт «старения» гидроксида олова (IV), имеющего переменный состав SnO₂·H₂O, при стоянии, нагревании или повышении pH?

ПОДГРУППА АЗОТА

Общая характеристика

Распространенность на Земле большинства *p*-элементов V группы средняя (10⁻⁴...10⁻⁶ %), значительна лишь для фосфора (0,05 %) и азота (0,025 %).

В соответствии с электронной конфигурацией *s*²*p*³ элементы данной группы проявляют, в основном, степени окисления (+3), (+5) и (-3) (азот, кроме того, может иметь все промежуточные ее значения через 1 за счет более высокой электроотрицательности). Причем характер изменения их устойчивости в подгруппе тот же, что и для степеней окисления (+4), (+6) и (-2) в случае халькогенов.

По сравнению с халькогенами положительная поляризация атомов p -элементов V группы в соединениях более предпочтительна, а отрицательная – менее. И это определяет форму их нахождения в природе. Так, азот по сравнению с кислородом менее устойчив в отрицательной степени окисления, но гораздо более стоек в нулевой (за счет двойного $\pi(p-p)$ -перекрывания в молекуле N_2).

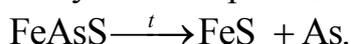
Поэтому при формировании земной атмосферы практически весь аммиак, бывший когда-то в отсутствии свободного кислорода основным ее компонентом, по мере накопления O_2 окислился им до N_2 . Эта форма представляет примерно половина запасов азота на Земле и составляет 79 % объема воздуха, сжижением последнего с дальнейшей отгонкой O_2 получают N_2 в промышленности.

В природе азот находится также в виде селитр (нитраты K, Na, Ca, Cu) и органических веществ растений и животных. Важную жизненную роль играют и фосфорсодержащие органические соединения (особенно в работе нервных клеток мозга). Но основные природные запасы фосфора – это фосфориты (горная порода, основу которой составляет $Ca_3(PO_4)_2$) и апатиты (минералы состава $Ca_5(PO_4)_3X$, где X – это F или OH).

Гидроксофосфат кальция является также основным компонентом костных тканей живых организмов, а фторофосфат входит в состав эмали зубов, обеспечивая ей большую прочность и химическую устойчивость. Вот почему в зубные пасты вводят F-содержащие компоненты, а в некоторых странах фторируют воду с целью предотвращения кариеса.

Получают фосфор в промышленности восстановлением фосфоритов углем в присутствии песка (SiO_2), который снижает температуру плавления фосфорита, а также связывает Ca^{2+} в силикат. При 25 °C эта реакция запрещена ($\Delta G^0 > 0$). Однако при 1500 °C, когда преодолевается кинетический барьер данного процесса, он становится и термодинамически обусловленным ($\Delta G^0 = -646$ КДж/моль). Это происходит за счет значительного роста энтропии (вследствие образования газа CO и паров фосфора). Подчеркнем, что без добавления песка $\Delta G^0 = -78$ кДж/моль при той же температуре.

Аналоги фосфора: мышьяк, сурьма и висмут представлены в природе в основном в виде сульфидов As_2S_3 , которые обжигом переводят в оксиды с последующим восстановлением углем до простых веществ. Из арсенипирита мышьяк получают по реакции:



Простые вещества

Структура и физические свойства. Азот в твердом состоянии имеет молекулярную решетку, причем молекулы N_2 (вследствие жесткой тройной связи в них) слабо поляризуются. Этим объясняются низкие значения температуры плавления и температуры кипения N_2 . Поэтому он широко используется как эффективный (и дешевый) охладитель (в частности, в сверхпроводниковой технике). Низкая поляризуемость молекул азота – причина также незначительной растворимости его как в воде, так и в органических жидкостях.

В отличие от азота для его аналогов не характерно $\pi(p-p)$ -перекрывание, поэтому все 3 неспаренные электрона их атомов участвуют в σ -связывании. Например, лишь в парах выше $800\text{ }^\circ\text{C}$ существуют молекулы P_2 , а при конденсации паров вначале формируется неустойчивая (в соответствии с правилом Оствальда) модификация – белый фосфор, состоящая из тетраэдрических молекул P_4 .

При хранении без доступа воздуха белый фосфор переходит в более устойчивый красный, построенный из полимерных цепей. Цепи образуются при разрыве в каждом тетраэдре P_4 одной связи, за счет чего молекулы соединяются между собой. Если таким образом разрываются три связи из шести в каждом тетраэдре, то получается черный фосфор, слоистая структура которого обеспечивает его полупроводниковые свойства ($\Delta E = 1,5\text{ эВ}$).

Черный фосфор термодинамически наиболее устойчив, но энергия активации его образования из других модификаций очень велика, поэтому формируется он в жестких условиях (высокие давление и температура).

Растворим, но лишь в органических жидкостях, только белый фосфор и он же имеет минимальную температуру плавления ($44\text{ }^\circ\text{C}$), в то время как красный фосфор плавится при $600\text{ }^\circ\text{C}$, а черный (под давлением $1,8 \cdot 10^4\text{ атм.}$) – при $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Аналогичные белому фосфору желтые модификации As и Sb образуются тоже при быстрой конденсации их паров. Однако они легко (особенно в случае сурьмы) переходят в серые модификации. В случае Bi пары сразу конденсируются с образованием металлической (но отчасти еще слоистой) решетки.

Закономерности изменения температур плавления и температур кипения в данной подгруппе те же, что и у халькогенов, но снижение их значений (за счет меньшей электроотрицательности элементов данной группы) начинается раньше – при переходе к сурьме.

Мышьяк и его аналоги в силу их достаточной металличности применяются для приготовления различных сплавов, As используется также в полупроводниковой технике, а его производные – в медицине. Установлено, что микроколичества As жизненно необходимы, например, его недостаток приводит к анемии крови. Однако, в больших дозах он является ядом, ибо блокирует фермент, разлагающий пероксид водорода в крови).

Химические свойства. Несмотря на довольно высокое значение электроотрицательности (3,0), азот при обычных условиях является инертным веществом за счет большой величины энергии атомизации (вследствие тройной связи в молекуле): 940 кДж/моль. В то время как для P₂ (с практически ординарной связью) эта энергия составляет 490 кДж/моль.

Несмотря на инертность, азот при условии его активации (катализом, разрядом, нагревом или излучением) окисляет и металлы (даже Hg) и неметаллы (B, Si, S), в том числе фосфор (с образованием P₃N₅) и его аналоги.

В подгруппе (от азота к висмуту) окислительная активность снижается. Так, фосфор, в отличие от N₂, окисляет лишь металлы, причем практически все, а мышьяк и сурьма – только активные (щелочные и щелочноземельные металлы).

В качестве восстановителя азот реагирует лишь со фтором, а с кислородом – в особых условиях.

Восстановительные свойства от азота к висмуту в соответствии с уменьшением значений потенциала ионизации атомов должны усиливаться. Однако, например, при образовании кислородосодержащих соединений, от P к Bi они ослабевают (табл.). Это объясняется уменьшением прочности связи Э – O (из-за роста радиуса атомов Э).

К тому же, при переходе от P к As растет прочность решетки простого вещества.

Таблица

Восстановительные свойства пниктогенов

ОВ пара	E ⁰ , В (в кислой среде)	Продукты взаимодействия	
		с HNO ₃ (разб.)	с HNO ₃ (конц.)
HNO ₂ /N ₂	1,45	–	–
H ₃ PO ₃ /P	–0,45	H ₃ PO ₄	H ₃ ЭO ₄
HAsO ₂ /As	0,25	H ₃ AsO ₃	
SbO ₂ /Sb	0,44	Sb ₂ O ₃ ·nH ₂ O	Sb ₂ O ₅ ·nH ₂ O
SbO ⁺ /Sb	0,21	–	–
BiO ⁺ /Bi	0,32	Bi(NO ₃) ₃	пассивация

Таким образом, максимальная восстановительная способность наблюдается у фосфора, но сильно зависит от модификации. Особая активность белого фосфора объясняется напряженностью связей в молекуле P₄, т. к. в ней валентные углы равны 60 °С, что значительно меньше 90 °С (естественного угла между *p*-орбиталями). Раньше белый фосфор использовался в производстве спичек, но поскольку они часто самовозгорались, то белый был заменен на менее опасный – красный (к тому же, последний не так летуч и биологически гораздо менее активен).

Степень окисления фосфора в продуктах реакций определяется соотношением реагентов, а для мышьяка и его аналогов – силой окислителя.

Таблица

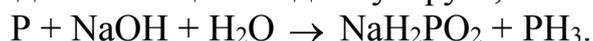
Активность разных модификаций фосфора

Фосфор	<i>t</i> _{самовоспламенения} , °С
Белый	38,5
Красный	240
Черный	490

Сурьма и висмут в ряду напряжений стоят правее водорода, но в отличие от простых веществ остальных элементов данной группы, взаимодействуют с концентрированной хлороводородной кислотой (за счет образования комплексов: [SbCl₆]³⁻ и [BiCl₄]⁻). На большую металличность данных элементов указывает также то, что их простые вещества не реагируют со щелочью, в отличие от амфотерного мышьяка:



А фосфор при действии щелочи дисмутирует, как типичный неметалл:



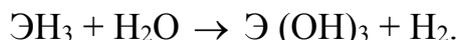
Соединения с водородом

Соединения элементов VA группы состава ЭН₃ являются эндотермическими, кроме аммиака. Поэтому получают их не из исходных простых веществ, как NH₃ (в промышленности), а косвенно, например, действием HCl на Mg₃P₂.

Как и в случае галогеноводородов и халькогеноводородов, устойчивость от NH₃ к BiH₃ снижается. Так, висмутин (даже в отсутствии O₂) разлагается с выделением H₂ при нормальных условиях, арсин – при 300 °С; фосфин самовоспламеняется на воздухе при 150 °С, а аммиак окисляется кислородом лишь при достаточно сильном нагревании.

Причем в присутствии катализатора (например, Pt) окисление NH₃ идет не до N₂, как при формировании земной атмосферы, а преимущественно до NO, что используется при производстве HNO₃ (первая стадия).

Рост неустойчивости от NH_3 к BiH_3 объясняется также сменой знака поляризации атома элемента: в NH_3 на азоте отрицательный эффективный заряд, а AsH_3 , тем более BiH_3 , можно отнести к гидридам, судя по продуктам их гидролиза:



Аммиак за счет положительной поляризации водорода в его молекуле может проявляет кислотные свойства, например, в реакциях со щелочными металлами. Причем жидкий аммиак образует амиды (MNH_2), а газообразный – нитриды (M_3N).

При обычных условиях хлор окисляет NH_3 до N_2 , а при низкой температуре идет последовательное замещение водорода на хлор с образованием хлорангидридов вплоть до трихлорамина.

Подчеркнем, что среди соединений состава ЭH_3 аммиак за счет наличия Н-связей имеет аномально высокие температуру плавления (-76°C) и температуру кипения (-33°C); а температура кипения (PH_3) = -88°C , хотя молекулы фосфина тяжелее. Под давлением 8,5 атм. NH_3 легко сжижается даже при 20°C , поэтому широко используется в качестве жидкого растворителя для проведения различных синтезов.

Благодаря способности аммиака к формированию водородных связей его растворимость в воде среди известных газов максимальна (1170 V NH_3 в 1 V H_2O при обычных условиях). Это объясняется также значительной полярностью молекул NH_3 ($\mu = 1,47 \text{ D}$), способностью их давать гидраты: $\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (выделены из водного раствора при -80°C), и протолизацией аммиака ($\alpha_{\text{прот}} = 0,4\%$ в 1 M растворе, а $K_{\text{прот}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

Степень протолизаии увеличивается при подкислении, и тем значительнее, чем сильнее кислота. Поэтому и термическая устойчивость солей аммония от хлоридов к иодидам растет.

При переходе от NH_3 к BiH_3 растворимость в воде уменьшается (в 1 V H_2O при обычных условиях растворяется всего 0,3 V фосфина). Кроме того, за счет снижения степени sp^3 -гибридизации (практически до нуля у BiH_3) протолизация становится все более затруднительной. В частности, для процесса:



значение $K = 10^{-29}$, т. е. крайне мало.

Поэтому ионы фосфония сравнительно устойчивы лишь в растворах таких сильных кислот, как HI и HClO_4 . В то же время частицы AsH_4^+ даже в присутствии HI обнаружены лишь по ИК-спектру. А возможность образования SbH_4^+ , тем более BiH_4^+ , не установлена и спектрометрически.

Константа протолизаии аммиака в воде значительно выше, чем воды ($1,8 \cdot 10^{-16}$), т. к. N в NH_3 более сильный донор электронной пары по сравнению с O в H_2O . (т. к. у азота ниже заряд ядра и больше степень sp^3 -гибридизации вследствие меньшей разности энергий s - и p -орбиталей из-за более низкого заряда ядра атома). Как следствие, если в воде древесина лишь слегка размягчается, то в жидком аммиаке она становится мягкой, как резина.

Гидразин и гидроксилламин

Гидразин (N_2H_4) – это пернитрид водорода, а гидроксилламин (NH_2OH) по составу и структуре является промежуточным соединением между пернитридом и пероксидом водорода.

Получают гидразин осторожным окислением аммиака с помощью NaClO , а гидроксилламин синтезируют восстановлением азотной кислоты с помощью водорода, образующегося на катоде.

Молекулы N_2H_4 и NH_2OH не плоские (даже форма N_2H_4 не симметрична) и, как следствие, полярны. Это является дополнительной причиной (кроме H-связей) того, что при обычных условиях гидразин – жидкость ($T_{\text{кип}} = 113,5 \text{ }^\circ\text{C}$), а гидроксилламин – твердое вещество ($T_{\text{пл}} = 33 \text{ }^\circ\text{C}$) и оба хорошо растворяются в воде (N_2H_4 – неограниченно).

За счет электронной пары азота, эти соединения, как и аммиак, протолизируются (поэтому в их водных растворах $\text{pH} > 7$), а при действии кислот, например, HCl , они образуют соли: хлорид гидроксилламиния ($[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$), хлорид и дихлорид гидразиния ($\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$).

Гидразин и гидроксилламин содержат N в промежуточных неустойчивых степенях окисления (-2 и -1 , соответственно), поэтому могут быть восстановлены до NH_3 (с помощью, например, водорода). Но на практике они чаще используются в качестве сильных восстановителей. Например, N_2H_4 – ракетное топливо, т. к. велико значение $\Delta G^0_{\text{сгорания}}$ (-622 кДж/моль).

Гидроксилламин по сравнению с гидразином сильнее и как окислитель, и как восстановитель, поэтому более склонен к реакции дисмутации (идет со взрывом; продукты: N_2 , NH_3 и H_2O).

Следует отметить, что если гидразин устойчив при обычных условиях, то его аналог – дифосфан P_2H_4 самовоспламеняется на воздухе выше $20 \text{ }^\circ\text{C}$. (Из-за этого возникают «блуждающие» огни на кладбище, поскольку дифосфан, а также PH_3 образуются, если разложение органических тканей идет при недостатке O_2). Еще менее устойчив диарсан As_2H_4 .

Кислородосодержащие соединения

Оксиды азота. Все оксиды азота – эндотермические соединения, поэтому получают их с затратой энергии или косвенными методами.

Так, при пропускании электроразряда через газообразный воздух образуется NO (бесцветный газ), а через сконденсированный – N₂O₃, который даже в виде жидкости (голубого цвета, T_{кип} = 3 °С) распадается на газообразные NO (бесцветный) и NO₂ (бурого цвета).

Высший оксид N₂O₅ синтезируют дегидратацией азотной кислоты (с помощью P₂O₅), причем с охлаждением, т. к. при обычных условиях бесцветные кристаллы N₂O₅ (T_{пл} = 32 °С), отщепляя кислород, переходят в более устойчивый оксид NO₂. Последний образуется также окислением NO на воздухе. (Эту реакцию используют при промышленном синтезе HNO₃.)

«Закись» азота N₂O (бесцветный газ) получается дегидратацией нитрата аммония при 250 °С, т. е. процесс идет без изменения степени окисления, т. к. данный оксид является по существу оксид-нитридом азота (V).

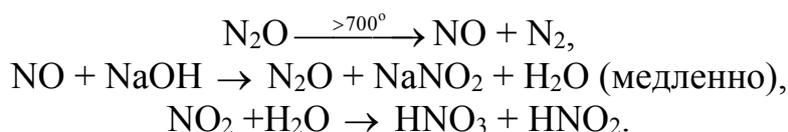
Отметим, что оксиды азота в четных степенях окисления (NO и NO₂) являются радикалами, поэтому они могут соединяться между собой, образуя промежуточный по степени окисления оксид N₂O₃, или димеризоваться, давая соответственно N₂O₂ и N₂O₄. Последний димер, образованный за счет спаривания электронов, находящихся на несвязывающих молекулярных орбиталях, обладает значительно большей устойчивостью, чем N₂O₂. N₂O₃ по устойчивости занимает среднее положение (при обычных условиях разлагается на исходные оксиды).

Значения температур плавления и температур кипения оксидов N закономерно повышаются с увеличением атомности их молекул, причем в твердом состоянии N₂O₅ имеет решетку, которую можно представить, как построенную из ионов NO₂ и NO₃⁺, а N₂O₃ – из NO⁺ и NO₂⁻.

Наиболее устойчивые из оксидов азота: N₂O, NO и NO₂, значительно различаются по окислительно-восстановительной кинетической активности. Так, NO (температура начала разложения выше 500 °С; кратность связи 2,5) в отличие от других, не поддерживает горение серы, которая особенно энергично сгорает в N₂O (кратность связи 1,5).

Восстановительная способность уменьшается в ряду: NO > NO₂ > N₂O. Так, NO легко окисляется хлором (до NOCl) и даже кислородом воздуха, а NO₂ лишь фтором (до NO₂F) или озоном (до N₂O₅).

Благодаря способности выступать в роли и окислителя, и восстановителя, оксиды могут дисмутировать:



Оксиды азота токсичны, существенна также их роль в образовании кислотных дождей. Поэтому существует проблема очистки от них выхлопных газов автомобилей и отходящих газов производств. Для этого предлагается, в частности, пропускать газы через насадки, содержащие, например, платиновый катализатор, который ускоряет разложение NO на N₂ и O₂.

Однако, известно и положительное действие этих веществ. Так, оксид NO₂ применяют как катализатор доокисления не только SO₂ до SO₃, но и CO до CO₂; а N₂O («веселящий газ») используется в медицине для снятия стресса. Установлено его обезболивающее действие еще в 1799 г. ученым Х. Дэви, но лишь в 1844 г его впервые применили для анестезии (при удалении зубов). Кроме того, выявлено, что нитроглицерин в организме, разлагаясь, выделяет NO, который регулирует тонус сосудов, а также обладает антираковым действием.

Оксиды аналогов азота. Для аналогов азота характерны оксиды состава Э₂O₃ и Э₂O₅ (хотя получены неустойчивые PO и PO₂). Прочность соединений с водородом от азота к фосфору снижается, а с кислородом (а также со фтором) – растет (табл.) за счет стабилизации σ-связывания π(*p-d*)-перекрыванием и из-за увеличения разности электроотрицательности элементов (как и в VI группе при переходе от O к S).

Таблица

Энергии связей Э–O и Э–H

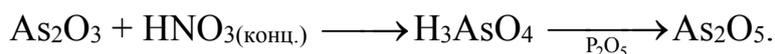
Связь	N–H	N–O	P–H	P–O
<i>E</i> -связи, кДж/моль	389	222	322	380

Оксиды фосфора и его аналогов, в отличие от оксидов азота, при н. у. являются твердыми веществами. Это объясняется следующим. В соединениях азота чаще имеют место *sp*- и *sp*²-гибридизации, что более обусловлено малым радиусом атома N, и потому устойчивы соединения с координационным числом 2 или 3.

Для P и его аналогов характерны *sp*³-гибридизация выше (из-за большего радиуса атома и большей валентности). Поэтому решетка оксидов состава Э₂O₃ построена из димеров (Э₄O₆). А Bi₂O₃ вообще имеет координационную структуру, в которой координационное число (к. ч.) (Bi) = 6 (*sp*³*d*²-гибридизация) и к. ч. (O) = 4 (*sp*³-гибридизация).

В оксидах в степени окисления (+5) лишь активные модификации состоят из димеров Э₄O₁₀, а менее активные имеют слоистую решетку, построенную из тетраэдров ЭO₄.

Соединения состава Э₂O₃, а также P₂O₅ можно получить из исходных простых веществ. Остальные оксиды Э₂O₅ из-за их нестойкости синтезируют косвенными методами, например:



При небольшом нагревании As_2O_5 выделяет кислород, образуя As_2O_3 , а $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ переходит в Sb_2O_4 .

Оксид висмута(V) можно получить, воздействуя на Bi_2O_3 озоном, или по схеме:



Получение гидроксидов. Оксиды азота (I) и (II) частично растворяются в воде (1 V N_2O и 0,07 V NO в 1 V H_2O), но химически с ней не реагируют, т. е. являются индифферентными. Хотя есть кислоты, соответствующие им по степеням окисления: азотноватистая ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$) и нитросиловая ($\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$), содержащие связи: $\text{N} = \text{N}$ и $\text{N} - \text{N}$ соответственно.

Реагируют с водой оксиды состава $\text{Э}_2\text{O}_3$ и $\text{Э}_2\text{O}_5$, где $\text{Э} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$. Из них минимальную растворимость имеет «белый мышьяк» As_2O_3 ($9 \cdot 10^{-2}$ моль/л). В то же время взаимодействие с водой оксида фосфора (V) наиболее термодинамически обусловлено. Поэтому его используют как сильное осушающее средство (сравним: давление пара над $\text{P}_2\text{O}_5 - 10^{-3}$ Па, а над $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) - 0,4$ Па), а также для дегидратации кислот – даже H_2SO_4 переводит в SO_3 .

Частично гидратируется и оксид сурьмы (V) с образованием малорастворимой кислоты $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Остальные оксиды с водой практически не взаимодействуют, и соответствующие гидроксиды получают реакциями обмена из солей. Гидролизом галидов можно синтезировать лишь кислотные гидроксиды, а в случае SbCl_3 и BiCl_3 процесс идет только до образования ЭОСl.

Если на высший оксид азота действовать не H_2O , а H_2O_2 , то можно получить надкислоту HNO_4 .

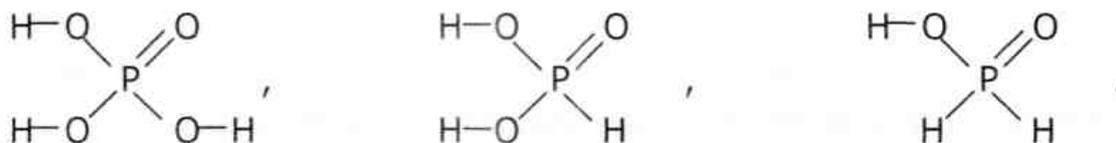
Гидроксиды азота существуют, как правило, в виде мономеров, а его аналоги при избытке оксида образуют полисоединения. Например, для фосфора получены метафосфорные кислоты, состоящие из циклов: $(\text{HPO}_3)_n$ ($n = 3, 4, 6$), и полифосфорные, построенные из цепей: $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{HPO}_3 - (n = 1, 2, 3)$. Водой они медленно разлагаются до мономеров.

Промышленностью выпускаются 85%-я H_3PO_4 и 58%-я HNO_3 . Последнюю получают при насыщении воды диоксидом азота и кислородом под давлением 1 МПа по реакции:



Если в качестве исходного вещества брать димер N_2O_4 , а давление увеличить до 5 МПа, то образуется 98%-я HNO_3 , которая используется при получении красителей.

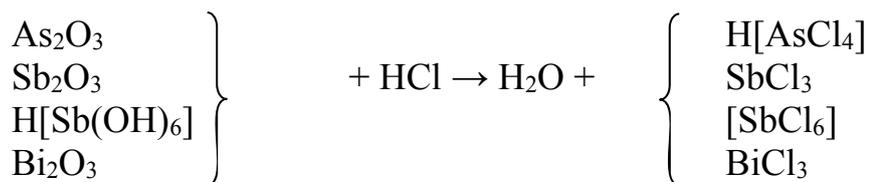
Кислотно-основные свойства гидроксидов. Как и в других подгруппах р-элементов, основные свойства гидроксидов сверху вниз увеличиваются, но снижаются при повышении степени окисления элемента. Исключение составляют кислоты фосфора: H_3PO_4 ($K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$), H_3PO_3 (точнее: $\text{H}_2\text{P(O)OH}$, $K_1 = 10^{-2}$) и H_3PO_2 (т. е. HP(O)OH , $K_1 = 10^{-1}$), которые вследствие стремления Р к 4-кратной координации и за счет достаточно устойчивой связи Р – Н (в отличие от As – Н) имеют структуры:



Таким образом, отношение $n(\text{O}^{2-})/n(\text{OH}^-)$ с понижением степени окисления фосфора с (+5) до (+3) и до (+1) увеличивается с 1/3 до 1/2 и до 1, что и обуславливает усиление кислотных свойств.

Кислотные свойства усиливаются также с повышением степени полимеризации кислот фосфора (поскольку при этом тоже растет $n(\text{O}^{2-})/n(\text{OH}^-)$). Так, $K_1(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7) = 1,4 \cdot 10^{-1}$; а $(\text{HPO}_3)_6$ по первой и второй ступеням диссоциирует как сравнительно сильная кислота и, лишь начиная с третьей ступени, как слабый электролит ($K_3 = 10^{-2}$, $K_4 = 10^{-3}$ и т. д.). Поэтому ее нормальные соли гидролизуются по аниону, подщелачивая раствор. Это используется на практике, например, гексаметафосфат натрия ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) применяют для умягчения жесткой воды.

Усиление основных свойств в подгруппе проявляется в том, что если все оксиды и гидроксиды N, P, а также оксид As (V) при н.у. не взаимодействуют с кислотами, то остальные реагируют с концентрированной HCl:



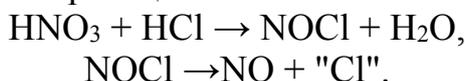
Соединения висмута (III) не растворяются в щелочи, а висмутит NaBiO_2 , полученный щелочным сплавлением, гидролизует необратимо.

Устойчивость и окислительно-восстановительные свойства гидроксидов. Кислоты азота (III) и (V) неустойчивы, особенно HNO_2 – существует лишь в водных растворах; проявляет за счет N (III) и окислительные, и восстановительные свойства, поэтому дисмутирует при н. у. с образованием NO и HNO_3 .

Азотная кислота медленно разлагается (на NO_2 , O_2 и H_2O), быстрее разлагается концентрированная кислота. Поэтому она желтого цвета – за

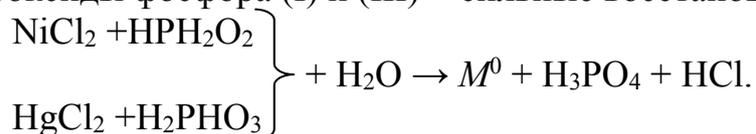
счет наличия значительного количества NO_2 . Установлено, что его присутствие усиливает окислительные свойства HNO_3 , в частности, при действии на металлы. При этом азот тем значительнее понижает степень окисления, чем активнее металл и чем разбавленнее кислота. Так, Zn восстанавливает HNO_3 (конц.) преимущественно до N_2O , а разбавленную – до NH_4^+ , в то время как Cu до NO_2 и NO , соответственно.

Не растворяются в концентрированной HNO_3 металлы, способные при ее действии образовывать плотную оксидную пленку (Cr , Al , Fe и др.), и благородные металлы (Au , Pt и др.). Однако последние реагируют с «царской водкой» (смесь концентрированных HNO_3 и HCl в мольном отношении 1 : 3). Ее повышенная «агрессивность» объясняется, во-первых, формированием устойчивых хлоридных комплексов данных металлов; а во-вторых, высокой окислительной активностью атомарного хлора, образующегося по реакции:



В зависимости от концентрации азотная кислота по-разному реагирует и с органическими веществами: разбавленная – нитрует их (реакция Коновалова), а концентрированная – окисляет до CO_2 и H_2O . Смесь скипидара и HNO_3 (конц.) при добавлении H_2SO_4 (конц.) в качестве катализатора взрывается.

Редокс-активность кислот фосфора тоже определяется их устойчивостью, которая понижается с уменьшением степени окисления фосфора. Поэтому гидроксиды фосфора (I) и (III) – сильные восстановители:



Особенно неустойчив $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_2$ (фосфиновая кислота) – дисмутирует до PH_3 и $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_3$ (фосфоновая кислота). Последняя тоже дисмутирует при нагревании, образуя H_3PO_4 и PH_3 .

Фосфорная кислота устойчива, поскольку $E^0(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_3) = -0,28 \text{ В}$ и $E^0(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_2) = -0,39 \text{ В}$, т. к. потенциалы отрицательны, в водных растворах фосфорная кислота способна окислять лишь за счет ионов водорода.

При переходе от фосфора (V) к висмуту (V) устойчивость соединений снижается, а окислительная способность возрастает, висмутат-ионы в кислой среде переводят марганец (II) в перманганат-ионы.

Удобрения. Проблема связывания азота

Обычно соли значительно более устойчивы, чем соответствующие кислоты. Однако нитраты даже активных металлов – сильные окислители. В частности, KNO_3 используется как составляющее пороха.

Растворимые соли, содержащие N, P, Ca и K (элементы, необходимые для растений), используются в качестве удобрений. Это гидро- и дигидрофосфаты Ca и аммония, а также селитры (нитраты аммония и калия).

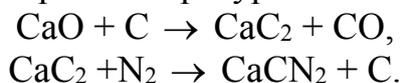
Природные запасы селитр к концу XIX века начали истощаться, поэтому в 1898 г. на заседании Британской ассоциации ученых была поставлена проблема искусственного связывания азота воздуха во избежание «азотного голода».

И до сих пор вследствие высокой инертности молекул азота актуальны поиски эффективных способов перевода N_2 в соединения, усваиваемые растениями и животными, т. к. методы, используемые в настоящее время, являются слишком энергоемкими:

1. Продувка воздуха через электродугу, растянутую магнитом в диск. Способ предложен в 1904 г. и дублирует природный процесс, протекающий при грозовых разрядах:



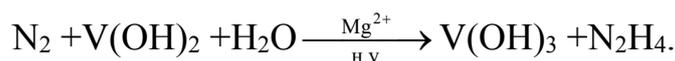
2. С 1905 г. используют цианамидный способ (очень энергоемок, поскольку осуществляется при температуре 2000–3000 °C):



Продукт цианамид кальция $\text{Ca}[\text{N} = \text{C} = \text{N}]$ дорог, но сравнительно эффективен при использовании на кислых почвах, т. к. в процессе его гидролиза кроме NH_3 (который легко усваивается растениями) образуется CaCO_3 (способный снижать кислотность почвы и структурировать ее).

3. В 1906 г. запатентован способ Габера-Боша: синтез аммиака из N_2 и H_2 под высоким давлением (1000 атм) в присутствии катализатора (Fe^0) при 400 °C с использованием рециркуляции реагентов. (Патент на теорию этого метода выдан Ле Шателье в 1901 г.).

4. В 1969 г. предложен способ превращения N_2 в гидразин (ракетное топливо) по схеме:



При н. у. осуществляются и реакции:



Однако получение данных азотофиксаторов: $\text{V}(\text{OH})_2$, Li^0 , LiH – достаточно энергоемко.

Решение проблемы связывания N_2 осуществляется, во-первых, поиском катализаторов, сравнимых по эффективности с природными (например, с нитрогеназой), а во-вторых, использованием нетрадиционных технологий.

Так, с помощью плазмотрона удается из азота и уксусной кислоты сразу синтезировать аминокислоты (но пока с малым выходом).

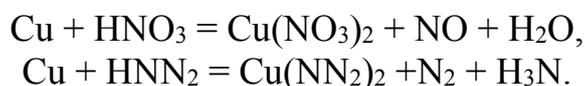
Можно, считают ученые, создать гены азотофиксации у самих растений. Возможно, эти способы помогут в решении и другой проблемы – снизить содержание нитратов в пищевых продуктах, т. к. не надо будет вносить селитры в почву, а значит, их избыток не будет накапливаться в растениях, не успевая перерабатываться в белки.

Кроме того, при избытке удобрений (и фосфатных) они из почвы вымываются в водоемы и вызывают гибель в них живых обитателей, т. к. способствуют разрастанию водорослей, которые «съедают» O_2 в воде. И водоемы постепенно превращаются в болота, в которых анаэробное (т. е. без O_2) разложение приводит к образованию дурно пахнущих веществ.

Азиды

Азид водорода HN_3 (бесцветная летучая жидкость, $T_{кип} = 360$ °С), в котором формально степень окисления N равна $(-1/3)$. Однако HN_3 является продуктом эквивалентного замещения O_2 в HNO_3 на N_3 :

Поэтому за счет N (V) он окисляет медь подобно азотной кислоте (сравним реакции:



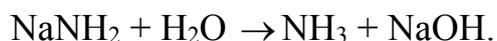
А смесь HN_3 и HCl – действует как «царская водка» в результате образования «Cl».

Однако, в отличие от HNO_3 , азид водорода диссоциирует в воде слабо ($K_d = 2,6 \cdot 10^{-5}$) и за счет N^{-3} склонен окисляться, восстанавливая даже I_2 .

Проявляя и окислительные, и восстановительные свойства HN_3 взрывается при 300 °С или от удара (продукты: N_2 и H_2).

Взрывоопасны и азиды тяжелых металлов (поэтому $Pb(N_3)_2$ используют в качестве запала), а NaN_3 просто разлагается при нагревании на Na и N_2 .

Получают NaN_3 реакцией конденсации $NaNH_2$ и N_2O . Ее равновесие сдвинуто вправо за счет того, что образующаяся вода связывается амидом натрия по реакции:



Из азиды натрия можно получить HN_3 действием на NaN_3 , например, хлороводородной кислотой.

Сульфиды

Устойчивость сульфидов увеличивается от N к Bi. Так, N_2S_4 (красн. крист., $T_{пл} = 230\text{ }^\circ\text{C}$) взрывается при $100\text{ }^\circ\text{C}$ даже без доступа воздуха, а P_2S_5 воспламеняется при нагревании на воздухе, и оба легко гидролизуются.

Сульфиды же аналогов фосфора устойчивы, они входят в состав природных минералов. Получить их можно из простых веществ или осаждением сероводородом из растворов соединений элементов (III). Эти сульфиды за счет окисления S^{-2} растворяются в HNO_3 .

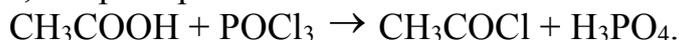
Сульфиды Sb и Bi реагируют с HCl, образуя хлоридные комплексы; а As_2S_3 и Sb_2S_3 , являясь кислотными (в отличие от Bi_2S_3), растворяются при действии оснований. Например, при добавлении NaOH или Na_2S образуются соответственно оксосоли $Na_3\text{ЭO}_3$ или тиосоли $Na_3\text{ЭS}_3$. При подкислении они разрушаются, причем тиосоли – с выделением H_2S .

Галиды и оксогалиды

В степени окисления (+5) получены фториды всех *p*-элементов V группы, кроме N, а хлориды и бромиды лишь для P и Sb. Оксофториды и диоксогалиды с Cl и F синтезированы и для N. Для фосфора получены даже иодиды состава POI_3 .

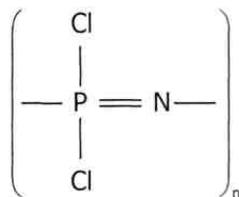
Прочность галидов и оксогалидов в степени окисления (+3) увеличивается монотонно от N к Bi. Для азота (III) устойчивы лишь NF_3 и NOF . Остальные галиды, а также $NOCl$ и $NOBr$, являются эндосоединениями и поэтому взрывоопасны. Например, NI_3 взрывается при н. у., а трифторид азота разлагается только выше $600\text{ }^\circ\text{C}$ и гидролизуеться лишь при пропускании электрического разряда через смесь его с горячим паром.

Из галидов и оксогалидов наибольшее практическое значение имеют соединения фосфора: PCl_5 и $POCl_3$. Они используются в качестве хлорирующих агентов, например:



Обычно из исходных простых веществ синтезируют PCl_5 , а его частичным гидролизом получают $POCl_3$, который в 10 раз токсичнее фосгена ($COCl_2$) – отравляющего вещества, применявшегося в Первой мировой войне.

Огромное разнообразие *p*-элементов V группы обеспечивается наличием смешанных веществ (галид-сульфидов, галид-нитридов и т. п.) и их различных полимерных форм. Например, полимер:



может существовать в виде циклов ($n = 3$) – неорганический бензол и в виде цепей ($n = \infty$) – неорганический каучук. Получают их реакцией поликонденсации (с выделением HCl) смеси NH_4Cl и PCl_5 при нагревании под давлением.

Еще больше известно органических соединений, включающих N и P. Они используются в производстве пластмасс, в медицине и др. В частности, фосфорсодержащие вещества широко применяются для уничтожения насекомых, сорняков, вредителей культурных растений. Например, хлорофос: $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POCH}(\text{OH})\text{CCl}_3$ и др. Но они очень токсичны и требуют осторожного обращения.

Лабораторная работа «Неметаллы пятой группы»

Цель работы: Получение и изучение свойств соединений неметаллов пятой группы Периодической системы химических элементов

Приборы и реактивы. Растворы: серной кислоты (разб.) и (конц.), азотной кислоты (разб.) и (конц.), перманганата калия, дихромата калия, аммиака, нитрита натрия или нитрита калия, иодида натрия или иодида калия, молибдата аммония, ортофосфата натрия или ортофосфата калия; смесь кристаллических хлорида аммония и гидроксида натрия, смесь кристаллических нитрата калия и гидроксида калия, магний (стружка), цинк (гранул.), медь (лента), оксид марганца (IV), красный фосфор; универсальная индикаторная бумага, стеклянная палочка, штатив с пробирками, тигель, горелка.

Опыт 1. Получение и обнаружение аммиака

Смесь кристаллических хлорида аммония и гидроксида натрия (или КОН) поместить в пробирку и осторожно нагреть на спиртовке.

Выделение аммиака установить с помощью влажной универсальной индикаторной бумаги или с помощью стеклянной палочки, смоченной концентрированной соляной кислотой.

Записать наблюдения, а также уравнения реакций образования аммиака и белого дыма около стеклянной палочки.

Опыт 2. Восстановительные свойства аммиака

В две пробирки поместить по 5–6 капель растворов перманганата калия и дихромата калия, подкислить их серной кислотой и прибавлять по каплям раствор аммиака до обесцвечивания первого и изменения окраски второго.

Написать уравнения реакций и найти в них коэффициенты методом полуреакций.

Опыт 3. Окислительно-восстановительная двойственность нитритов

а) *Окислительные свойства нитритов.* Провести в пробирке (под тягой!) реакцию между растворами NaNO_2 (или KNO_2) и подкисленным раствором NaI (или KI), обратить внимание на изменение окраски раствора и цвет выделяющегося газа. В отчете описать опыт и составить уравнения реакций: а) нитрита с иодидом в присутствии серной кислоты; б) окисления образующегося оксида азота (II) кислородом воздуха на выходе из пробирки. Первую реакцию уравнивать методом полуреакций.

б) *Восстановительные свойства нитритов.* Выбрать из штатива два известных окислителя и провести их восстановление нитритом натрия (или калия) в кислой среде. Описать ход опыта, написать уравнения реакций.

Объяснить причину окислительно-восстановительной двойственности нитритов.

Опыт 4. Взаимодействие азотной кислоты с металлами

Внимание! Опыты с азотной кислотой проводятся в вытяжном шкафу. В отдельных пробирках провести шесть опытов по взаимодействию разбавленной HNO_3 (из штатива) и концентрированной HNO_3 (хранится в вытяжном шкафу) с магнием, цинком и медью. Гранулы цинка и меди после опыта обмыть струей воды и вернуть для повторного использования. Описать наблюдения, составить уравнения реакций и подобрать в них коэффициенты методом полуреакций, сделать выводы. Объяснить влияние природы металла и концентрации азотной кислоты на состав продуктов её восстановления в этих реакциях.

Опыт 5. Вскрытие минерала расплавленным нитратом

Смесь твердых KNO_3 и KOH расплавить в тигле на пламени спиртовки и добавить в расплав немного MnO_2 . Наблюдать образование в расплаве манганата калия, имеющего красивую окраску цвета морской волны или бирюзы. Составить уравнение реакции, подобрать коэффициенты методом полуреакций.

Опыт 6. Получение и обнаружение фосфорной кислоты

Поддействовать концентрированной азотной кислотой на небольшое количество красного фосфора (опыт проводить под тягой, обратить внимание на окраску выделяющегося газа). К полученному раствору прибавить 1–2 капли молибдата аммония. Описать наблюдения и составить уравнение реакции фосфора с HNO_3 по методу полуреакций.

Опыт 7. Гидролиз фосфатов

Определить pH раствора Na_3PO_4 или K_3PO_4 . Написать молекулярные и ионные уравнения ступенчатого гидролиза этой соли. Используя табличные значения констант ступенчатой диссоциации ортофосфорной кислоты ($K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$, вычислить константу гидролиза и степень гидролиза в 1 М растворе по каждой ступени.

Записать все уравнения реакций и все расчеты. Указать, какая из ступеней гидролиза имеет практическое значение, а какие можно в общем случае не учитывать.

Опыт 8. Получение нерастворимых фосфатов

Используя раствор ортофосфата натрия (или калия) и растворы других солей, имеющих в штативе, провести по своему выбору не менее пяти ионообменных реакций получения нерастворимых фосфатов.

Написать уравнения реакций и привести после каждой из них справочную величину произведения растворимости полученной соли, например:



Указать практическое значение проведенных реакций, какие из них используются при водоподготовке для «умягчения» воды?

Контрольные задания

1. В V группе периодической системы содержатся, в порядке возрастания атомного номера следующие элементы: N, P, As, Sb, Bi. Наиболее типичным для элементов этой группы являются состояния со степенями окисления -3 , 0 , $+3$, $+5$.

а) Запишите формулы:

– гидрида азота со степенью окисления -3 ;

– оксида мышьяка со степенью окисления $+3$;

– кислородсодержащей кислоты фосфора со степенью окисления $+5$.

б) Красный фосфор реагирует с концентрированной серной кислотой по уравнению

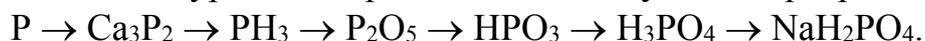


Укажите, к какому типу относится данная реакция.

2. На основании рассмотрения свойств свободных элементов, их гидридов и хлоридов объясните, почему азот и фосфор относят к одной и той же группе периодической системы. Что называется аллотропией? Назовите два аллотропа фосфора и укажите два физических и два химических свойства, которыми различаются эти аллотропы.

3. Азотную и фосфористую кислоты можно получить из оксидов азота и фосфора соответственно. Приведите уравнения, описывающие реакции их получения.

4. Напишите уравнения реакций для следующих превращений:



5. Как различить следующие вещества: гидроксид бария, фосфорную кислоту, нитрат серебра, бромид натрия, нашатырь? Привести уравнения.

6. К раствору, содержащему 24,5 г фосфорной кислоты, добавили 35 г гидроксида натрия. Рассчитайте массу образующегося фосфата кальция.

7. Определите молярную и эквивалентную концентрации 50 % раствора фосфорной кислоты, если плотность раствора кислоты равна 1300 кг/м³.

8. Сколько (по массе) песка, угля и фосфоритов, содержащих 0,8 массовых долей фосфата кальция, потребуется для получения 248 кг фосфора?

9. К раствору, содержащему 4,9 г фосфорной кислоты, прибавили 4 г гидроксида натрия, и полученный раствор выпарили. Определите количество полученного остатка. Назовите формулу соединения.

10. Определите массовую долю (в %) фосфорной кислоты ($\rho = 1160 \text{ кг/м}^3$) в 10 н растворе.

11. Для нейтрализации 80 мл раствора ортофосфорной кислоты потребовалось 20 мл 2 н раствора гидроксида натрия. Определите эквивалентную концентрацию ортофосфорной кислоты.

12. Сколько граммов перманганата калия потребуется для того, чтобы в выделившемся при его разложении кислороде сжечь фосфор, образовавшийся оксид растворить в воде и получить 200 г 4 % раствора метафосфорной кислоты?

13. При 800 °С плотность паров фосфора по воздуху равна 4,27. Из скольких атомов состоит молекула фосфора?

14. Сколько килограммов фосфора можно получить из 100 кг фосфорита, содержащего 0,6 массовых долей фосфата кальция?

15. Фосфор с хлором образует два соединения, одно из них содержит 22,54 % фосфора, а другое – 14,87 % фосфора. Выведите формулы обоих соединений.

16. Напишите формулы хлорида, бромида, иодида, перхлората фосфония.

17. Назовите соли: Na_2HPO_4 , $NaPO_3$, KH_2PO_4 , $MgHPO_4$, $Mg(H_2PO_4)_2$, $Ca_2P_2O_7$, $Cu(PO_3)_2$.

18. Сколько граммов гидроксида натрия потребуется для того, чтобы 100 г дигидрофосфата натрия превратить в гидрофосфат натрия?

19. Сколько килограммов 80 % раствора серной кислоты требуется для получения фосфорной кислоты из 200 кг фосфорита, содержащего 78 % фосфата кальция?

20. Плотность по воздуху паров одного из оксидов фосфора равна 7,6. Массовая доля фосфора в оксиде 56,4 %. Определите молекулярную формулу оксида.

21. Сколько граммов соли образуется в реакции, для которой взяты 1 моль фосфорной кислоты и 1 моль гидрофосфата натрия? Назовите эту соль.

22. Сколько (по массе) фосфора потребуется для получения 200 кг фосфорной кислоты, если практический выход кислоты составляет 90 %?

23. К раствору, в котором содержится 12,8 г гидроксида натрия, прибавили 17 г фосфорного ангидрида. Объем раствора равен 320 мл. Определите молярные концентрации образовавшихся солей и назовите эти соли.

СЕРА

Общая характеристика

В соответствии с электронной конфигурацией атомов (s^2p^4) p -элементы VI группы образуют соединения в степени окисления (-2). В этой степени окисления O и S определяют форму существования в природе большинства других элементов, т. к. серы на Земле (0,03 %) больше, чем любого из галогенов, (по распространенности сера занимает 14-е место), а кислород является самым распространенным элементом – его кларк 58 %.

Поэтому основные руды – это оксиды и кислородосодержащие соли (алюмосиликаты, силикаты, карбонаты, сульфаты и т. п.), а также сульфиды. Отсюда название группы – халькогены (X), т. е. рудообразующие.

Причем элементы начала периодов таблицы Менделеева, в атомах которых есть свободные валентные орбитали, встречаются в природе чаще в виде оксидов (поскольку O, как и F, является π -донором): Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и др. А элементы, имеющие несвязывающие электронные пары на валентном уровне, образуют обычно сульфидные руды (S, как и Cl, – сильный π -акцептор): Bi_2S_3 , Ag_2S , HgS и др.

Самородная сера образуется или вблизи вулканов при взаимодействии выделяемых ими газов: H_2S и SO_2 , или как продукт жизнедеятельности серобактерий, использующих в качестве источника энергии серусодержащие сложные вещества.

В промышленности получение серы сводится к очистке самородной серы переплавкой, а кислород извлекают из воздуха ректификацией после сжижения.

Содержание селена и теллура в земной коре не очень мало (10^{-4} и 10^{-7} % соответственно), но они собственных минералов не образуют, сопутствуют в природе сере, поэтому их относят к рассеянным элементам и получают из отходов производств, перерабатывающих серусодержащее сырье.

Полоний в природе сопутствует урану (продукт его радиоактивного распада), мало изучен, т. к. устойчивых изотопов не имеет и является очень редким элементом (10^{-15} %). Используется в качестве источника α -частиц.

Простые вещества

Структура и физические свойства. Благодаря наличию двух неспаренных электронов в атомах, для X свойственна аллотропия простого вещества.

Обе аллотропные формы кислорода: озон (O_3) и собственно кислород (O_2) – имеют молекулярную структуру. Однако молекулы озона полярны вследствие угловой их формы (sp^2 -гибридизация) и имеют меньшую кратность связей (кс): в O_2 кс = 2, а в O_3 кс = 1,5. Как следствие, озон (в отличие от кислорода) интенсивнее окрашен в конденсированном состоянии (синий цвет вместо голубого); имеет большую (в 9 раз) растворимость в воде и значительно более высокие температуры плавления и кипения. К тому же, озон диамагнитен, в отличие от парамагнитного кислорода, что можно объяснить с помощью диаграмм метода молекулярных орбиталей.

Оба неспаренных валентных p -электрона в случае серы и ее аналогов участвуют в организации σ -связей, образуя многоатомные молекулы (с диамагнитными свойствами). Эти молекулы представляют собой зигзагообразные циклы: S_8 (желтая сера), Se_8 (красный селен, неустойчив), – или цепи Δ_n , где Δ – S, Se, Te, а значение n может достигать сотен тысяч.

При переходе от O_2 к S_8 за счет роста атомности молекул (т. е. числа атомов в молекуле) резко повышаются температуры плавления и кипения. Это объясняется не только увеличением M_r (а следовательно снижением скорости теплового движения частиц), но и тем, что большая атомность обеспечивает большее число контактов дисперсионных взаимодействий для каждой молекулы. Кроме того, растет энергия этих взаимодействий, как и в подгруппе Γ_2 , а значит, происходит делокализация электронов (частичное смещение электронной плотности от ковалентных связей внутри молекул к межмолекулярным).

Далее от S к Se, и особенно к Te, эти тенденции усиливаются, т. е. появляется определенная доля металлической связи в межмолекулярном взаимодействии, поэтому оно упрочняется. К тому же, от S к Te еще более растет атомность молекул. Все это способствует росту температур кипения и плавления в подгруппе до теллура.

Окислительные свойства. Аналогично тому, что наблюдалось в подгруппе галогенов, энергия сродства к электрону у атома серы больше, чем у кислорода.

Однако даже в случае серы лишь присоединение одного \bar{e} энергетически выгодно, а двух идет с затратой энергии. Поэтому в свободном состоянии ионы O^{2-} и S^{2-} не существуют, а в гидратированном виде в водных растворах присутствуют лишь S^{2-} . Тем не менее, суммарное изменение энергии Гиббса для окислительно-восстановительных реакций с участием O_2 и серы при переходе их в \bar{e} чаще отрицательно, причем более отрицательно для кислорода.

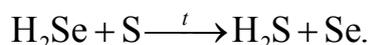
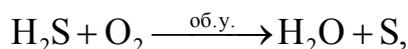
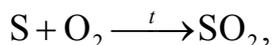
Горит в кислороде все, кроме галогенов, благородных газов и некоторых благородных металлов (золота, платины и др.). Косвенно не получены соединения с O лишь для гелия, неона и аргона. Особенно активен атомарный кислород ("O"), который окисляет, в частности, молекулярный O_2 до озона даже на холоду. Поэтому O_3 образуется во всех достаточно низкотемпературных процессах, продуктом которых является "O". А именно:

- а) в ходе соответствующих химических реакций (например, $HClO \rightarrow HCl + "O"$);
- б) как результат электроразрядов (при грозе или в озонаторе);
- в) под действием жестких УФ-лучей кварцевой лампы, а также Солнца (в верхних слоях атмосферы); благодаря последнему на высоте 10...30 км существует озоновый слой, который, обладая способностью поглощать жесткие солнечные лучи, спасает от их вредного воздействия жизнь на Земле.

Из приведенных выше примеров видно, что для получения O_3 из O_2 , нужно затратить энергию, т. е. озон – эндотермическое вещество, хотя и устойчиво кинетически: даже при 250 °C разлагается медленно. В силу эндотермичности O_3 является более сильным окислителем, чем O_2 : $E^0(O_3/OH^-) = 1,24$ В, в то время как $E^0(O_2/OH^-) = 0,40$ В.

Причины большей термодинамической активности O_3 по сравнению с O_2 , и большей кинетической активности (т. е. более низкие значения $E_{a.k.}$ в реакциях с участием O_3) – это меньшая кратность связей (1,5 вместо 2), положительная поляризация центрального атома кислорода а озоне (его степень окисления (+4), а также полярность молекул O_3 .

От кислорода к полонию окислительная активность халькогенов снижается, что отчасти иллюстрируют следующие реакции:



Кислород реагирует с H_2 выше 180°C (при 500°C – со взрывом), сера – при нагревании до 250°C , селен с H_2 взаимодействует: незначительно даже при нагревании, а теллур и полоний практически не реагируют. Однако все халькогены проявляют окислительные свойства при сплавлении с металлами; получен даже термически достаточно устойчивый полонид платины (IV).

Восстановительные свойства. Кислород окисляется лишь фтором (из простых веществ), а остальные X – всеми галогенами (исключая иод), кислородом. И кроме того, кислотами-окислителями, т. е. концентрированными H_2SO_4 и HNO_3 (табл.).

Характер продуктов окисления халькогенов (табл.) соответствует росту металлических свойств элементов к полонию. К тому же, Po, хотя в ряду напряжений тоже стоит правее водорода, но реагирует с конц. HCl.

Таблица

Восстановительные свойства халькогенов

Халькоген	$E^0(\text{Э}^{4+}/\text{Э}^0)$, В	Продукты взаимодействия с HNO_3 (конц.)
S	0,45	$\left. \begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{H}_2\text{SeO}_3 \\ \text{TeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \end{array} \right\} + \text{NO}$
Se	0,47	
Te	0,53	
Po	0,76	$\text{Po}(\text{NO}_3)_4 + \text{NO}_2$

При 100°C теллур и селен (аморфной модификации) восстанавливают водород воды, а сера под действием воды при 600°C дисмутирует подобно галогенам (с образованием H_2S и SO_2). Селен и теллур вступают в реакцию самоокисления-самовосстановления под действием щелочи:

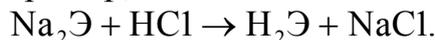


Серу в этих условиях окисляется не до (+4), а до (+6).

Являясь достаточно сильным и окислителем, и восстановителем, сера, как и иод, может служить хорошим антисептиком. Поэтому используется в медицине (серная мазь) и в сельском хозяйстве в качестве средства от болезней растений (серный порошок).

Халькогениды водорода

Устойчивость халькогеноводородов H_2X от O к Po снижается, однако для воды и сероводорода значения ΔG_f^0 отрицательны, поэтому их можно синтезировать из исходных простых веществ. Но эндотермические соединения: H_2Se , H_2Te и особенно H_2Po , разлагающийся при н. у. получают косвенно, например, из солей:



Соли же (халькогениды), как более устойчивые (вследствие большей ионности связей, чем в H_2X), все образуются из исходных простых веществ.

Угловую форму молекул $H_2Э$ можно объяснить sp^3 -гибридизацией валентных орбиталей центрального атома, а уменьшение валентного угла от $104,5^\circ C$ (у H_2O) до $90^\circ C$ (у H_2Te) – снижением степени гибридизации до нуля, поскольку $90^\circ C$ – это угол между p-орбиталями, не участвующими в гибридизации.

За счет полярности молекул (следствие их угловой формы) халькогениды водорода хорошо растворимы в воде. Значение температуры кипения от H_2Te к H_2S (несмотря на увеличение полярности молекул) уменьшается (снижение вклада дисперсионных взаимодействий).

Однако при переходе к воде $T_{кип}$ резко увеличивается (из-за возрастания прочности водородных связей).

Благодаря способности воды к образованию крайне разнообразных по структуре межмолекулярных ассоциатов, вода до сих пор является загадкой для ученых. Причем ее структура значительно изменяется даже при слабых внешних воздействиях, поэтому возможны различные методы «активации» воды. Очевидно, поэтому именно в ней зародилась жизнь (все растительные и животные организмы на 50...99 % состоят из воды, которая обеспечивает их жизнедеятельность).

Кроме того, благодаря наличию H-связей, вода обладает максимальной теплоемкостью и служит аккумулятором солнечной энергии на Земле, поддерживая жизнь.

Значение воды в химии трудно переоценить. Химики шутят: «Чтобы мы не изучали, мы изучаем воду». Даже в неводных средах она присутствует и во многом определяет ход процесса. Так, без следов воды хлор не окисляет натрий, нитрат серебра не реагирует с хлороводородом, гремучая смесь не взрывается и т. д., т. е. вода является катализатором большинства реакций.

Она уникальна и как растворитель, поскольку амфотерна в широком смысле: вода – это и кислота, и основание, и донор электронных пар и их акцептор, образует связи и с катионами, и с анионами, обладает и окислительными, и восстановительными свойствами.

Подчеркнем, что если вода – слабый окислитель: $E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,41 \text{ В}$, и слабый восстановитель: $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0,82 \text{ В}$, то сероводород ($E^0(\text{S}/\text{H}_2\text{S}) = 0,17 \text{ В}$ в кислой среде) легко восстанавливает иод, серную кислоту (до SO_2), и даже кислород воздуха, но медленно. В то время как теллурид водорода H_2Te окисляется на воздухе мгновенно.

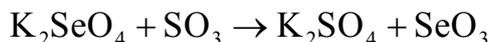
Кислотные свойства H_2X , в подгруппе усиливаются ($K_d(\text{H}_2\text{O})=1,8 \cdot 10^{-16}$, а $K_d(\text{H}_2\text{Te}) = 2,0 \cdot 10^{-3}$).

Кислородосодержащие соединения

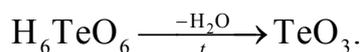
Оксиды. Кислород в оксидах металлов и неметаллов, находясь в степени окисления (-2), проявляет валентные состояния от 2 до 4, а значения координационного числа от 1 до 8. С элементами своей подгруппы он образует устойчивые соединения состава XO_2 и XO_3 . Получены также оксиды: S_8O (где атом O соединен с циклом S_8 ; выше 20°C S_8O разлагается на S и SO_2), S_2O (который является по сути оксид-сульфидом S (IV)) и др.

Оксиды XO_2 можно синтезировать из исходных простых веществ, сернистый газ дешевле получать обжигом пирита. Соединения XO_3 образуются при окислении диоксидов, причем SO_2 взаимодействует даже с кислородом воздуха, но лишь в присутствии катализатора (например, V_2O_5). Этот процесс осуществляется в производстве серной кислоты.

Оксиды остальных халькогенов в степени окисления ($+6$), как менее устойчивые, дешевле получать не окислением XO_2 (для чего требуются жесткие условия), а реакцией замещения:



или дегидратацией:



В молекулах SO_2 и SO_3 (когда эти оксиды находятся в газообразном состоянии) имеет место sp^2 -гибридизация орбиталей атомов серы. Но если диоксид серы и при н.у. остается газом ($T_{\text{кип}} = -10^\circ\text{C}$), то триоксид сжижается ниже $44,8^\circ\text{C}$, такое различие объясняется не только большей атомностью молекул SO_3 , но и большим стремлением S (VI) к четырехкратной координации, поскольку отсутствие у них несвязывающей электронной пары (в отличие от S (IV)) обеспечивает более устойчивую связь S (VI) с кислородом. Это способствует обобществлению атомов O соседними молекулами триоксида серы, вызывая полимеризацию последнего.

Обобществление O осуществляется за счет неучаствующей в σ -перекрывании p-орбитали S (VI) и несвязывающей электронной пары кислорода соседней молекулы (на s-орбитали). При этом sp^2 -гибридизация переходит в sp^3 , стабилизированную π ($p-d$)-перекрыванием d-орбиталей серы и несвязывающей электронной пары кислорода (p-орбитали).

Диоксид серы, не проявляя склонности к полимеризации, тем не менее за счет наличия свободной p -орбитали и стремления атомов серы к sp^3 -гибридизации (стабилизированной $\pi(p-d)$ -перекрыванием) склонен при н. у. к реакциям присоединения (воды, оксидов металлов и т. п.). С пигментами диоксид образует бесцветные соединения по ассоциативному механизму, что используется для мягкого отбеливания (шерсти, шелка, бумаги).

При переходе от серы к полонию повышается способность атомов халькогенов к более высокой координации (см. табл.) за счет роста их валентности и атомного радиуса.

Таблица

Характеристика оксидов XO_2

Оксид	Тип гибридизации	Значение координационных чисел в оксидах	
		к. ч. (X)	к. ч. (O)
SO ₂	sp^2	2	1
SeO ₂	sp^3	3	1 и 2
TeO ₂	sp^3d^2	6	3
PoO ₂	sp^3d^3f	8	4

Из-за увеличения радиуса халькогена уменьшается отталкивающее действие несвязывающей электронной пары, а также растут эффективные заряды на атомах X и O (как результат повышения разности электроотрицательности). Все это приводит к тому, что (в отличие от SO₂) SeO₂ полимеризуется в цепи, а TeO₂ и PoO₂ даже организуют координационные кристаллические решетки и, как следствие, являются при н.у. твердыми веществами.

В твердом состоянии при н.у. находятся и их оксиды в степени окисления (+6), причем, они, как и SO₃, могут существовать в стекловидной и асбестовидной формах.

Гидроксиды. Кислоты халькогенистые (H₂XO₃) и халькогеновые (H₂XO₄), кроме гидроксидов теллура, получают действием воды на соответствующие оксиды.

При растворении SO₂ в воде (предел: 40 V в 1 V при н. у.) образуются, в основном, клатраты SO₂·7,67 H₂O г и гораздо в меньшем количестве молекулы H₂SO₃.

В молекуле серной кислоты атом S координационно насыщен, все его валентные электроны являются связывающими. И сама кислота гораздо устойчивее сернистой: выделена в свободном состоянии; а начинает разлагаться (на H₂O и SO₃) лишь при $T_{\text{кип}} = 279,6$ °C. За счет такой

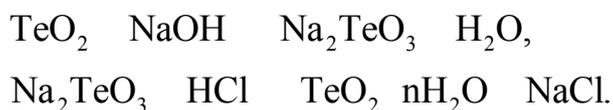
устойчивости серной кислоты оксид серы (VI) при растворении в воде полностью переходит в молекулы (и ионы) этой кислоты вплоть до 100%-й H_2SO_4 . Более того, последняя тоже способна растворять серный ангидрид до 65 % (мас.) с образованием олеума (смесь поликислот: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$, где $n = 2 \dots 4$).

Процесс формирования поликислот сопровождаются небольшим выделением тепла, поэтому в производстве серной кислоты сначала получают олеум, который потом разводят водой до 98%-й H_2SO_4 , а непосредственное взаимодействие SO_3 с H_2O из-за очень значительного экзотермического эффекта приводит к образованию плохо конденсируемого сернокислотного тумана.

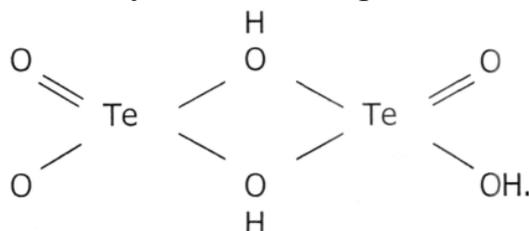
SO_3 и H_2SO_4 с большим экзотермическим эффектом (жадно) поглощают воду, образуя достаточно прочные гидраты состава: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1 \dots 6$), поэтому применяются как осушающее средство.

Селеновая кислота тоже образует гидраты ($n = 1, 2, 4$). В отличие от серной кислоты, жидкой при обычных условиях селеновая является твердой ($T_{\text{пл}} = 63 \text{ }^\circ\text{C}$) за счет большей координирующей способности селена. По той же причине селенистая кислота устойчивее сернистой (дегидратируется лишь при $70 \text{ }^\circ\text{C}$), поэтому выделена в свободном состоянии (в виде твердого вещества, растворимого в воде).

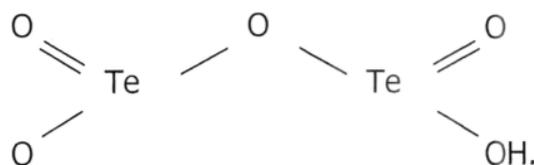
В то же время теллуристая кислота малорастворима за счет стремления Te к шестикратной координации (и, как результат, к большей степени обобществления атомов O). Получают ее из оксида по реакциям:



Приведенная формула теллуристой кислоты отражает переменность ее состава вследствие дегидратации, протекание которой (уже с момента ее образования) объясняется следующим. В мономере H_2TeO_3 атом Te координационно ненасыщен, поэтому идет процесс оляции, т. е. образование оловых мостиков (гидроксомостиков) за счет обобществления OH-групп соседними молекулами мономера:

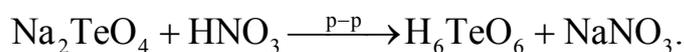
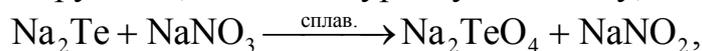


Эти мостики из-за сильного поляризующего действия двух атомов Te (IV) дегидратируются (отщепляют молекулы H_2O) и переходят в оксомостики (процесс оксоляции):



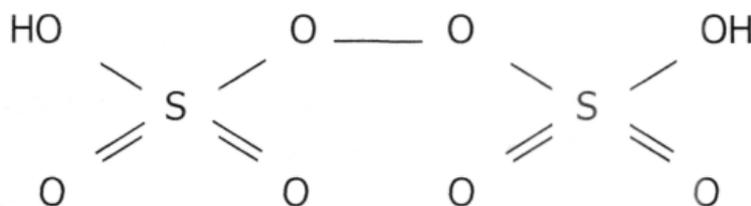
Однако в результате оксоляции координационное число теллура уменьшается! Что обуславливает процесс оляции с другими соседними молекулами, и т. д. В итоге происходит полимеризация продукта, сопровождающаяся его дегидратацией, и как следствие, снижение его растворимости.

В молекуле ортотеллуровой кислоты H_6TeO_6 атом Te координационно насыщен, поэтому подобные процессы не протекают и кислота растворима. Синтезируют ее, как и теллуристую кислоту, тоже в 2 стадии:

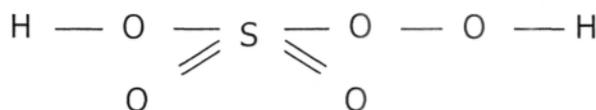


Нагреванием кристаллов ортотеллуровой кислоты выше температуры плавления ($136\text{ }^\circ\text{C}$) можно получить мета кислоту H_2TeO_4 (сиропобразная жидкость при н.у.).

Важно отметить, что окислением кислородосодержащих соединений с центральным атомом в высшей степени окисления можно синтезировать надкислоты, содержащие пероксогруппы O_2^{-2} (т. е. $-O-O-$) вместо оксочастиц O^{-2} . В частности получены двенадсерная кислота ($T_{пл} = 65\text{ }^\circ\text{C}$):



и мононадсерная ($T_{пл} = 47\text{ }^\circ\text{C}$):



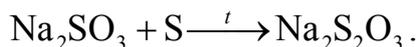
Они являются сильными кислотами (но вторая константа диссоциации у H_2SO_5 очень мала $- 10^{-10}$); легко гидролизуются (с образованием H_2O_2 и H_2SO_4). Их устойчивость к восстановителям снижается в ряду: $H_2O_2 > H_2S_2O_8 > H_2SO_5$, т. к. прочность мостика ($-O-O-$) тем меньше, чем больше электрофильность радикалов на его концах и чем выше асимметрия электронной плотности связи $O-O$.

Окислительно-восстановительные свойства. В соответствии со значениями $E^0(X^{6+}/X^{4+})$ восстановительные свойства соединений селена и теллура в степени окисления (+4) из-за эффекта *d*-сжатия слабы – проявляются лишь при действии сильных окислителей (Cl_2 или $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде). Соединения серы (VI) особенно устойчивы и, как следствие;

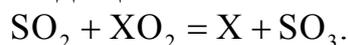
1) Сера (IV) легко окисляется O_2 воздуха:



и даже серой:



Продукт – тиосульфат представляет собой сульфат, в котором одна оксочастица O^{-2} замещена на тиочастицу S^{-2} . Кроме того, S (IV) окисляется своими аналогами, находящимися в степени окисления (+4):

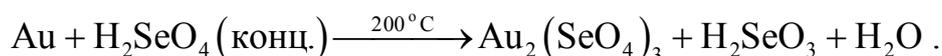


Эта реакция используется при получении Se и Te из отходов производства.

2) Для соединений серы (IV), в отличие от селена (IV) и теллура (IV), характерна дисмутация:

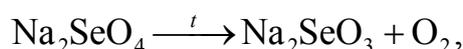


3) Соединения серы (VI) – наиболее слабые окислители из соединений халькогенов. (Сравним: $E^0(SeO_4^{2-}/H_2SeO_3)=1,15$ В, а $E^0(SO_4^{2-}/H_2SO_3)=0,17$ В). Так, в отличие от серной кислоты, концентрированная теллуровая и даже разбавленная селеновая окисляют хлорид-ионы; кроме того, H_2SeO_4 в кислой среде переводит Mn^{2+} в MnO_4^- , а SeO_3 взрывается при контакте с органическими веществами; возможна и реакция:

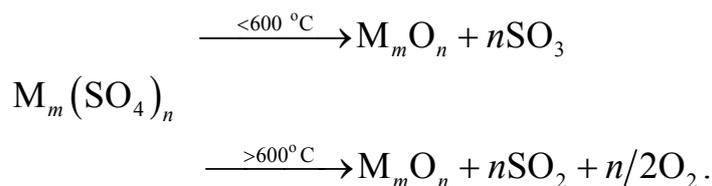


В то же время концентрированная серная кислота не действует на золото, а также на железо (вследствие его пассивации плотной оксидной пленкой), хотя растворяет большинство металлов (Ag при нагревании до $160^\circ C$). Причем, чем активнее металл, тем полнее он восстанавливает серу (VI): Ag^0 в основном до SO_2 , а Ca^0 – до H_2S (в качестве продукта восстановления может быть и S^0).

4) В отличие от селенатов и теллуридов щелочных металлов, термически неустойчивых:



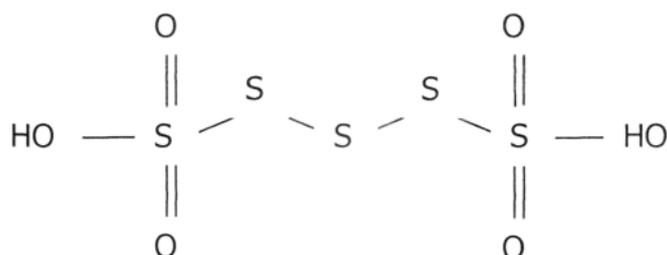
сульфаты щелочных металлов даже кипят без разложения. Однако соли многозарядных металлов разлагаются на оксиды при нагревании:



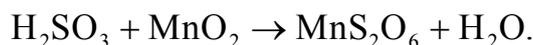
Отметим, что дегидратацией $NaHSO_3$ получают дисульфит ($Na_2S_2O_5$), а нагреванием гидросульфата щелочного металла – дисульфат ($Na_2S_2O_7$). При большем нагревании подобных солей их димерные (и более полимерные) анионы переходят в мономерные (за счет летучести соответствующих оксидов), как например, трисульфат:



Политиосоединения. Политионовые кислоты, имеющие общую формулу; $H_2S_nO_6$, где $n = 2 \dots 6$, представляют собой два сульфатных радикала HSO_3 , соединенных друг с другом или непосредственно центральными атомами серы ($n = 2$) или через атом S, или через гомоядерную цепь серы ($n > 2$). Например, тетратионовая кислота графически изображается следующим образом:



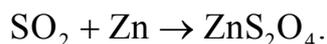
Они относятся к сильным кислотам, но легко разлагаются с образованием H_2SO_4 и S (или SO_2 в случае дитионовой кислоты). Их соли более устойчивы, выделены в свободном состоянии и используются в качестве восстановителей. Получают, например, дитионаты окислением соединений S (IV):



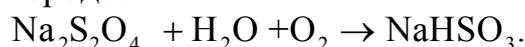
Восстановлением серы (IV) синтезируют, в частности, дитионистую кислоту:



или ее соль:



Обрабатывая дитионит цинка содой, получают $Na_2S_2O_4$. Его водный раствор активно проявляет восстановительные свойства, и используется для поглощения кислорода:



Даже в отсутствии O_2 дитионит натрия неустойчив: медленно дисмутирует с образованием дисульфита и тиосульфата.

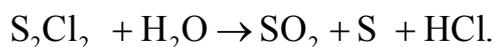
Галиды и оксид-галиды

Устойчивость галидов халькогенов увеличивается от I к F и от S к Te, а также с понижением степени окисления X от (+6) до (+4), т. к. при этом растет разность электроотрицательности элементов, образующих данные вещества. Поэтому соединения SCl_4 , SeBr_4 и TeI_4 – предельные. Для серы не получены SBr_4 и SCl_6 , а тем более SI_4 и SBr_6 .

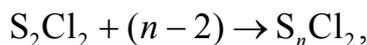
Зато синтезированы галиды халькогенов в нехарактерных для них низких степенях окисления (+1) и (+2): S_2I_2 , ЭCl_2 , TeBr_2 , – но они дисмутируют при нагревании:



и под действием воды:



Из галидов серы наибольшее практическое значение имеют гексафторид (SF_6) – газ, хлористая сера (S_2Cl_2) – бесцветная жидкость ($T_{\text{кип}} = 138\text{ }^\circ\text{C}$; ее молекулы – структурный аналог пероксида водорода). Последняя применяется как хлорирующий агент. Кроме того, за счет протекания реакции:

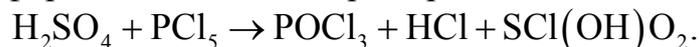


где n принимает значения до 100, хлористая сера служит хорошим растворителем I_2 , % МГП, многих органических веществ, а также S (22 г в 100 г S_2Cl_2 ; этот раствор используется для вулканизации резины). Однако водой S_2Cl_2 разлагается с образованием HO и I неустойчивой тиосернистой кислоты ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Гексафторид серы ($T_{\text{кип}} = -64\text{ }^\circ\text{C}$) применяется в качестве газового электроизолятора, т. к. является достаточно инертным веществом (разлагается лишь выше $800\text{ }^\circ\text{C}$, не реагирует с кислотами и щелочами) в силу своей кинетической устойчивости. В частности, термодинамически обусловленная реакция гидролиза SF_6 ($\Delta G^0 = -460\text{ кДж/моль}$) не протекает, т. к. ни ассоциативный механизм замещения F^- -ионов на OH^- -ионы (вследствие предельной координационной насыщенности атомов серы), ни диссоциативный механизм (за счет значительной прочности связи S–F) оказываются не осуществимы. Напротив, SF_4 и TeF_6 легко гидролизуются по ассоциативному механизму (ибо предельное значение координационного числа теллура равно 8).

Из хлорид-оксидов халькогенов наибольшее практическое значение (в качестве хлорирующих агентов и как растворители) имеют оксид-дихлорид серы SCl_2O и диоксид-дихлорид серы SCl_2O_2 (они представляют собой хлорангидриды соответственно сернистой и серной кислот), а

также неполный хлорангидрид $\text{SCl}(\text{OH})\text{O}_2$. Получают их действием пентахлорида фосфора на кислоты; например:



Смесь неполного фторангидрида серной кислоты $\text{SF}(\text{OH})\text{O}_2$ и пентафторида сурьмы SbF_5 в 1015 раз сильнее 100%-й H_2SO_4 в свое время, как самая сильная кислота, была занесена в книгу рекордов Гиннеса (в 2004 году опубликованы данные о получении в лаборатории Калифорнийского университета значительно более сильной кислоты, формула которой $\text{H}(\text{CHV}_{11}\text{Cl}_{11})$).

Экологический аспект переработки сульфидных руд

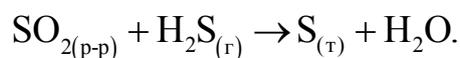
Из всех соединений, получаемых на химических производствах, наибольшее практическое значение имеет серная кислота. Можно сказать, что масштабы ее потребления определяют промышленный потенциал страны. Она необходима при переработке нефти, для никелирования изделий, в производстве моющих средств, пластмасс, красок, кожи, удобрений, взрывчатых веществ, ядохимикатов, лекарств, косметики и др. (например, в Японии развитие промышленной химии началось (в 1873 г.) лишь после создания установки для получения серной кислоты).

Однако производство серной кислоты, в частности, обжиг пирита, а также переработка других сульфидных руд (например, Cu - и Ni , Co -содержащих на Норильском металлургическом комбинате) сопряжены с выбросом в атмосферу в значительных количествах токсичного SO_2 , что губит растения, здоровье человека и животных.

Кроме того, подсчитано, что вклад SO_2 в образование кислотных дождей в промышленных районах составляет около 60 %. Причем концентрация ионов водорода в дождевой воде доходит до 0,01 моль/л, в результате получают мертвые озера, в которых pH воды 4,5 (а норма 8). Как следствие, в них невозможна жизнь не только рыб, но и растений, и даже микроорганизмов.

К тому же, кислая вода извлекает из донных осадков Al , Hg , Pb и др., которые отравляют подземные воды и реки. Кислотные дожди резко усиливают также процессы коррозии. Поэтому необходима очистка отходящих производственных газов от SO_2 .

Для поглощения сернистого газа используют растворы $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ или Na_2SO_3 (при взаимодействии их с SO_2 образуется NaHSO_3), взвесь CaCO_3 (продукты CaSO_3 и CO_2), сорбенты; а также можно осуществлять процесс Клауса:



Возможно также заменить пирометаллургический метод переработки сульфидных руд (в частности, обжиг пирита) гидрометаллургическим. Например, обрабатывать пирит водой и кислородом в вибраторе-смесителе. При этом сразу получается H_2SO_4 (но разбавленная, и ее затем нужно концентрировать) и Fe_2O_3 , который можно направлять на металлургическую переработку.

Лабораторная работа «Сера и её соединения»

Цель работы: получение и изучение свойств серы и её соединений.

Прибора и реактивы. Растворы: серной кислоты (конц.) и (разб.), соляной кислоты (разб.), азотной кислоты (конц.), гидроксида натрия, хлорида бария (II), сульфида железа (II), перманганата калия, дихромата калия, сульфата цинка (II), нитрата свинца (II), хлорида олова (II), сульфида аммония или сульфида натрия, сульфида алюминия; смесь порошков цинка (или алюминия, железа) с серой в соотношении 1 : 2, сера (порошок), сульфит натрия (крист.), магний (стружка), цинк (гранул), медь (порошок), вода дистил., универсальная индикаторная бумага, стеклянная палочка, штатив с пробирками, горелка.

Опыт 1. Окислительные и восстановительные свойства серы

а) *Окислительные свойства серы.* В сухую пробирку насыпать смесь порошков цинка (или алюминия, железа) с серой в соотношении 1:2. Пробирку нагреть на пламени спиртовки в вытяжном шкафу. Доказать опытом, что образовавшийся белый порошок содержит в своем составе ион S^{2-} . Написать уравнение реакции.

б) *Восстановительные свойства серы.* В пробирку насыпать один микрошпатель порошка серы и добавить 5–6 капель концентрированной азотной кислоты. Смесь нагреть на пламени спиртовки до полного исчезновения серы. Какой газ при этом выделяется? К полученному раствору добавить 1–2 капли раствора хлорида бария. На присутствие какого иона указывает образование белого осадка?

Описать опыт и написать уравнение взаимодействия серы с азотной кислотой. Сделать общий вывод о химических свойствах серы.

Опыт 2. Получение сероводорода и изучение его свойств

а) *Получение сероводорода и его горение.* Пробирку, на $\frac{1}{3}$ наполненную мелкими кусочками сульфида железа (II), закрепить в штативе. Добавить в неё 5–6 капель концентрированной соляной кислоты. Быстро

закрывать пробирку пробкой с отводной трубкой. Выделяющийся газ зажечь у конца отводной трубки. Над пламенем горящего газа подержать смоченную водой синюю лакмусовую или универсальную индикаторную бумажку. Наблюдать изменение её цвета.

В отчёте описать опыт и наблюдения. Написать уравнения реакций: 1) получения сероводорода; 2) его горения; 3) взаимодействия с водой газа, полученного при горении сероводорода. Объяснить изменение цвета индикаторной бумажки.

б) *Восстановительные свойства сероводорода.* В две пробирки внести по 5 капель перманганата калия и дихромата калия. Растворы подкислить серной кислотой и в каждую из пробирок добавить по каплям сероводородную воду до изменения окраски каждого раствора. Объяснить изменение окраски растворов, написать уравнения реакций. Коэффициенты перед веществами найти методом полуреакций.

в) *Кислотные свойства сероводорода.* Что представляет собой водный раствор H_2S , какие молекулы и ионы находятся в этом растворе? С помощью универсальной индикаторной бумаги определить водородный показатель сероводородной воды. Написать схемы двух ступеней диссоциации H_2S в растворе и выражения для расчета констант диссоциации по обеим ступеням. Выписать из справочника численные значения констант диссоциации. Сделать вывод о силе сероводородной кислоты.

Опыт 3. Получение сульфидов и изучение их растворимости

а) *Получение сульфидов.* В 5 пробирок налить по 4–5 капель растворов сульфата цинка, сульфата марганца (II), нитрата свинца (II), хлорида сурьмы (III) и хлорида бария. В каждую пробирку добавить раствор сульфида аммония или сульфида натрия. В каких пробирках выпал осадок? Если осадок не выпал, объяснить причину. Отметить окраску полученных осадков и написать уравнения реакций их получения. Полученные сульфиды сохранить для следующего опыта.

б) *Исследование растворимости сульфидов в HCl .* В пробирки, с полученным в опыте 3-мя сульфидами, добавить соляную кислоту и отметить, в каких пробирках наблюдалось растворение осадков. Написать уравнения реакций в молекулярном и в ионном виде.

в) *Исследование растворимости сульфидов в HNO_3 .* В пробирки, в которых осадки сульфидов не растворились в соляной кислоте, добавить концентрированную азотную кислоту (опыт проводить в вытяжном шкафу!). Отметить выделение газа (какого?). Написать уравнения реакций, коэффициенты перед веществами найти методом полуреакций. По результатам опытов 3а, 3б и 3в составить таблицу.

Таблица

Номер опыта	Сульфид	Растворимость		
		в воде	в HCl	в HNO ₃

Опыт 4. Изучение свойств соединений серы (IV)

а) *Восстановительные свойства сульфита натрия.* В пробирку с 5–6 каплями перманганата калия добавить 3–4 капли серной кислоты и несколько кристалликов сульфита натрия. Что наблюдается? Написать уравнение реакции, коэффициенты найти методом полуреакций.

б) *Диспропорционирование сульфита натрия.* Поместить микрошпатель кристаллического сульфита натрия в сухую пробирку и нагреть в пламени спиртовки в течение 4...5 мин. После того, как пробирка остынет, растворить её содержимое в воде. Полученный раствор разделить на две части. К первой части добавить реактив для обнаружения сульфид-ионов. Какое другое соединение образуется при диспропорционировании сульфита натрия и как его обнаружить? Написать уравнения всех реакций.

в) *Окислительные свойства сульфита натрия.* В свежеприготовленный раствор сульфита натрия добавить раствор сульфида аммония (или натрия). Отметить образование осадка. Какую функцию проявляет сульфит по отношению к сульфиду? Почему раствор сульфита натрия не готовится заранее, а используется свежеприготовленный?

Какие свойства – окислительные или восстановительные выражены сильнее у сульфита натрия и других соединений серы (IV)?

Опыт 5. Изучение свойств серной кислоты

а) *Дегидратирующие свойства серной кислоты.* Стеклопалочкой, смоченной концентрированной серной кислотой, написать что-нибудь на листочке бумаги. Бумагу слегка прогреть, держа её высоко над пламенем горелки. Что наблюдается? В отчёте описать опыт, дать его объяснение и сделать вывод.

б) *Взаимодействие серной кислоты с металлами.* Подействовать в трех пробирках разбавленной серной кислотой на магний, цинк и медь. Написать уравнения реакций H₂SO₄ с магнием и цинком. Почему разбавленная серная кислота не взаимодействует с медью?

Повторить опыт, подействовав на металлы концентрированной кислотой (под тягой!), наблюдать выделение газов в первой и третьей пробирках (определить газы по их запаху) и образование белого осадка во второй. Написать уравнения реакций, подобрать коэффициенты методом полуреакций. В выводе сформулировать главное отличие концентрированной серной кислоты от разбавленной в окислительно-восстановительных реакциях с металлами.

Опыт 6. Гидролиз солей, содержащих серу

а) *Обратимый гидролиз сульфидов.* На полоску универсальной индикаторной бумаги нанести каплю раствора сульфида натрия и отдельно каплю раствора сульфида аммония. Определить рН растворов, записать уравнения реакций гидролиза, сделать вывод о полноте гидролиза этих соединений.

б) *Необратимый гидролиз сульфида алюминия.* К 3–4 каплям сульфата алюминия прибавить несколько капель сульфида аммония. Наблюдать выпадение осадка. Проверить отношение полученного осадка к кислотам и щелочам, предварительно разделив его на две части. Написать уравнения реакций гидролиза сульфида алюминия и взаимодействия полученного осадка с кислотой и щелочью.

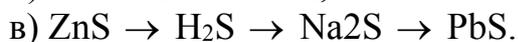
в) *Обратимый гидролиз сульфита натрия.* Определить рН раствора сульфита натрия, сделать вывод и написать уравнения гидролиза в ионном и молекулярном виде.

г) *Необратимый гидролиз сульфита алюминия.* К 3–4 каплям сульфата алюминия прибавить по каплям раствор сульфита натрия, который приготовить предварительным растворением кристаллической соли в воде. Наблюдать выпадение осадка и выделение газа. Написать уравнение реакции.

д) *Обратимый гидролиз сульфатов.* Определить рН растворов сульфатов цинка, алюминия и кадмия. Написать уравнения их гидролиза в молекулярном и ионном виде. Провести аналогичный опыт с растворами сульфатов натрия и калия, почему гидролиз этих солей не наблюдается? Сделать общий вывод по опыту 6.

Контрольные задания

1. Напишите уравнения реакций, отражающие следующие превращения:



Определите степень окисления серы и укажите, какие реакции из них окислительно-восстановительные.

2. Сколько кубических метров оксида серы(IV) образуется при сгорании 1 т серы?

3. Для дезинфекции зернохранилищ сжигают серу из расчета 24 г на 1 м³. Сколько килограммов серы потребуется для дезинфекции помещения объемом 1000 м³? Каков объем (н. у.) образующегося SO₂?

4. Приведите пример реакции, в которой проявятся окислительные свойства серы.

5. Приведите пример реакции, в которой проявятся восстановительные свойства серы.

6. Какой объем при н. у. будут занимать 6,8 г сероводорода?

7. С какими из перечисленных веществ будет взаимодействовать сероводород: Pb(NO₃)₂, KOH, HCl, NaCl, FeCl₃? Напишите соответствующие молекулярные и ионные уравнения реакций. Укажите окислитель и восстановитель.

8. Определите молярную концентрацию нитрата свинца в растворе, если при пропускании избытка сероводорода через 100 мл раствора выпало 4,78 г осадка.

9. Сколько молей сероводорода будет поглощено раствором, содержащим 20 г гидроксида натрия, при образовании кислой и средней соли.

10. Массовая доля основного продукта FeS в сульфиде железа составляет 97 %. Какой объем сероводорода получится из 1 кг такого сульфида? Какой газ будет примесью сероводорода, если примесью сульфида будет свободное железо?

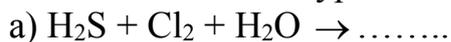
11. Почему нельзя сушить сероводород, пропуская его через концентрированную серную кислоту? Ответ поясните, приведя уравнение реакции.

12. При пропускании сероводорода через бромную воду исчезает окраска, но одновременно выпадает осадок. Составьте уравнение реакции, укажите степень окисления элементов.

13. Напишите электронно-ионное уравнение и подберите коэффициенты:



14. Закончите уравнения реакций:

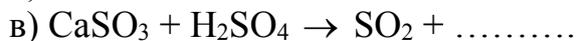
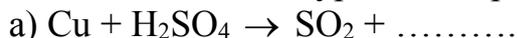


Какую роль играет сероводород в этих реакциях?

15. Для реакции взяли 6,5 г Zn и 3 г серы. Полученный сульфид обработали 50 г 20%-й серной кислоты. Определите объем выделившегося сероводорода (н. у.).

16. Сколько граммов весит 1 л оксида серы (IV) при н. у.?

17. Закончите уравнения реакций:



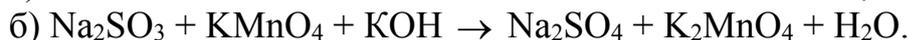
18. Какие из них являются окислительно-восстановительными? Сколько потребуется исходных веществ для получения 1 л SO_2 ?

19. Закончите уравнения реакций:



Какую роль играет оксид серы (IV) в этих реакциях?

20. Подберите коэффициенты к уравнениям реакций и напишите электронно-ионные уравнения:



21. Составьте электронно-ионные уравнения и расставьте коэффициенты:



От чего зависит степень восстановления серы?

22. В 100 мл воды растворили 8 л (н. у.) оксида серы (IV). К полученному раствору прибавили 14,3 г гидроксида натрия. Какая соль и сколько граммов ее образовалось?

23. При сжигании серы в кислороде 32 г серы образует 22,4 л оксида серы (IV). Если же серу окислять концентрированной серной кислотой, то из той же массы серы оксида серы (IV) образуется в три раза больше. Объясните это, подтвердив уравнением реакции.

24. При пропускании оксида серы (IV) через бромную воду вода обесцвечивается. Будет ли обесцвечиваться бромная вода при пропускании через нее серного ангидрида? Дайте обоснованный ответ.

25. Слянку с 98%-й серной кислотой ($\rho = 1840 \text{ кг/м}^3$) оставили открытой. Через некоторое время масса кислоты увеличилась с 920 до 1000 г. Определите массовую долю (в %) кислоты в растворе и ее молярную концентрацию.

26. Какую серную кислоту (концентрированную или разбавленную) надо взять для взаимодействия со ртутью?

27. Сколько миллилитров 80%-й серной кислоты потребуется для растворения 2 г ртути?

28. Олеум и концентрированную серную кислоту перевозят в железных цистернах. Можно ли заменить их свинцовыми? Почему олеум не растворяет железо?

29. 160 г оксида серы (VI) растворили в 1 л воды. Сколько молей серной кислоты образовалось? Какова массовая доля (в %) серной кислоты в растворе?

30. Для получения оксида углерода (IV) из карбоната кальция используют соляную, а не серную кислоту. Почему?

31. Смешаны 43,5 г сульфата калия и 24,5 г серной кислоты. Смесь нагрета до образования однородной массы. Какова формула получившегося соединения?

32. Определите массовую долю (в %) оксида серы (VI) в купоросном масле (92,5%-й серной кислоте).

33. Сколько килограммов колчедана (массовая доля серы 45 %) необходимо для получения 1 т безводной серной кислоты, если потери серы в производстве составляют 5 %?

34. К 1 л 98%-й серной кислоты ($\rho = 1840 \text{ кг/м}^3$) прибавили 1,5 л воды. Определите массовую долю (в %) кислоты в растворе и ее молярную концентрацию.

35. Сколько миллилитров воды надо прибавить к 0,5 л 80%-й серной кислоты ($\rho = 1730 \text{ кг/м}^3$), чтобы получить 15%-й раствор?

36. Как изменяются кислотно-основные свойства водородных соединений серы, селена и теллура?

37. Как изменяется восстановительная способность при переходе от H_2S к H_2Te ?

38. Смесь серы, селена и теллура сожгли в кислороде. Как разделить смесь образовавшихся оксидов?

39. Подберите коэффициенты и составьте электронно-ионное уравнение следующей реакции:



Какую роль играет селен?

40. Сколько миллилитров 30 % раствора гидроксида калия ($\rho = 1285 \text{ кг/м}^3$) потребуется для полного растворения 15,8 г селена?

41. На каком свойстве селена основано изготовление селеновых фотоэлементов?

42. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций:



ГАЛОГЕНЫ

Общая характеристика элементов подгруппы галогенов. Получение соединений галогенов

Все р-элементы VII группы имеют большое сродство к электрону, т. к., имея конфигурацию валентного слоя s^2p^5 (при сравнительно малом радиусе), стремятся образовать устойчивую для них степень окисления (-1).

Поэтому в природе (в лито-, гидро- и биосфере) они представлены в данной степени окисления в виде галидов. Это, в основном, соли щелочных металлов и щелочно-земельных металлов: LiF, CaF₂, KCl, NaCl и др. Отсюда название «галогены», что значит «солерождающие» («галос» по-гречески – это «соль» или «море»).

В подгруппе от F к I устойчивость галид-ионов снижается за счет роста радиуса атома. Вещества, содержащие положительно поляризованный атом фтора, неизвестны, а соединения I (V): KIO₃ и NaIO₃, – входят даже в состав минералов (чаще в качестве изоморфной примеси к селитре).

Форма нахождения элемента в природе определяет способ промышленного синтеза его простого вещества. Так, I₂ из иодатов выделяют восстановлением (с помощью гидросульфита натрия).

Из галидов получают галогены (Г₂), применяя окислители. Фтор в промышленности получают электролизом расплава гидрофторида калия при очень высоком напряжении на аноде. В то же время I⁻, как наименее устойчивый из галид-ионов, окисляется даже бромом.

В промышленности при синтезе I₂ (а также Br₂) из галидов используют относительно дешевый Cl₂, который в свою очередь получают из хлорида натрия электролизом его раствора или расплава.

Простые вещества. Физические свойства галогенов

Значения температур плавления и кипения галогенов закономерно увеличиваются в подгруппе от фтора к иоду. Это происходит не только за счет роста величины молярной массы галогена (M_r), но и в результате повышения поляризуемости молекул (из-за увеличения радиуса их атомов). Как следствие, энергия дисперсионных взаимодействий между молекулами галогенов возрастает настолько, что если фтор и хлор при обычных условиях – газы, то бром – уже жидкость, а йод является твердым веществом.

Галогены сравнительно хорошо растворимы в органических растворителях. Например, в 1 объеме тетрахлорида углерода растворяется

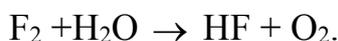
55 объемов хлора при н. у. Это объясняется как неполярностью молекул галогенов, так и их способностью к значительным дисперсионным взаимодействиям.

Растворимость галогенов в воде небольшая (2,3 объема хлора – в одном объеме воды), несколько увеличивается растворимость от хлора к бромю (вследствие большей поляризуемости молекул Br₂, а также одинакового агрегатного состояния воды и брома), но снижается к иоду.

Химические свойства галогенов

На растворимость галогенов в воде влияют особенности их химического взаимодействия с ней.

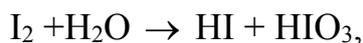
О растворимости F₂ нельзя судить, т. к. даже при обычных условиях он бурно (с появлением бледно-фиолетового пламени) взаимодействует с водой.



При температуре выше 600 °С взаимодействует с водой Cl₂



С йодом процесс взаимодействия с водой осуществляется аналогично:



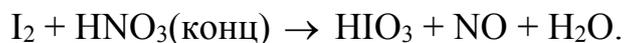
(По этой же схеме хлор и бром реагируют с водой при нагревании).

Как сильнейший окислитель, фтор не реагирует лишь с первыми (в таблице Д.И. Менделеева) тремя благородными газами. Хлор же не окисляет все благородные газы, а также N₂, O₂ и С, хотя косвенным путем получены соединения с азотом, кислородом, углеродом и даже с наиболее активными благородными газами, начиная с криптона.

Бром является более слабым окислителем. Он не действует (в отличие от хлора) на платину, а с золотом образует AuBr₃. Йод – наиболее слабый окислитель из галогенов: практически не реагирует с водородом, в то время как бром взаимодействует с ним при $t > 300$ °С, хлор – на свету при обычных условиях, а фтор – даже в темноте, причем со взрывом. (Реакция H₂ с F₂ идет даже и при –253 °С, когда F₂ твердый, а H₂ жидкий). Йод, как и другие галогены, окисляет при обычных условиях не только металлы, но и многие неметаллы, например, S, P и их аналоги.

Разная окислительная способность галогенов (Г₂) обуславливает разные области их применения. Так, F₂ используют как эффективный окислитель ракетного топлива, Cl₂ – для дезинфекции воды, Br₂ (а также Cl₂ и I₂) – в органическом синтезе; спиртовой раствор I₂ применяют в качестве антисептического средства для заживления кожных ран.

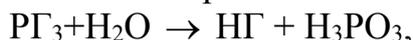
Восстановительная способность галогенов от фтора к йоду растет и проявляется по отношению к выше расположенным в подгруппе галогенам. Йод, в отличие от других галогенов взаимодействует с концентрированной азотной кислотой.



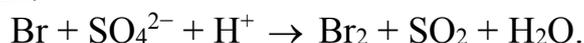
Галогениды водорода

Устойчивость бинарных соединений р-элементов с водородом, в которых Н положительно поляризован, снижается во всех подгруппах сверху вниз (в том числе и в подгруппе галогенов). Это объясняется уменьшением разности электроотрицательности водорода и р-элемента, снижением полярности связи Н-Э, а также увеличением длины этой связи за счет роста атомного радиуса элемента.

Способы получения галогеноводородов. Из исходных простых веществ в промышленности синтезируют лишь хлорид водорода. Остальные галогеноводороды получают из галидов. В частности, гидролизом галогеноангидридов можно синтезировать любой галогеноводород (НГ):



но это сравнительно дорогой метод. Гораздо более дешевый – обработка природных галидов (в твердом состоянии) концентрированной серной кислотой. Этим способом можно получить относительно чистые фторид и хлорид водорода, а НВr при таком синтезе загрязняется продуктами сопряженной реакции:



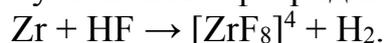
При действии серной кислоты на иодиды в зависимости от ее концентрации продуктами восстановления серы (VI) могут быть H_2S , S или SO_2 .

Физические свойства. Температура кипения от иодида водорода к хлориду снижается (с -36 до -85 °C) в соответствии с уменьшением величины дисперсионных взаимодействий. Однако фторид водорода имеет сравнительно высокую температуру кипения ($+19,5$ °C) за счет особой прочности водородных связей. Они настолько прочны, что фтороводород даже в парах состоит из молекул (зигзагообразных) H_nF_n , где $n = 2 \dots 6$ ($n = 1$ лишь выше 90 °C); известны также фторогидрогенаты разного состава: KNF_2 , KN_4F_5 и др.

Все галогениды водорода хорошо растворимы в воде, причем HF неограниченно, а HCl – до 507 объемов в 1 объеме воды при н. у. Их водные растворы являются кислотами, сила которых резко повышается от фтороводородной ($K_d = 6,6 \cdot 10^4$) к иодоводородной ($K_d = 10^{11}$) в соответствии с увеличением радиуса Г и, как следствие, ростом поляризуемости связи Н-Г (при снижении ее полярности!).

Химические свойства. Взаимодействие галогеноводородных кислот (кроме HF) с металлами происходит в соответствии с рядом напряжений. Исключения составляют реакции вытеснения водорода из иодоводородной кислоты медью ($E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = 0,34 \text{ В}$), серебром ($E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = 0,80 \text{ В}$) и ртутью ($E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0) = 0,85 \text{ В}$). Их протекание обусловлено образованием соответственно малорастворимого продукта CuI и очень прочных комплексов: $[\text{AgI}_2]$ и $[\text{HgI}_4]$.

Растворимость металлов во фтороводородной кислоте определяется не рядом напряжений (HF – слабая кислота), а способностью ионов металлов давать достаточно устойчивые фторидные комплексы, например:



(Однако в случае алюминия, свинца, никеля и меди реакция идет лишь до образования пассивирующей поверхностной пленки фторида.)

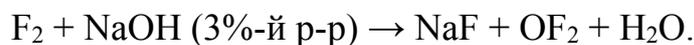
Взаимодействие HF с металлами становится особенно значительным в присутствии азотной кислоты (как более сильного окислителя):



Галогеноводородные кислоты и их соли (кроме фторидов) могут проявлять также восстановительные свойства, которые для бромидов выражены слабо, в то время как иодиды считаются типичными восстановителями.

Кислородосодержащие соединения фтора

Фтор с кислородом (как элементом менее электроотрицательным) образует фториды состава: O_nF_2 , где $n = 1 \dots 6$. Причем, чем больше n , тем меньше устойчивость соединения. Так, даже при $n = 2$ фторид (за счет наличия пероксидной связи $-\text{O}-\text{O}-$) неустойчив выше $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ (температура кипения $-57 \text{ }^\circ\text{C}$). Поэтому получают его в особых условиях: тлеющим разрядом (который активизирует исходные вещества F_2 и O_2) при пониженном давлении и температуре $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ (в виде оранжевых кристаллов, имеющих температуру плавления $-163 \text{ }^\circ\text{C}$). Фторид кислорода (II) (желтый газ, $T_{\text{кип}} = 145 \text{ }^\circ\text{C}$) синтезируют при обычных условиях по реакции:



Дифторид кислорода термически стоек до $200 \text{ }^\circ\text{C}$, но водой разлагается при нагревании (со взрывом) – продукты: O_2 , O_3 , HF. Используется как фторирующий агент в криохимии. Соответствующий ему по степени окисления «гидроксид» $\text{H}-\text{O}-\text{F}$ (бесцветная жидкость) получается взаимодействием F_2 со льдом. Этот «гидроксид» имеет сложную поляризацию кислорода (отрицательную относительно H и положительную относительно F), поэтому неустойчив. Выше $20 \text{ }^\circ\text{C}$ разлагается на кислород и HF, при действии воды образует еще и H_2O_2 .

Кислородосодержащие соединения аналогов фтора

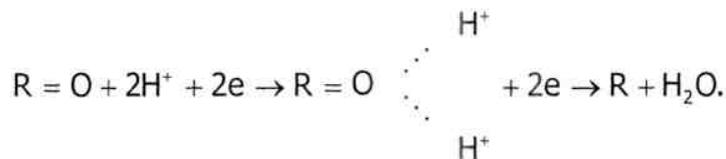
Общая характеристика. В отличие от фтора, его аналоги в соединениях с кислородом имеют положительный эффективный заряд (δ). Однако в силу высокой доли ковалентности связей, он невелик. Так, если в достаточно ионном веществе Na_2O $\delta_{\text{кислорода}} = -0,81$, то в Cl_2O_7 всего $-0,01$.

Молекулы оксидов галогенов в четной степени окисления являются по существу радикалами, которые под действием воды или при димеризации образуют вещества, содержащие атомы галогенов в нечетных степенях окисления, например:



В димерах оксидов хлора атомы галогена соединены через кислород, хотя в литературе есть сведения, что, в частности, BrO_2 димеризуется за счет образования связи $\text{Br} - \text{Br}$.

Устойчивость соединений хлора. Кислородосодержащие соединения хлора – типичные окислители ($E^0 \gg 0$). Причем в соответствии с формулой Нернста значение их E растет (а значит, устойчивость падает) с повышением концентрации раствора и кислотности среды. Последнее характерно для всех кислородосодержащих веществ и объясняется связыванием кислорода ионами водорода в молекулы воды:



Очевидно, с ростом кислотности равновесие данного процесса смещается вправо, т. е. повышается окисляющая способность соединений подобного рода.

Особенно неустойчивы оксиды хлора. Так, Cl_2O со взрывом разлагается на простые вещества при незначительном инициировании реакции, а ClO_2 и ClO_3 взрываются, например, при контакте с органическими веществами, Cl_2O_7 наиболее устойчивый от разложения. На практике используется относительно стабильный (но достаточно активный) ClO_2 (как отбеливатель бумажной массы).

В случае гидроксидов при повышении степени окисления хлора устойчивость тоже растет (а значит, окислительная активность падает). Например, хлорноватистая кислота (при обычных условиях) стабильна лишь в водном растворе с концентрацией не выше 20 % (мас.), хлорноватая – не более 40 %, а хлорная кислота выделена в свободном состоянии.

Рост стабильности объясняется упрочнением связей в анионах за счет уменьшения числа неподеленных электронных пар у хлора, а также

увеличением отношения числа π -перекрываний к количеству σ -связей от 0/1 в ClO до 3/4 в ClO_4 .

Кроме того, от HClO к HClO_4 растет симметрия аниона (как за счет увеличения числа атомов кислорода, так и в результате снижения поляризирующего действия водорода из-за ослабления его связи с анионом).

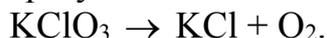
Соли кислот хлора более устойчивые соединения, чем кислоты, все они выделены в свободном состоянии. Химическая активность солей увеличивается с понижением степени окисления Cl . Так, KClO_3 (бертолетова соль) окисляет иодид-ионы лишь в кислой среде, а KClO – и в нейтральной.

Однако с повышением температуры связи ослабевают и, как следствие, окислительно-восстановительная способность веществ растет, поэтому при сплавлении бертолетова соль окисляет иодид-ионы даже в щелочной среде.

При небольшом нагревании устойчивость соединений (и кислот, и солей) с повышением степени окисления Cl возрастает, что иллюстрируют схемы реакций диспропорционирования:



Первая стадия данных процессов – это отщепление атомарного кислорода, который при второй стадии окисляет исходный анион. Поэтому в присутствии диоксида марганца (катализатора первой стадии) продуктами термического разложения солей (а также кислот) являются, в основном, кислород и хлориды (в случае кислот – HCl). При нагревании хлората калия эти продукты образуются и без катализатора:



Поэтому KClO_3 используется для получения O_2 в лаборатории; а также в качестве компонента пороха, спичек, зажигательных смесей (при организации фейерверков и др.), промежуточным продуктом разложения хлората калия является атомарный кислород («О») – гораздо более сильный окислитель, чем O_2 .

Гипохлориты (например, хлорная или белильная известь $\text{CaCl}(\text{OCl})$) применяются для отбеливания х/б ткани, т. к. под действием H_2O и CO_2 воздуха гипохлориты образуют хлорноватистую кислоту, способную при обычных условиях отщеплять «О», разрушающий окрашивающие пигменты.

Перхлорат аммония используется в качестве ракетного топлива, т. к. содержит достаточно сильные и окислитель (ClO_4), и восстановитель (NH_4); и при температуре выше 90°C взрывается, причем с образованием большого количества газов (N_2 , HCl , O_2 и H_2O).

Зависимость устойчивости соединений от природы галогенов

Устойчивость кислородосодержащих веществ брома и иода растет с увеличением степени окисления от (+1) до (+5) (как и в случае хлора), причем соединения I (V) наименее реакционноспособны среди всех кислородосодержащих веществ галогенов.

Однако при повышении степени окисления галогенов до (+7) устойчивость соединений I и особенно Br падает (в отличие от хлора), что можно объяснить эффектом *d*-сжатия. Само *d*-сжатие это дополнительное уменьшение радиуса атомов в периодах (начиная с 4-го) при движении слева направо вследствие роста *Z* ядра при заполнении электронами *d*-подуровней.

А эффект *d*-сжатия состоит в том, что при переходе от Cl к Br и от Br к I (за счет заполнения электронами предвнешних *3d*- и *4d*-подуровней соответственно) происходит непропорционально большой прирост заряда ядра (ΔZ) по сравнению с приростом орбитального радиуса атома (Δr). Причем, наиболее резко возрастает отношение $\Delta Z/\Delta r$ при переходе от Cl к Br. Сравним: от F к Cl $\Delta Z/\Delta r = 8/0,038 = 210$, от Cl к Br $\Delta Z/\Delta r = 18/0,009 = 2000$, от Br к I $\Delta Z/\Delta r = 18 / 0,017 = 1060$.

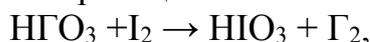
Как следствие эффекта *d*-сжатия, связь валентных электронов с ядром усиливается, при этом особенно значительно снижается энергия *s*-электронов, как наиболее проникающих к ядру. А значит, вовлечение их в образование химической связи (что происходит при повышении степени окисления брома и иода от (+5) до (+7)), оказывается очень затруднительным. Как результат, окислительная способность соединений I (VII), и Br (VII), значительно выше, чем Cl (VII). См. таблицу 3

Таблица 3

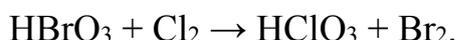
Значения $E^0(\Gamma^{+7}/\Gamma^{+5})$ в кислой среде

Γ	Cl	Br	I
$E^0, \text{В}$	1,2	1,8	1,6

Поскольку при переходе от Cl к Br отношение $\Delta Z/\Delta r$ растет наиболее резко, то влияние *d*-сжатия сказывается на участии в образовании химических связей даже *p*-электронов. Поэтому все оксиды Br крайне неустойчивы, а соединения Br (V) являются более сильными окислителями, чем содержащие I (V) и Cl (V). Как следствие, термодинамически обусловлено протекание не только реакций:



где $\Gamma = \text{Cl}$ или Br , но и



Кроме того, окислительная способность галогеноватистых кислот снижается при переходе от Cl к Br заметно меньше, чем от Br к I.

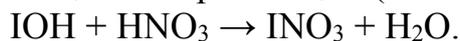
Хотя как окислитель HIO слабее, чем HClO, но как восстановитель – значительно сильнее, то HIO менее устойчивое соединение. Поэтому при взаимодействии I₂ с водой образуется, в основном HIO₃.

Кислотные свойства гидроксидов галогенов. Кислотно-основные свойства любого гидроксида зависят от соотношения прочностей связей Н–О и О–Э в схеме Н–О–Э. Очевидно, чем больше электроотрицательность элемента, тем в большей степени электронная плотность от связи Н–О смещена на связь О–Э (Н–О–Э) и тем более кислотные свойства проявляет гидроксид.

Поэтому важным фактором является природа галогена. Так, при переходе от хлора к иоду в соответствии с уменьшением значения электроотрицательности кислотные свойства гидроксидов снижаются. Причем настолько, что иодноватистая кислота диссоциирует по кислотному типу ($K_d = 4 \cdot 10^{13}$) в меньшей степени, чем по основному:



Возможна даже реакция нейтрализации (но обратимая):

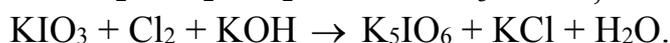
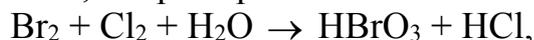


Получение соединений. Из простых веществ можно синтезировать лишь один оксид – I₂O₅. Остальные оксиды получают косвенным путем, например, с помощью окислительно-восстановительных реакций:



Дегидратацией гидроксидов получают следующие оксиды галогенов: Cl₂O, Cl₂O₇, I₂O₅, I₂O₇, относящиеся к ангидридам соответствующих кислот.

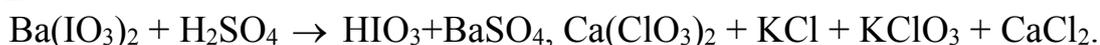
Гидроксиды галогенов (и их соли) синтезируют действием воды (или щелочи) на оксиды, а также в результате других окислительно-восстановительных процессов, например:



Электролизом раствора хлорида натрия при определенном напряжении на аноде (и определенном материале анода) можно получить не Cl₂, а ClO или ClO₃, или ClO₄. Анодным окислением щелочного раствора бромата натрия в 1968 г. впервые синтезировано соединение брома (VII). Примерно в это же время впервые была осуществлена и другая реакция перевода брома в степени окисления (+7):



Для синтеза кислот и их солей используют также обменные процессы:



Галиды галогенов

Галогены образуют соединения между собой, причем, тем устойчивее и тем в большей степени окисления центрального атома, чем дальше они отстоят друг от друга в подгруппе (табл.).

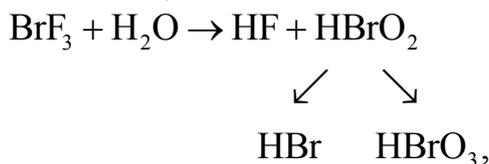
Галиды галогенов – экзотермические соединения (поэтому не взрывоопасны) и легко получаются из исходных простых веществ при нагревании. Тепловые эффекты их образования невелики (от 8 до 170 кДж/моль), поэтому они являются сильными окислителями. Например, оксид алюминия ($\Delta H^0 = -1640$ Дж/моль) сгорает в трифториде хлора (продукты: AlF_3 , O_2 и Cl_2).

Таблица

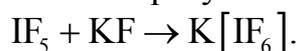
Галиды галогенов

Галиды хлора	Галиды брома	Галиды иода
$\text{ClF}(\text{г})$ $\text{ClF}_3(\text{г})$ – Т-образная	$\text{BrCl}(\text{г})$ $\text{BrF}(\text{ж})$ $\text{BrF}_3(\text{ж})$ $\text{BrF}_5(\text{ж})$ – форма тетрагональной пирамиды	$\text{IBr}(\text{т})$ $\text{ICl}(\text{т})$ $\text{ICl}_3(\text{т})$ $\text{IF}(\text{т})$ $\text{IF}_3(\text{т})$ $\text{IF}_5(\text{ж})$ $\text{IF}_7(\text{г})$ – форма пентагональной бипирамиды

При действии воды галиды галогенов гидролизуются с образованием кислот и практически нацело:



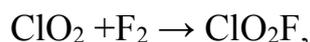
а с галидами щелочных металлов образуют комплексы:



Галид-оксиды галогенов

Наиболее устойчивы из этих соединений фторсодержащие, например: ClO_2F (г), ClO_3F (г), BrO_2F (ж), IO_2F (т), IO_3F (т).

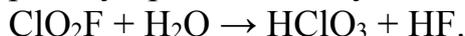
Получают их взаимодействием оксидов галогенов со фтором:



Используют галид-оксиды галогенов в качестве безопасных, но сильных окислителей. Например, ClO_3F – окислитель такой же силы, как и Cl_2O_7 , но в отличие от последнего устойчив и термически (разлагается при $t > 300$ °С), и гидролитически (до 260 °С). Разрушается он щелочью:



Подвергается гидролизу при обычных условиях:



Для брома и иода в кислородсодержащих соединениях более характерна степень окисления (+5), чем (+7), особенно для брома. Поэтому BrO_3F пока не получен, а IO_3F при нагревании выше 90°C переходит в IO_2F . Последний термически устойчив до 300°C , а гидролизуется лишь при нагревании.

Лабораторная работа «Соединения галогенов, их получение и свойства»

Цель работы: получение и изучение свойств галогенов.

Приборы и реактивы. Растворы: серной кислоты (конц.) и (1 М), соляной кислоты (конц.), ортофосфорной кислоты (конц.), тиосульфата натрия, хлорида железа (II), хлората калия, иодида калия, нитрата серебра, ацетона; бромная вода, йодная вода, хлорид калия (крист.), бромид калия (крист.), иодид калия или иодид натрия (крист.), хлорид натрия (крист.), хлорат калия (крист.), гидроксид калия (гранул.), перманганат калия (крист.), оксид марганца (IV), оксид марганца (II), дихромат калия (крист.), вода дистиллированная, универсальная индикаторная бумага, фарфоровый тигель, штатив с пробирками, горелка.

Опыт 1. Получение галогенов

В три сухие пробирки внести по одному микрошпателью KCl , KBr и KI (или NaCl , NaBr , NaI) и по одному микрошпателью любого окислителя из числа KMnO_4 , MnO_2 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Вещества в пробирках перемешать встряхиванием. Во все пробирки добавить по 2–3 капли концентрированной серной кислоты и наблюдать выделение газообразных хлора, брома и йода, отличающихся окраской.

Галогены являются ядовитыми веществами, поэтому *опыт следует проводить в вытяжном шкафу*. Убедившись в протекании реакции, в пробирки внести по 5–6 капель тиосульфата натрия, который подавляет выделение галогенов, восстанавливая их до безвредных галогенидов.

Хлор можно также получить из соляной кислоты. Для этого в пробирку внести микрошпатель окислителя (KMnO_4 или MnO_2) и 2–3 капли концентрированной соляной кислоты. Убедившись в протекании реакции, добавить в пробирку 5–6 капель $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

В отчете описать опыт, написать уравнения реакций и указать окраску галогенов. Все реакции уравнивать методом полуреакций.

В выводе сформулировать сущность лабораторного метода получения галогенов и объяснить, почему этот метод неприменим для получения фтора.

Опыт 2. Получение галогеноводородов

а) *Получение хлороводорода.* В сухую пробирку внести один микрошпатель кристаллического хлорида натрия и добавить 4–5 капель концентрированной серной кислоты. Вспучивание хлорида натрия и выделение газа свидетельствуют о протекании реакции. Поднести к пробирке смоченную водой синюю лакмусовую бумагу (вместо лакмуса можно использовать универсальную индикаторную бумагу) и наблюдать изменение её окраски. В отчете описать опыт, написать уравнение реакции и объяснить изменение окраски лакмуса. Объяснить, почему в опыте используется твердый хлорид натрия и концентрированная кислота, а не раствор соли и не разбавленная кислота.

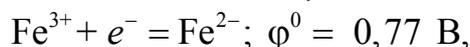
б) *Получение бромоводорода и йодоводорода.* В две сухие пробирки внести по одному микрошпателю кристаллических солей: бромида и йодида натрия (или калия). Добавить к ним по 4–5 капель концентрированной ортофосфорной кислоты. Пробирки слегка подогреть на пламени спиртовки. Вспучивание солей и выделение газов свидетельствует о протекании реакции.

Смочить водой индикаторную бумагу и подержать ее у отверстия пробирок, наблюдать изменение окраски индикатора.

В отчете описать опыт, объяснить изменение окраски индикатора, написать уравнения реакций. Объяснить, почему в опытах используется не серная кислота (как при получении НО), а ортофосфорная.

Опыт 3. Восстановительные свойства галогеноводородов и галогенидов

В три пробирки внести по 4–5 капель раствора FeCl_3 и по 2–3 капли разбавленного (одномолярного) раствора серной кислоты. Добавить по 3–4 капли растворов KI (первая пробирка), KBr (вторая) и KCl (третья пробирка). По изменению окраски раствора определить, в какой пробирке произошло восстановление FeCl_3 до FeCl_2 и окисление галогенид-иона. Написать уравнение реакции. Сравнивая окислительно-восстановительные потенциалы галогенид-ионов, с потенциалом полуреакции:



объяснить результаты опыта.

Опыт 4. Исследование окислительных свойств хлората калия

а) *Взаимодействие KClO_3 с йодидом калия.* В пробирку внести 4–5 капель раствора KI , прибавить 2–3 капли раствора хлората калия или несколько кристалликов сухой соли и 3–4 капли разбавленной серной кислоты. Наблюдать появление бурой окраски раствора. Объяснить опыт, написать уравнение реакции.

б) *Окисление соляной кислоты.* В пробирку поместить $\frac{1}{3}$ микрошпателя кристаллического хлората калия и прибавить 2–3 капли концентрированной соляной кислоты. Наблюдать выделение газа, обратить внимание на его окраску. Написать уравнение реакции.

в) *Окисление диоксида марганца.* В сухом фарфоровом тигле смешать по одному микрошпателю хлората калия и диоксида марганца и внести в смесь одну гранулу твердого гидроксида калия. На пламени спиртовки довести смесь до расплавленного состояния и нагревать несколько минут. Наблюдать изменение окраски, что свидетельствует об окислении MnO_2 . Описать опыт и написать уравнение реакции, учитывая, что зеленый цвет продукта свидетельствует об образовании манганата калия.

Опыт 5. Качественные реакции на галогены

В две пробирки отдельно внести по 2–3 капли бромной и йодной воды. Добавить в каждую пробирку по 5–6 капель какого-либо органического растворителя. Растворы перемешать стеклянной палочкой. Отметить окраску отстоявшихся слоев в пробирках. В отчете описать опыт, ответить на следующие вопросы: 1) почему галогены растворяются в органических растворителях гораздо лучше, чем в воде? 2) как называется процесс извлечения брома и йода из водного раствора органическим растворителем? 3) какое практическое значение имеет изученное явление?

Опыт 6. Качественные реакции на галогенид-ионы

Образование осадков AgCl , AgBr , AgI является характерной реакцией на галогенид-ионы. Получить указанные вещества реакциями ионного обмена. Обратить внимание на вид и цвет осадков. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Учитывая небольшое отличие осадков галогенидов серебра друг от друга, предложить провести и описать реакции, с помощью которых их можно отличить более достоверно и однозначно.

Контрольные задания

1. Вычислите плотность хлороводорода по водороду и воздуху.
2. Плотность брома 3120 кг/м^3 . Сколько граммов и молей брома содержится в склянке вместимостью 200 мл?
3. Определите среднюю атомную массу хлора, если природная смесь Cl_2 содержит 75,4 % ^{35}Cl и 24,6 % ^{37}Cl .
4. Какова электронная формула внешнего электронного слоя атомов фтора, хлора, брома и йода?

5. Какие степени окисления проявляют галогены в своих соединениях? Приведите примеры, характеризующие свойства хлора как окислителя.

6. Напишите молекулярное и электронные уравнения взаимодействия хлора с водой. Укажите условия реакции. Почему нельзя получить фторную воду? Дайте обоснованный ответ.

7. Сколько граммов йода и спирта надо взять для приготовления 200 г йодной настойки, представляющей собой 10 % раствор йода в спирте с массовой долей йода?

8. Определите, сколько граммов бромной воды потребуется для окисления 30,4 г сульфата железа(II) в сернокислом растворе, если в 100 г воды при 20 °С растворяется 3,6 г брома.

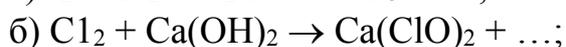
9. Сколько литров хлора потребуется для получения 200 г брома из бромида натрия? Можно ли для данной реакции заменить хлор йодом?

10. Какими двумя способами можно получить бром из бромида натрия? Напишите уравнения реакций.

11. При взаимодействии алюминия с хлором получено 66,75 г хлорида алюминия. Сколько литров хлора вступило в реакцию?

12. Сколько граммов хлора прореагировало с иодидом калия, если при этом образовалось 25,4 г йода?

13. Закончите окислительно-восстановительные уравнения реакций, составьте электронные уравнения:



14. Какие продукты получатся при электролизе 20 кг 50 % раствора хлорида калия? Определите их массы.

15. Вычислите массу соляной кислоты ($\rho = 1190 \text{ кг/м}^3$), которая потребуется для получения 112 л хлора (н. у.). Определите массовую долю кислоты в растворе.

16. Для получения хлора окисление соляной кислоты проводили перманганатом калия. Сколько получится литров хлора (н. у.), если для реакции взяли 1,2 л концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1190 \text{ кг/м}^3$). Выход хлора 80 %.

17. Сколько граммов йода образуется при пропускании 5 л хлора (н. у.) через раствор, содержащий 8,3 г иодида калия?

18. 18,1 л соляной кислоты содержит 232 г HCl ($\rho = 1105 \text{ кг/м}^3$). Определите массовую долю (в %) кислоты в растворе, ее молярную и молярную концентрации.

19. Сколько килограммов хлора и гидроксида калия потребуется для получения 1 т гипохлорита калия KClO , если выход продукта составляет 95 %?

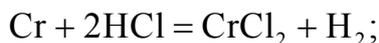
20. Определите массу хлора, которую можно получить, действуя соляной кислотой на 24,5 г бертолетовой соли? Составьте молекулярное и электронные уравнения реакции.

13.3. D-элементы Периодической системы химических элементов

ХРОМ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

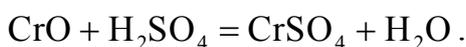
Массовая доля в земной коре составляет 0,02 %. Важнейшими минералами, входящими в состав хромовых руд, являются хромит или хромистый железняк, $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ и его разновидности, в которых железо замещено на магний, а хром на алюминий.

Хром – серебристо-серый металл. Температура плавления его составляет 1890 °С, плотность 7,19 г/см³. Чистый хром пластичен, а технический – самый твердый из всех металлов. Хром химически малоактивен. В обычных условиях он реагирует только во втором (из неметаллов), образуя смесь фторидов. В азотной кислоте и серной концентрированной кислоте он пассивируется, покрываясь защитной оксидной пленкой. В хлороводородной и разбавленной серной кислотах растворяется, при этом, если кислота полностью освобождена от кислорода (растворенного в ней), то получаются соли хрома (II), а если реакция протекает на воздухе – соли хрома (III):



Хром образует следующие оксиды и гидроксиды: Cr^{+2}O и $\text{Cr}^{+2}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}_2^{+3}\text{O}_3$ и $\text{Cr}^{+3}(\text{OH})_3$, Cr^{+6}O_3 и $\text{H}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$.

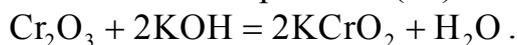
Оксид хрома (II) и соответствующий ему гидроксид хрома (II) проявляют основные свойства:



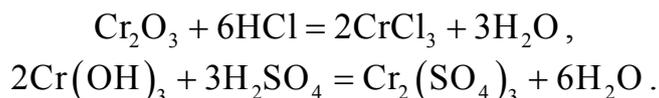
Оксид хрома (III) Cr_2O_3 и гидроксид хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – амфотерные соединения. При растворении их в растворах щелочей образуются комплексные соединения хрома:



а при сплавлении с основаниями – хромиты (III):

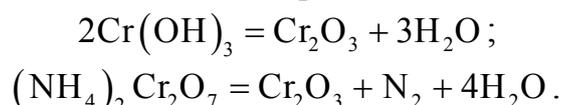


С кислотами Cr_2O_3 и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ дают соли хрома (III):



Соли хрома (III) разнообразны по окраске, например, CrCl_3 имеет фиолетовую окраску, CrF_3 – зеленую, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – пурпурную.

Растворы солей хрома (III) окрашены в фиолетовый или зеленоватый цвет вследствие образования комплексных ионов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Оксид хрома (III) может быть получен при прокаливании $\text{Cr}(\text{OH})_3$, при сжигании дихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



Гидроксид хрома (III) получают действием водного раствора аммиака или щелочей (взятых в недостатке) на соли хрома (III):



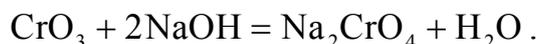
Оксид хрома (VI) CrO_3 – кислотный оксид. Он может быть получен действием концентрированной серной кислоты на насыщенный раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



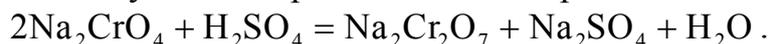
Гидроксидами хрома (IV) являются две кислоты: хромовая H_2SO_4 и дихромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Обе кислоты существуют только в водных растворах. Они образуются при растворении в воде оксида хрома (VI). На примере хрома видно, что с ростом степени окисления металла возрастают кислотные свойства и ослабевают основные свойства оксидов и гидроксидов.

Соли хромовой кислоты называются хроматами (IV) (часто степень окисления хрома не указывают), например K_2CrO_4 – хромат калия. Соли дихромовой кислоты называются дихроматами. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – дихромат калия.

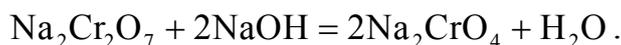
Хроматы образуются при взаимодействии CrO_3 или растворов хромовых кислот со щелочами:



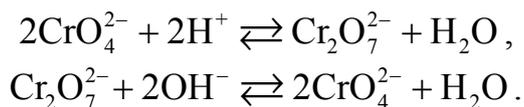
Дихроматы получают при действии на хроматы кислот:



Возможен и обратный переход при добавлении щелочей к растворам дихроматов:

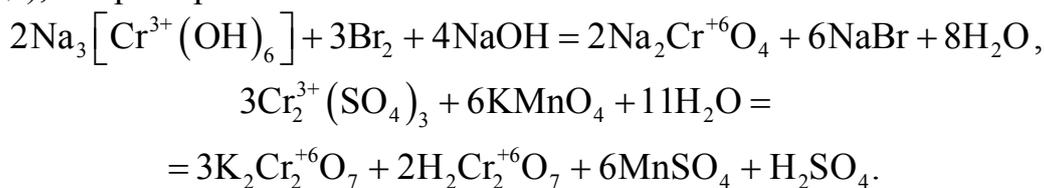


Равновесия в системах хромат-дихромат можно представить следующими уравнениями в ионной форме:

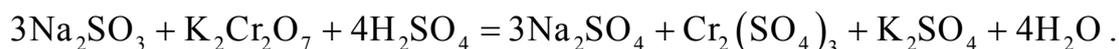


Таким образом, в кислых растворах существуют преимущественно дихроматы (они окрашивают растворы в оранжевый цвет), а в щелочных – хроматы (растворы желтого цвета).

Для соединений хрома (III) также характерно проявление восстановительных свойств. Под действием окислителей они переходят в соединениях хрома (VI), хроматы (в щелочной среде) и дихроматы (в кислой среде), например:



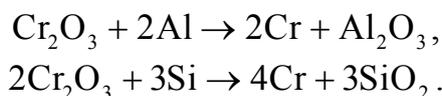
Хроматы и дихроматы – сильные окислители. Особенно сильные окислительные свойства они проявляют в кислой среде:



Производство хрома из хромистого железняка – сложный технологический процесс, который состоит из нескольких стадий. Сначала руду сплавляют с содой, продувая воздух через её расплав. В результате образуется хромат натрия Na_2CrO_4 , который легко отделяется от соединений железа, так как в отличие от других продуктов реакции он растворим в воде. Раствор хромата натрия подкисляют, получают дихромат натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Затем дихромат натрия, выделенный из раствора, восстанавливают углем до оксида хрома (III):



Оксид хрома (III) восстанавливают алюминием или кремнием:



Хром широко используется в промышленности. Он является компонентом нержавеющей сталей (для легирования сталей применяют сплав хрома с железом – феррохромом). Стали, содержащие хром, являются жаропрочными и обладают высокой стойкостью к коррозии.

Хром используется в качестве покрытия металлических поверхностей различных изделий (часы, детали автомобилей, посуда). Такие покрытия обычно наносят электрохимическим способом. Хромистые покрытия защищают металлы от коррозии и придают красивый вид.

Оксид хрома (VI) как компонент электролитов хромирования. Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ (хромпик), дихромат натрия $Na_2Cr_2O_7$ и дихромат аммония $(NH_4)_2Cr_2O_7$ применяют для дубления кожи, в производстве спичек, красок, взрывчатых веществ. Насыщенный раствор $K_2Cr_2O_7$ в концентрированной серной кислоте (хромовая смесь) используется в химических лабораториях для мытья посуды.

Хромкалиевые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и сульфат хрома (III) $Cr(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ применяют как протраву при окрашивании тканей, для дубления кож, окраски керамики. Многие соединения хрома используются для приготовления масляных красок: $PbCrO_4$ – «желтый крон», $SrCrO_4$ – «стронциановый желтый».

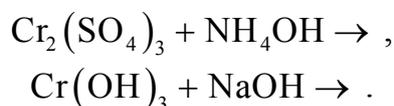
Лабораторная работа «Получение и свойства соединений хрома»

Цель работы: получить соединения хрома, исследовать их свойства.

Приборы и реактивы. Растворы: хлорида хрома (III) 0,5 н, сульфата хрома (III) 0,5 н, аммиака, пероксида водорода 3 %, хромата калия 2 н, дихромата калия 0,1 н и насыщенный, гидроксида натрия 2 н, серной кислоты 2 н и конц.; дистиллированная вода, этиловый спирт; дихромат калия (крист.), сульфит натрия (крист.), лёд, фильтровальная бумага, горелка, мерные цилиндры емкостью 25...100 мл, стаканы емкостью 100 мл, штатив с пробирками, стеклянная палочка, микрошпатель, термостат, стакан со льдом.

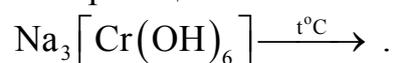
Опыт 1. Получение гидроксида хрома (III) и изучение его свойств

В пробирку с 3–6 каплями раствора хрома (III) прилить по каплям разбавленный раствор аммиака до образования серо-зеленого осадка, нерастворимого в избытке реактива. Слить жидкость. Обработать осадок $Cr(OH)_3$ раствором щелочи до его растворения. Образовавшийся ярко-зеленый раствор разлить в две пробирки для последующих опытов. Составить уравнение реакций:



Опыт 2. Неустойчивость гексагидроксохромита натрия при нагревании

Одну часть гексагидроксохромита натрия $Na_3[Cr(OH)_6]$, полученного в предыдущем опыте, нагреть до кипения. Наблюдать выпадение осадка. Составить уравнение реакции:



Опыт 3. Восстановительные свойства хрома (III)

Ко второй части раствора гексагидроксохромита натрия добавить 4–5 капель перекиси водорода. Нагреть пробирку на водяной бане до перехода зеленого цвета раствора в желтый. Составить уравнение реакции.

Опыт 4. Окислительные свойства соединений хрома (VI)

Внести в пробирку 3–4 капли раствора бихромата калия, 4–5 капель разбавленной серной кислоты, сульфит натрия кристаллический на кончике микрошпателя. Встряхнуть содержимое пробирки до растворения соли.

Наблюдать изменение окраски раствора от оранжевой до зеленой. Составить уравнение реакции:



Написать электронную формулу хрома. Подобрать коэффициенты методом полуреакций.

Опыт 5. Переход хроматов в дихроматы

К 2–3 каплям раствора хромата калия добавить равный объем разбавленной серной кислоты. Отметить изменение окраски. Составить уравнение реакции.

Опыт 6. Переход дихроматов в хроматы

К 2–3 каплям раствора бихромата калия прилить столько же раствора щелочи. Записать изменение окраски раствора. Составить уравнение реакции.

Опыт 7. Получение хромкалиевых квасцов

1 грамм мелкоизмельченного $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворить в маленьком стаканчике в 10 мл воды. К раствору прилить полуторное по сравнению с рассчитанным по уравнению реакции количество концентрированной H_2SO_4 . Затем поставить стаканчик в воду со льдом и добавить по каплям при смешивании (помешивая) 1 мл спирта, отметить изменение окраски. Полученный раствор слегка упарить и оставить кристаллизоваться. Выпавшие кристаллы хромкалиевых квасцов отделить от жидкости, высушить фильтровальной бумагой и рассмотреть форму кристаллов. Написать уравнение реакции. Полученные кристаллы сдать лаборанту.

Контрольные задания

1. Написать электронные формулы атомов хрома, молибдена, вольфрама.

2. Как изменяется химическая природа оксидов и гидроксидов хрома в ряду Cr (II), Cr (III), Cr (IV)? Дать объяснение, исходя из величин условных зарядов и радиусов ионов. Написать уравнение реакций взаимодействия гидроксида хрома (III) с кислотами и щелочами в молекулярной форме и в ионной форме.

3. Какая степень окисления и какие координационные числа характерны для хрома-комплексобразователя? Привести примеры комплексных соединений хрома.

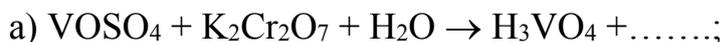
4. Каковы условия существования в растворе хроматов и дихроматов? Объяснить и написать уравнения реакций перехода хроматов в дихроматы и обратно.

5. Какие свойства проявляют соединения хрома (III) и хрома (VI) в окислительно-восстановительных реакциях? В какой среде осуществляются эти процессы? Привести примеры. Написать соответствующие уравнения реакций.

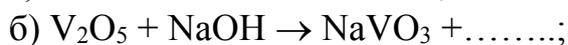
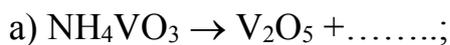
6. Перечислите физические и химические свойства хрома, указав его отношение к воздуху, воде и кислотам. Каков характер оксидов и гидроксидов хрома?

7. Как получают хром, молибден и вольфрам из их соединений?

8. Закончите уравнения реакций:



9. Закончите уравнения реакций:



Каков химический характер оксида ванадия (V)? Где применяют этот оксид?

10. Как можно получить хромокалиевые квасцы из дихромата калия? Составьте уравнение реакции и вычислите, сколько граммов дихромата калия потребуется для получения 998 г квасцов $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

11. При сплавлении 22,8 г оксида хрома (III) в щелочной среде с хлоратом калия KClO_3 получено 52,5 г хромата калия. Определите

12. Сколько литров хлора (н. у.) выделится при взаимодействии 11,76 г дихромата калия с избытком концентрированной соляной кислоты?

13. Какими химическими свойствами обладают оксиды хрома (III) и (IV)? Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций превращения хромата калия в дихромат и дихромата калия в хромат.

14. Какие вещества образуются при гидролизе сульфата и сульфида хрома? Что следует добавить в раствор сульфата хрома (III), чтобы уменьшить гидролиз этой соли?

15. Напишите в ионной форме уравнение реакции восстановления Mo^{6+} до Mo^{3+} при взаимодействии молибдата аммония с цинком и соляной кислотой.

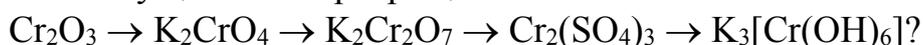
16. Напишите уравнения реакций: а) получения молибденовой кислоты при действии на молибдат аммония концентрированной соляной кислотой; б) взаимодействия молибденовой кислоты со щелочью; в) взаимодействия молибденовой кислоты с серной кислотой, в результате которого получается сульфат молибденила MoO_2SO_4 . Какие свойства обнаруживает в этих реакциях гидроксид молибдена (VI), что его отличает от гидроксида серы (VI)?

17. Напишите уравнения реакций разложения вольфрамата аммония, взаимодействия образующегося оксида вольфрама(VI) с раствором щелочи и концентрированной соляной кислоты. Какие химические свойства проявляет в этих реакциях WO_3 ?

18. При нагревании насыщенного раствора вольфрамата натрия с сульфатом железа (II) и с серной кислотой появляется бурый осадок WO_2 . Напишите уравнение реакции. Что является окислителем и что восстановителем?

19. Что образуется при взаимодействии раствора хлорида хрома (III) с раствором сульфида натрия при нагревании?

20. Как осуществить превращения:



13.4. Марганец и его соединения

Побочную подгруппу VII группы Периодической системы Д.И. Менделеева Периодической системы Д.И. Менделеева составляют марганец, технеций, рений.

Общая характеристика элементов этой подгруппы приведены в таблице.

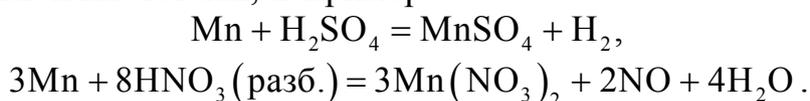
Элементы побочной подгруппы VII группы

Физические характеристики	Значения		
Порядковый номер	25	43	75
Относительная атомная масса	54,9380	97,9072	186,207
Природные изотопы	⁵⁵ Mn	⁹⁷ Tc; ⁹⁸ Tc	¹⁸⁵ Re; ¹⁸⁷ Re
Электроны внешнего энергетического уровня и <i>d</i> -подуровня предпоследнего уровня	2 <i>d</i> ⁵ 4 <i>s</i> ²	5 <i>d</i> ⁵ <i>s</i> ²	5 <i>d</i> ⁵ 6 <i>s</i> ²
Характерные степени окисления	+2, +4, +7	+4, +7	+7

Строение электронных оболочек атомов элементов этой подгруппы следующее: $(n-1)d^5ns^2$. На внешних энергетических уровнях атомов имеется по два *s*-электрона и еще по пять электронов находятся на *d*-подуровнях предпоследнего энергетического уровня каждого атома. В соответствии с таким электронным строением марганец, технеций и рений проявляют в соединениях степени окисления от +2 до +7.

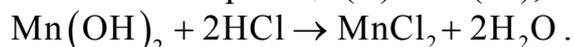
Марганец достаточно широко распространен в природе: его массовая доля составляет 0,09 %. Марганец образует несколько минералов, из которых наибольшее практическое значение имеет пиролюзит MnO₂. Марганец светло-серый, твердый и хрупкий металл. Температура плавления его 1245 °С.

Марганец обладает достаточно высокой химической активностью. Он реагирует с хлороводородной кислотой, разбавленной серной, разбавленной азотной кислотами, например:

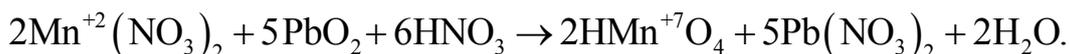


В концентрированных серной и азотной кислотах марганец не растворяется (пассивируется).

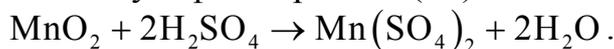
Марганец образует несколько оксидов. Наиболее устойчивым являются: Mn⁺²O, Mn⁺³O₃, Mn⁺⁴O₂, Mn⁺⁷O₇. Оксид марганца (II) MnO, оксид марганца (III) Mn₂O₃ и соответствующие им гидроксиды Mn(OH)₂ и Mn(OH)₃ – вещества основного характера. Они взаимодействуют с кислотами с образованием солей марганца (II) или (III), например:



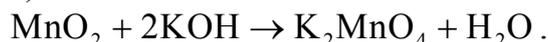
Многие соли марганца (II) – MnCl₂, MnSO₄, Mn(NO₃)₂ – хорошо растворимы в воде. Они окрашивают водные растворы в слабо-розовый цвет, который характерен для комплексов марганца с водой [Mn(H₂O)₆]⁺². Соли марганца (II) проявляют свойства слабых восстановителей. Сильными окислителями они могут быть окислены до соединений марганца в более высоких степенях окисления, например:



Оксид марганца (IV), или диоксид марганца – черно-коричневое вещество, практически нерастворимое в воде. Этот оксид и гидроксид – амфотерные вещества. При взаимодействии MnO_2 с серной кислотой образуется малоустойчивый сульфат марганца (IV):



При сплавлении MnO_2 с щелочами протекает реакция с образованием манганатов (VI)



Оксид марганца (IV) в зависимости от веществ, с которыми он реагирует, может проявлять свойства как окислителя так и восстановителя. Например:

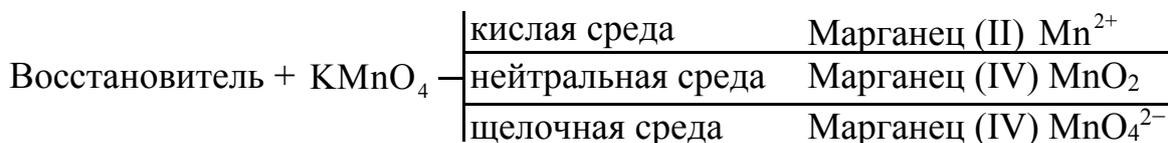


В первой реакции MnO_2 выступает как окислитель, во второй – как восстановитель.

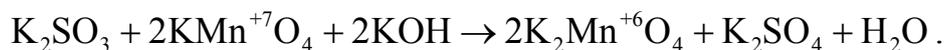
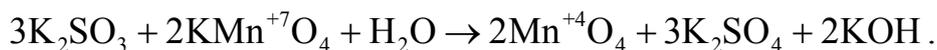
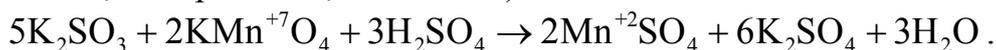
Оксид марганца (VII) Mn_2O_7 при взаимодействии этого оксида с водой образуется сильная марганцовая кислота HMnO_4 , которая существует только в растворах:



Оксид Mn_2O_7 и кислота HMnO_4 являются сильными окислителями. Сильные окислительные свойства проявляют и соли марганцовой кислоты – перманганаты, или манганаты (VII). Наиболее распространен перманганат калия KMnO_4 – темно-фиолетовое кристаллическое вещество. Восстановительные реакции перманганаты калия в средах различной кислотности протекают в соответствии со схемой:

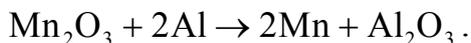


Примеры реакций с участием перманганата калия в различных средах (кислой, нейтральной, щелочной):



Эти примеры показывают зависимость продуктов восстановления соединений марганца (VII) от кислотности среды.

Для получения марганца его руды перерабатывают, получая оксид Mn_2O_3 который восстанавливается алюминием или кремнием:



Более чистый марганец получают электролизом водного раствора сульфата марганца (II) $MnSO_4$.

Марганец играет важную роль в металлургии. Он входит в состав чугуна. При выплавке стали марганец применяют как раскислитель (связывают кислород – $2Mn + O_2 \rightarrow 2MnO$) и десульфуризатор (связывает серу – $MnS \rightarrow MnS$).

На основе марганца производят многие сплавы, например, манганин (сплав с медью и никелем), марганцевую бронзу (сплав с медью), ферромарганец (сплав с железом).

Сульфат марганца (II) $MnSO_4$ используют в сельском хозяйстве в качестве микроудобрения. Оксид марганца (IV) MnO_2 применяют в химических источниках тока, в производстве стекла. Перманганат калия $KMnO_4$ применяют для отбеливания тканей, в качестве антисептика и при получении органических соединений.

Лабораторная работа **«Получение и свойства соединений марганца»**

Цель работы: получить соединения марганца и исследовать их свойства.

Приборы и реактивы. Растворы: серной кислоты 2 н и конц., уксусной кислоты 2 н, азотной кислоты 2 н, гидроксида натрия 40 % и 2 н, гидроксида калия 2 н, бромида калия 0,1 н, сульфата марганца (II) 0,5 н, сульфита натрия 1 н, хлорида аммония 2 н, персульфата аммония 0,5 н, нитрата серебра 1 н, нитрата марганца 0,5 н или сульфата марганца 0,5 н; хлорная вода, бромная вода; оксид марганца (IV) (порошок), гидроксид калия (кристал.), хлорат калия (кристал.), перманганат калия (кристал.), сульфат марганца (кристал.), индикаторная бумага; штатив с пробирками, цилиндр 100 мл, микрошпатель, горелка.

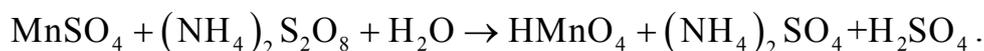
Опыт 1. Действие гидроксида аммония NH_4OH на соли марганца (II)

В две пробирки поместить по 3–4 капли раствора соли марганца (II). В одну пробирку внести столько же 10%-го раствора хлорида аммония NH_4Cl . Затем в каждую пробирку прибавить по 3–4 капли гидроксида

аммония NH_4OH . Наблюдать образование осадка в одном случае и отсутствие его вследствие обратимости процесса в другом случае. Записать уравнение реакций.

Опыт 2. Восстановительные свойства ионов Mn^{2+}

В одну пробирку с 5–6 каплями персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ добавить 1 мл дистиллированной воды. Подкислить раствор 2–3 каплями разбавленной азотной кислоты. Прибавить 1–2 капли катализатора раствора – раствор нитрата серебра AgNO_3 . нагреть жидкость почти до кипения. Внести одну каплю раствора нитрата или сульфата марганца (II). Наблюдать малиновое окрашивание раствора, характерное для иона MnO_4^- . Закончить уравнение реакции:



Эта реакция используется при обнаружении марганца в различных сплавах. Записать электронную формулу марганца.

Опыт 3. Окислительные свойства перманганата калия

Поместить в три пробирки по 2–3 капли раствора перманганата калия. Добавить в одну пробирку 5–6 капель разбавленной серной кислоты, а в другую – столько же дистиллированной воды, в третью 5–6 капель концентрированного раствора щелочи. Во все три пробирки внести микрошпателем по несколько кристалликов сульфита натрия. Встряхнуть содержимое пробирки до его растворения. Отметить видимые признаки реакции (изменение цвета раствора и выпадение осадка). Составить уравнение реакций в кислой, нейтральной и щелочной средах.

Опыт 4. Влияние кислотности среды на скорость окисления

В две пробирки внести по 1 мл разбавленной серной кислоты H_2SO_4 , во вторую – разбавленной уксусной кислоты CH_3COOH . Добавить в каждую пробирку по 10–15 капель раствора перманганата калия KMnO_4 . Отметить, одновременно ли наблюдается исчезновение окраски в обеих пробирках. Как влияет кислотность среды на скорость окисления перманганатом калия? напишите уравнения реакций (в молекулярной и ионной форме).

Опыт 5. Получение гидроксида марганца (II) из соли марганца (II)

1. Получить гидроксид марганца (II) из соли марганца (II). Отметить его цвет. Написать уравнение реакции.

2. Часть жидкости с осадком отлить в другую пробирку и оставить стоять на воздухе. Объяснить изменение цвета и осадка. Написать уравнения реакций.

3. Испытать полученный в начале опыта осадок с разбавленной кислотой и избытком раствора щелочи. Что происходит? Какой вывод можно сделать о свойствах гидроксида марганца (II)? Написать уравнения реакции.

4. К небольшому количеству осадка гидроксида марганца (II) прилить бромной воды. Что образуется? Какие свойства проявляет гидроксид марганца (II) в этой реакции? Написать уравнение реакции.

Опыт 6. Получение манганата калия

Сплавить в пробирке немного бертолетовой соли с кусочком гидроксида калия и несколькими крупинками оксида марганца (IV) или сульфата марганца (II). Каков цвет полученного сплава? По охлаждении растворить сплав в небольшом объеме воды. Какой ион придает раствору окраску? Написать уравнение реакции. Какие свойства в этой реакции проявляет оксид марганца MnO_2 (или $MnSO_4$)? Какова роль едкого калия? Раствор сохранить для опытов.

Опыт 7. Свойства соединений марганца (VI)

1. Образование и распад марганцовистой кислоты. К небольшому объему раствора манганата калия, полученного в опыте 5, прилить разбавленную уксусную кислоту. Наблюдать изменение цвета раствора и образование осадка. Объяснить происходящее явление. Написать уравнения реакций.

2. Восстановительные и окислительные свойства манганата калия. К части полученного в опыте 5 зеленого раствора добавить немного хлорной воды (добавлять понемногу) до изменения его цвета. Объяснить наблюдаемое явление. Написать уравнение реакции. К раствору манганата калия, полученному в опыте 5, добавить раствор Na_2SO_3 и нагреть. Что происходит? Написать уравнение реакции.

К небольшому объему раствора манганата калия прилить прилить раствор сернистой кислоты до кислой реакции (проба индикаторной бумагой). Что происходит? Написать уравнение реакции. Какие свойства в опыте 6 проявляет манганат калия? Как влияет реакция среды на процесс восстановления манганата калия?

Контрольные задания

1. Написать электронную формулу атома марганца. За счет каких орбиталей атом марганца образует химические связи.

2. Какова максимальная ковалентность марганца? Какие степени окисления проявляет марганец в соединениях? Какие из них для него наиболее характерны? Привести примеры соединений марганца в различных степенях окисления и дать им названия.

3. Как действуют на марганец разбавленные и концентрированные растворы хлороводородной, серной, азотной кислот на холоде и при нагревании? Написать уравнения реакций. Отметить, какие из них выделены в свободном состоянии?

4. Указать, как с ростом степени окисления марганца изменяется химический характер его оксидов и гидроксидов. Дать объяснения.

5. Какие из соединений марганца в химических реакциях являются: а) только восстановителем; б) только окислителем; в) окислителем и восстановителем? Дать объяснение. Привести примеры уравнений реакций.

6. Какие свойства в окислительно-восстановительных реакциях проявляют соединения марганца (II)? Написать уравнения реакций. В какой среде наиболее устойчивы эти соединения? Привести примеры.

7. Какие вещества образуются при взаимодействии MnO_2 с концентрированной соляной кислотой и концентрированной серной кислотой и при сплавлении его с щелочами? Какие свойства в этих реакциях проявляет MnO_2 ? Написать уравнения реакций.

8. Как получают соединения марганца (IV). Написать уравнения реакций. Какова устойчивость этих соединений?

9. От каких факторов зависит состав продуктов восстановления перманганата калия, если реакция протекает в растворе? Написать уравнения реакций.

10. Сопоставьте электронные структуры атомов элементов подгруппы марганца и подгруппы галогенов. В какой степени окисления эти элементы проявляют сходство в свойствах? В чем проявляется различие их свойств?

11. Напишите формулы оксидов марганца, степень окисления которых изменяется в пределах от +2 до +7. Какие из них основные, амфотерные и кислотные? Приведите уравнения реакций, доказывающих их свойства.

12. Сколько граммов $KMnO_4$ потребуется для окисления 15,2 г $FeSO_4$ в нейтральном и кислом растворах?

13. При взаимодействии раствора хлорида марганца (II) с раствором щелочи образуется осадок белого цвета, который на воздухе бурет

вследствие окисления Mn^{2+} до Mn^{4+} . Напишите уравнения реакций: а) образования гидроксида марганца (II); б) окисления гидроксида марганца (II) до гидроксида марганца (IV) кислородом воздуха в присутствии воды.

14. Составьте полное уравнение реакции взаимодействия оксида свинца (IV) с раствором нитрата марганца (II) в присутствии азотной кислоты, учитывая, что образуются марганцовая кислота и нитрат свинца (II). Что окисляется и что восстанавливается?

15. Что образуется: а) при нагревании оксида марганца (IV) с концентрированной соляной кислотой; б) при сплавлении MnO_2 с гидроксидом натрия и нитратом калия. Напишите уравнения реакций. Какие двойственные свойства проявляет MnO_2 в этих реакциях?

16. Почему зеленый раствор манганата калия на воздухе постепенно изменяет свою окраску до малиновой, а при добавлении кислоты к раствору манганата окраска раствора изменяется более интенсивно? В какую сторону смещается химическое равновесие? Напишите уравнения реакций.

17. Что образуется при взаимодействии раствора манганата калия: а) с хлорной водой, б) с кристаллическим сульфитом калия в присутствии серной кислоты? В каком из этих случаев манганат калия выступает как окислитель и в каком – как восстановитель? Напишите уравнения реакций.

18. Напишите уравнение реакции получения манганата калия сплавлением оксида марганца (IV) с хлоратом калия в присутствии гидроксида калия.

19. Напишите уравнения реакций, в которых манганат калия проявляет: а) одновременно окислительные и восстановительные свойства; б) только восстановительные свойства; в) только окислительные свойства.

20. Как перевести перманганат калия, находящийся в растворе: а) в сульфат марганца (II); б) в манганат калия; в) в оксид марганца (IV)? Напишите уравнения реакций.

21. Как изменяется: а) степень устойчивости соединений со степенью окисления +7 в ряду $Mn - Tc - Re$; б) их окислительная способность; в) сила кислот $HMnO_4$, $HTcO_4$, $HReO_4$ от $HMnO_4$ к $HReO_4$? Как изменяется оксид рения (IV) при нагревании на воздухе?

22. Рениевую кислоту можно получить нагреванием рения с азотной кислотой. Напишите электронные уравнения и полное молекулярное уравнение.

23. Металлический рений можно получить нагреванием перрената калия в токе водорода. Сколько граммов перрената калия и литров водорода потребуется для получения 37,24 г рения?

24. Сколько граммов металлического рения можно получить при взаимодействии 53,64 г перрената аммония с 4,48 л водорода?

13.5. Железо. Кобальт. Никель

В побочную подгруппу VIII группы Периодической системы Д.И. Менделеева входят девять элементов: железо, кобальт, никель, никель, составляющие семейство железа, и рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина, составляющие семейство платины.

Строение электронных оболочек атомов элементов, входящих в семейство железа таково: Fe $3d^64s^2$, Co $3d^74s^2$, Ni $3d^84s^2$.

Валентными электронами могут быть электроны внешнего энергетического уровня и часть электронов d -подуровня предпоследнего уровня. Так, атомы железа, кобальта, никеля проявляют степень окисления +2,+3 получены также соединения железа (IV и VI).

Железо. Распространенность в природе. Железо является одним из наиболее распространенных элементов в природе, уступая лишь кислороду, кремнию и алюминию. Его массовая доля в земной коре составляет 5,1 %. Железо входит в состав большинства горных пород. Основными железными рудами являются магнитный железняк (минерал магнетит Fe_3O_4), красный железняк (минерал гематит Fe_2O_3), бурый железняк (минерал гетит $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$), шпатовый железняк (минерал сидерит $FeCO_3$).

Свойства. Железо представляет собой серебристо-белый металл. Железо при обычных условиях кристаллизуется в кубической и объемноцентрированной кристаллической решетке (рис.).

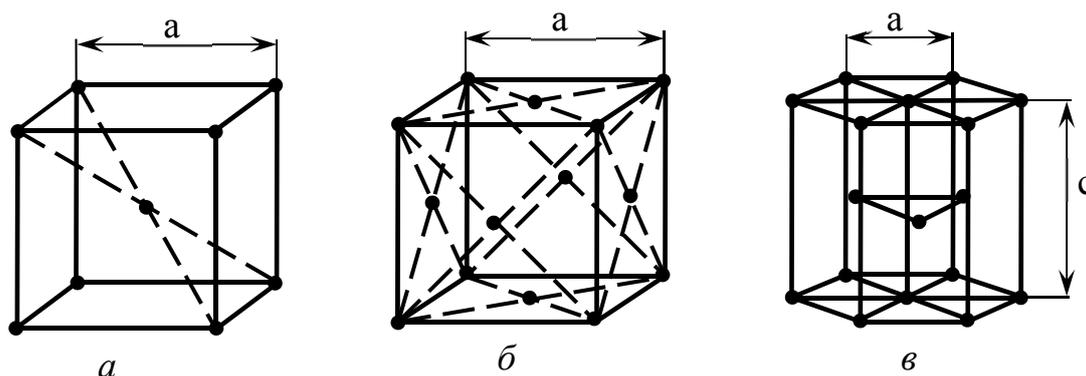


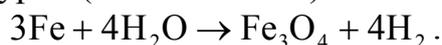
Рис. Типы кристаллических решеток металлов:
а) кубическая объемноцентрированная;
б) кубическая гранецентрированная; в) гексагональная

Железо является достаточно химически активным металлом.

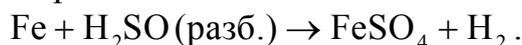
1. Взаимодействие с неметаллами. При нагревании железо реагирует со многими неметаллами (кислородом, серой, галогенами, углеродом), например:



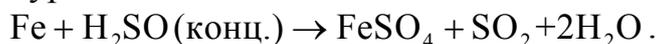
2. Взаимодействие с водой. Железо взаимодействует с водой лишь при высоких температурах (свыше 700 °С):



3. Взаимодействие с кислотами. Железо растворяется в хлороводородной кислоте и разбавленной серной кислоте, образуя соли железа (II) и водород, например:



В серной кислоте в достаточной степени концентрированной реакция протекает по уравнению



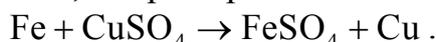
В серной кислоте очень высокой концентрации (практически безводной) железо пассивируется, что позволяет хранить и перевозить серную кислоту в железной таре.

С разбавленной азотной кислотой железо взаимодействует. Продукты взаимодействия в зависимости от концентрации кислоты могут быть различны, например:

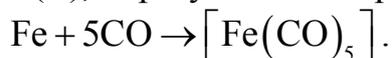


В концентрированной азотной кислоте железо пассивируется.

4. Взаимодействие с солями. Железо может вытеснять некоторые металлы (электродные потенциалы которых более положительные, чем у железа) из растворов солей, например:



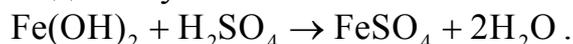
5. Взаимодействие с оксидом углерода (II). Железо, взаимодействуя с оксидом углерода (II), образует пентакарбонил железа:



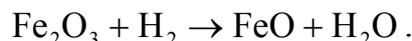
Это соединение применяют для получения чистого металла.

Соединения. Железо образует следующие оксиды и гидроксиды: FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃. Все они в воде практически не растворяются.

Оксид железа (II) и гидроксид железа (I) – вещества основного характера, легко взаимодействуют с кислотами:



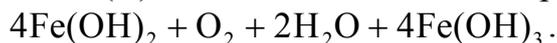
Оксид железа (II) можно получить, восстанавливая оксид железа (III) водородом:



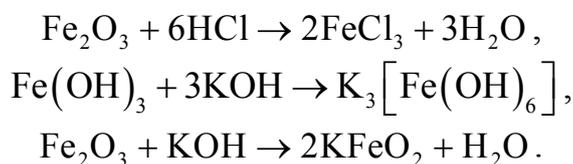
Гидроксид железа (II) образуется при действии щелочей на растворы железа (II):



Эта реакция должна протекать без доступа воздуха. В противном случае гидроксид железа (II) легко окисляется до гидроксида железа (III):

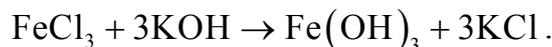


Оксид железа (III) Fe_2O_3 и гидроксид железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ проявляют амфотерные свойства, они взаимодействуют с кислотами и со щелочами:



При этом гидроксид растворяется при нагревании в растворах щелочей, оксид – в растворах твердых щелочей.

Гидроксид железа (III) можно получить действием щелочей на соли железа (III):



При прокаливании $\text{Fe}(\text{OH})_3$ образуется оксид железа (III):



При растворении оксида Fe_3O_4 в кислотах получают соли железа (II) и (III)

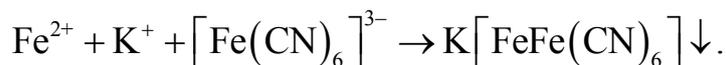
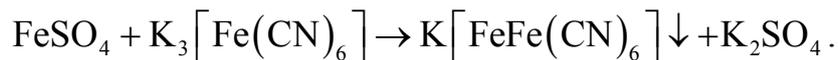


Железо имеет соли в двух степенях окисления +2 и +3. Растворы солей железа (II) бесцветны, а в растворах солей железа (III) ионы Fe^{+3} имеют желтую окраску.

Соли железа (II) под действием окислителей проявляют восстановительные свойства. Если реакция проходит в кислой среде, то они переходят в соли железа (III), например:

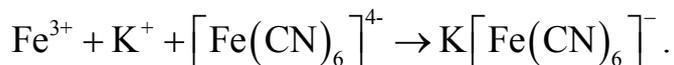
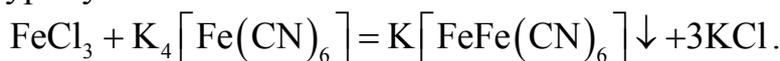


Наличие в растворе ионов железа (II) и (III) можно доказать при помощи следующих качественных реакций. Качественная реакция на ионы железа (II) основана на действии комплексного соединения $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, которое называется красной кровяной солью. В результате реакции выпадает осадок темно-синего цвета (турнбулева синь или берлинская лазурь):

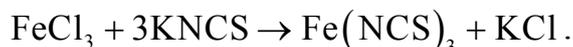


В соединении $\text{K}[\text{FeFe}(\text{CN})_6]$ железо входит в двух степенях окисления: +2 и +3.

Для обнаружения ионов железа (III) применяют желтую кровяную соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. О присутствии соединений железа (II) судят по образованию турнбулевой сини:



Обнаружить ионы Fe^{3+} можно также по реакции с тиоцианатом калия KNCS или аммония NH_4NCS :



В результате реакции раствор приобретает кроваво-красную окраску.

Применение. Железо и его соединения имеют большое значение. Сплавы железа с углеродом и другими веществами – являются основными конструкционными материалами.

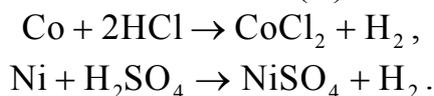
В химической промышленности железо используют как катализатор (в синтезе аммиака, органических соединений). Пирит FeS_2 (природное соединение) используется в производстве серы и серной кислоты. Оксид железа (III) применяют в производстве желтых, красных и коричневых красок, керамики, эмалей, цемента, термитных солей, магнитных материалов.

Сульфат железа (III) FeSO_4 железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ служат в качестве электролита в гальванической технике и как ядохимикат в сельском хозяйстве. Хлорид железа (III) FeCl_3 используют как протраву при крашении тканей, для травления печатных плат.

Кобальт. Никель. Распространенность в природе. Массовые доли кобальта и никеля в земной коре составляют соответственно $3 \cdot 10^{-3}$ и $8 \cdot 10^{-3}$ %. Важнейшими минералами кобальта и никеля являются кобальт CoAsS , линнеит Co_3S_4 , пентландит $(\text{Fe},\text{Ni})\text{S}$, никелин NiAs . Кобальт и никель часто сопутствуют друг другу в природе.

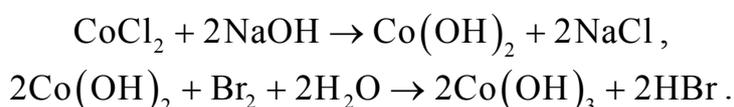
Свойства. Кобальт представляет собой серебристо-серый металл, никель – серебристо-белый. Температуры плавления металлов соответственно равны 1492 и 1455 °C.

В химических реакциях кобальт и никель менее активны, чем железо. Они растворяются в разбавленных кислотах с выделением водорода и образованием солей кобальта и никеля (II):



Оба металла пассивируются в азотной кислоте и серной кислоте высокой концентрации.

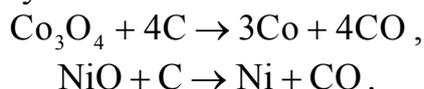
Для кобальта и никеля характерны степени окисления +2, +3. Кобальт образует оксиды: CoO , Co_2O_3 , а также оксид кобальта (II), оксид кобальта (III) Co_3O_4 и соответствующие им гидроксиды $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3$. Гидроксид кобальта (II) получается при взаимодействии солей кобальта со щелочами, а гидроксид кобальта (III) – при окислении $\text{Co}(\text{OH})_2$.



Никель образует оксиды – NiO . Соответствующий ему гидроксид никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – вещество светло-зеленого цвета. При окислении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ можно получить черный гидроксид никеля (III) $\text{Ni}(\text{OH})_3$.

Оксиды и гидроксиды кобальта и никеля проявляют основные свойства. Соединения кобальта (III) и особенно никеля (III) являются окислителями.

Получение металлических кобальта и никеля основано на восстановлении их из оксидов углем:



Чистые металлы получают, проводя электрорафинирование технических кобальта и никеля в водных растворах их сульфатов.

Кобальт и никель часто сопутствуют друг другу в природе, поэтому при их получении сталкиваются с проблемой разделения этих элементов. Для их разделения используют такие методы, как разделение, основанное на различии свойств соединений (например, различная растворимость в воде, электролиз растворов солей кобальта и никеля (при электролизе в начале выделяется один металл, потом – другой), экстракцию, разделение с помощью ионообменных смол. Применение. Кобальт и никель являются важными компонентами легированных сталей. Используют и специальные сплавы на основе кобальта и никеля. Кобальт составляет основу жаропрочных (с железом и ванадием) и высокотвердых (с карбидом вольфрама) сплавов. Никелевые сплавы обладают высокой механической

прочностью, стойкостью при высоких температурах, устойчивостью к коррозии. Сплав никеля с хромом и другими веществами – нихром имеет высокое электрическое сопротивление.

Никель применяют для нанесения покрытий на металлы, эти покрытия отличаются высокой стойкостью к коррозии и имеют красивый вид. Из никеля изготавливают электроды для аккумуляторов и электролизеров.

Оксиды CaO и NiO – красители стекла и керамики. Никелевый купорос $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ используют как электролит при нанесении никелевых покрытий, как ядохимикат. Кобальтовый купорос $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ применяют в качестве микроудобрения.

Кобальт и никель, а также их многие соединения, служат катализаторами некоторых химических процессов.

Лабораторная работа

«Получение и свойства соединений железа, кобальта, никеля»

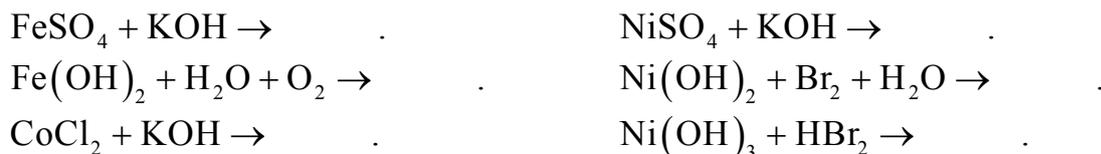
Цель работы: получить соединения железа, кобальта и никеля и исследовать их свойства.

Приборы и реактивы. Растворы: соляной кислоты 2 н, серной кислоты 2 н и конц., азотной кислоты 2 н, уксусной кислоты 2 н, родонида калия или родонида аммония 0,01 н, едкого натра 2 н, гексацианоферрата (II) калия 0,5 н, гексацианоферрата (III) калия 0,5 н, пероксида водорода 3 %, сульфата кобальта 2 н и насыщенный, гидроксида аммония 2 н, диметилглиоксима 2 н, тетрароданомеркураата аммония 2 н, сульфата никеля 2 н, сульфата железа 2 н, хлорида железа 2 н; бромная вода, железо (стружка), соль Мора (кристал.), сульфит натрия (кристал.); Пинцет, микрошпатель, тигелек, термостат.

Опыт 1. Получение гидроксидов и восстановительные свойства Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni

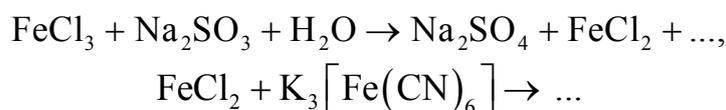
К растворам CoCl_2 , FeSO_4 , NiSO_4 взятым в отдельных пробирках по 4–5 капель прилить щелочи до выпадения осадков. Для получения розового $\text{Co}(\text{OH})_2$ необходимо дополнительно добавить раствор щелочи, так как сначала образуется осадок основной соли CoOHCl . Нагреть пробирки с осадками на водяной бане. Проследить, какой из гидроксидов не окисляется кислородом воздуха, т. е. является наиболее слабым восстановителем. К неокисляющемуся в этих условиях гидроксиду добавить две капли бромной воды (тяга). Отметить изменение цвета гидроксида.

Составить уравнения выполненных реакций:



Опыт 2. Окислительные свойства Fe³⁺

В пробирку с 5–6 каплями раствора хлорида железа (III) внести микрошпателем несколько кристалликов сульфита натрия. Нагреть на водяной бане до обесцвечивания раствора. Убедиться в появлении катионов Fe²⁺ характерной реакцией с K₃[Fe(CN)₆]. Написать уравнение реакций:

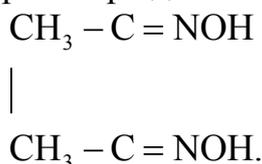


Опыт 3. Получение роданида железа (III)

В пробирку с 2–3 каплями раствора хлорида железа (III) прилить 1–2 капли роданида калия. Наблюдать яркую окраску роданида железа (III) этой реакцией отрыва от ион Fe³⁺. Составить уравнение реакции.

Опыт 4. Обнаружение катиона Ni²⁺ (реакция Чугаева)

В пробирку с 5–6 каплями воды влить 1–2 капли раствора соли никеля и 1 каплю аммиачного раствора диметилглиоксима

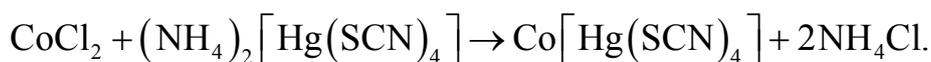


Наблюдать образование розово-красного осадка диметил-глиоксимата никеля:



Опыт 5. Обнаружение катиона Co²⁺

В пробирку с 2–3 каплями раствора соли кобальта (II) прилить 1–2 капли разбавленной уксусной кислоты и столько же тетрароданомеркурата (NH₄)₂[Hg(SCN)₄]. Образуются темно-синие кристаллы тетрароданомеркурата кобальта:



Опыт 6. Характерные реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+}

1. Действие на соли железа (II) гексацианоферрата (III) калия. Приготовить в пробирке раствор соли Мора и добавить 1 каплю раствора гексацианоферрата калия (красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$). Отметить цвет образовавшегося осадка (турнбулева синь). Указать химическое название и формулу образовавшегося вещества. Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

2. Действие на соли железа (III) гексацианоферрата (II) калия. Поместить в пробирку 2–3 капли раствора хлорида железа (III) и добавить 1 каплю раствора гексацианоферрата (II) калия (желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$). Что наблюдаете? Отметить цвет образовавшегося осадка (берлинская лазурь), указать химическое название и формулу полученного вещества. Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

3. Действие на соли железа (III) родонита аммония (или калия). Поместить в пробирку 5–6 капель раствора хлорида железа (III) и добавить 1 каплю 0,01 н раствора родонита аммония (или калия). Такой же опыт проделать с раствором соли Мора. Перенесите 1 каплю полученного раствора из первой из первой пробирки в другую пробирку и добавить 8–10 капель воды. Написать уравнение реакции с получением $Fe(SCN)_3$ сообщающего раствору ярко-красную окраску. Отметить, что окраска характерна только для соли железа (III). Чем объясняется ослабление окраски при разбавлении?

Опыт 7. Взаимодействие железа с кислотами

В три пробирки внести по 5 капель 2 н раствора кислот: в первую – соляной, во вторую – серной, в третью – азотной. В четвертую пробирку поместить 3 капли концентрированной серной кислоты (плотность $1,84 \text{ г/см}^3$). В каждую пробирку поместить немного железных опилок или кусочек железной стружки, после чего пробирку с концентрированной серной кислотой осторожно нагреть. Наблюдать происходящие процессы. Затем в каждую пробирку прибавить по 1 капле 0,01 н раствора роданида калия или аммония, которые с ионами Fe^{3+} дают характерную красную окраску соединения $Fe(SCN)$.

Убедиться в том, что в соляной и разбавленной серной кислоте образуются ионы Fe^{2+} , а в азотной кислоте и концентрированной серной кислоте – ионы Fe^{3+} . Наблюдать за появлением окраски следует внимательно, так как через некоторое время (1–2 мин) в кислой среде $Fe(SCN)$ разлагается.

Написать уравнения проведенных реакций. Какие ионы являются окислителями в каждой реакции? Чем объяснить, что при взаимодействии железа с серной кислотой различной концентрации образуются соли в различной степени окисления?

Опыт 8. Получение гидрозакиси и его окисление

В две пробирки поместить по 4–5 капель раствора соли кобальта. Добавить по каплям 2 н раствор щелочи. Сначала появляется синий осадок основной соли, который затем становится розовым, что указывает на образование гидрозакиси кобальта.

Осадок в водной пробирке тщательно размешать палочкой, а в другую добавить 2–3 капли 3 % раствора пероксида водорода. В какой из пробирок наблюдается окисление гидрозакиси? Написать уравнение реакции.

Опыт 9. Получение гидрозакиси и её окисления

В три пробирки поместить по 4–5 капель раствора соли никеля и медленно добавляйте 2 н раствор щелочи до выпадения осадка гидрозакиси никеля. В первой пробирке осадок тщательно размешать палочкой, во вторую добавить 2–3 капли 3%-го раствора пероксида водорода. Наблюдается ли изменение цвета осадка? Происходит ли окисление гидрозакиси никеля кислородом воздуха и перекисью водорода?

В третью пробирку прибавить 1–2 капли бромной воды. Написать уравнение реакции.

Опыт 10. Получение комплексного роданида кобальта

Поместить в пробирку несколько капель насыщенного раствора соли кобальта и добавить 1–2 капли насыщенного раствора роданида аммония (или калия). Учтите, что при этом получается раствор комплексной соли $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$. Комплексные ионы $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$ окрашены в синий цвет, а гидратированные ионы Co^{2+} – в розовый. Отметьте цвет полученного раствора. Разбавить его водой до изменения окраски, добавьте 1–2 капли спирта с эфиром, размешать раствор палочкой и вновь наблюдать изменение окраски, затем в ту же пробирку прилить по каплям дистиллированную воду до изменения окраски. Написать уравнение реакции.

Контрольные задания

1. Написать электронные формулы атомов железа, кобальта, никеля.
2. Написать уравнения реакций, при помощи которых можно различать в растворе железо в степенях окисления +2, +3.
3. Как из металлического железа можно получить соль железа (II) и соль железа (III)? Написать уравнения реакций.
4. Написать формулы двух солей железа (III), в одной из которых железо является катионом, а в другой – входит в состав аниона.
5. Как перевести соль железа (II) в соль железа (III)? Как осуществить обратный переход? Написать уравнения соответствующих реакций.
6. Могут ли существовать совместно в растворе
 - а) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и H_2O_2 ;
 - б) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и H_2O_2 ;
 - в) $\text{Co}(\text{OH})_2$ и H_2O_2 ;
 - г) FeCl_3 и H_2S .
7. До каких степеней окисления окисляется железо?
 - а) разбавленной и концентрированной HCl ;
 - б) разбавленной и концентрированной H_2SO_4 ;
 - в) разбавленной HNO_3 .
8. Написать уравнение реакции взаимодействия гидроксида кобальта (III) с концентрированной соляной кислотой. Какой газ при этом выделяется?
9. Написать формулы комплексных соединений никеля: хлорида гексааминоникеля (II) и хлорида гексацианоникеля (II) и распределить электроны атома никеля по квантовым ячейкам при образовании комплексов.
10. К раствору комплексной соли прибавили: а) раствор NaOH ; б) раствор сероводородной кислоты. Написать уравнения реакций, если формула комплексной соли $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.
11. Закончить уравнения реакций:
 - а) $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CoSO}_4 + \dots$
 - б) $\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{HCl}_{(\text{конц.})} \rightarrow \dots$
43. Составьте электронные формулы атомов железа, кобальта, никеля. Почему железо, кобальт и никель обладают высокими температурами плавления и большой твердостью? Почему энергия ионизации атома снижается от железа к никелю?
44. Что образует железо при действии разбавленной серной кислоты на холоду и при нагревании с концентрированной серной кислотой?

45. Как изменяется характер оксидов железа с повышением степени окисления? Подтвердите уравнениями реакций.

46. Назовите важнейшие природные соединения железа (минералы) и их месторождения. Какая потребуется масса магнетита Fe_3O_4 , имеющего 10 % примесей, для получения 4 т железа?

47. В чем проявляется сходство кобальта и железа (отношение к концентрированной азотной кислоте, устойчивость их гидроксидов (II) на воздухе)?

48. Чем отличается никель от железа в химическом отношении (его отношение к воздуху, воде, кислороду, сере, галогенам при обычных условиях)?

13.6. Медь. Подгруппа меди

Побочную подгруппу I группы Периодической системы Д.И. Менделеева составляют: медь Cu, серебро Ag и золото Au.

Строение электронных оболочек атомов меди, серебра и золота выражается формулой $(n-1)d^{10}nS^1$. На внешнем энергетическом уровне атома находится один электрон, однако, в образовании химических связей могут принимать участие и электроны *S*-подуровня предпоследнего уровня. Поэтому медь, серебро и золото могут проявлять в соединениях степени окисления +1, +2, +3 (золото также +4 и +5), при этом для меди наиболее устойчивы соединения со степенью окисления +2, для серебра +1, для золота +3.

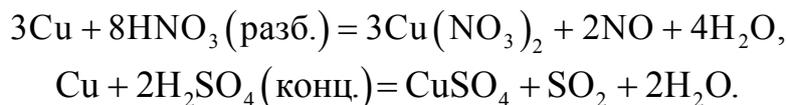
Медь. Массовая доля меди в земной коре составляет 0,01 %. Медь содержится во многих сульфидных рудах: халькопирите CuFeS_2 , халькозине Cu_2S , овеллине CuS . Существуют оксидные медные руда, например куприт Cu_2O , и гидрокарбонатные, как малахит $\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Медь – мягкий пластичный металл, имеет розово-красную окраску. Температура плавления меди 1084,5 °С, плотность 8,96 г/см³. Обладает высокой электрической проводимостью.

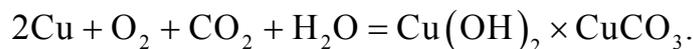
Медь – химически малоактивный металл. С кислородом реагирует только при нагревании:



Не реагирует с водой, растворами щелочей, хлороводородной и разбавленной серной кислотами. Медь растворяется в кислотах, являющихся сильными окислителями (азотной и концентрированной серной), например:

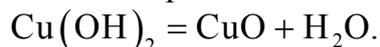


Во влажной атмосфере, содержащей диоксид углерода, поверхность меди обычно покрывается зеленоватым налетом основного карбоната меди:

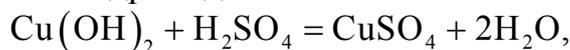


Соединения меди, в которых она проявляет степень окисления +2, являются наиболее устойчивыми.

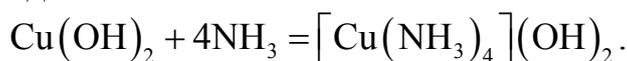
Оксид меди (II), CuO черное вещество, можно получить из простых веществ или путем нагревания гидроксида меди:



Гидроксид меди (II) Cu(OH)₂ представляет собой малорастворимое в воде соединение голубого цвета. Легко растворяется в кислотах и при нагревании в концентрированных растворах щелочей, т. е. проявляет свойства амфотерного гидроксида:



Для меди (II) характерно образование комплексных соединений. Координационное число меди в этих соединениях обычно равно 4 или 6. Образованием комплексных соединений объясняется растворение гидроксида меди (II) в водном аммиаке:



Водные растворы солей меди (II) имеют голубую окраску, которая характерна для комплексных ионов [Cu(H₂O)₆]²⁺.

Из солей меди (II) наибольшее практическое значение имеет гидрат сульфата меди (II) CuSO₄·5H₂O – медный купорос.

Соединения меди (I) часто встречаются в природе: Cu₂O, Cu₂S. Однако в водных растворах они мало устойчивы, легко диспропорционируют, например:

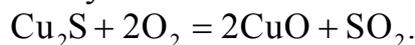


Соединения меди (I) легко окисляются до соединений меди (II):

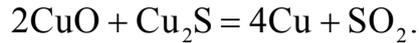


Исходным сырьем для получения меди наиболее часто служат сульфидные руды, при этом считается рентабельным перерабатывать породы с массовой долей металла более 1 %.

Для получения меди сульфид меди, например Cu₂S, сначала подвергают окислительному обжигу:



К образовавшемуся оксиду меди (II) добавляют новую порцию сульфида, при высокой температуре протекает реакция:



Выделяется технический металл, содержащий 97...98 % Cu. Для получения более чистой меди, которую используют в электротехнике, проводят электрорафинирование металла в водном растворе CuSO_4 . Чистая электролитическая медь содержит 99,98...99,999 % Cu.

Основная масса производимой меди (электролитической) используется в электротехнической промышленности: из нее изготавливают провода. В больших количествах медь идет на производство сплавов.

Сплав меди, известный с древнейших времен – бронза содержит олово (массовая доля 4...40 %). Бронза по твердости намного превосходит отдельно взятые медь и олово. Она более легкоплавка, чем медь.

В бронзах олово часто заменяют другими металлами, что приводит к изменению свойств сплавов. Алюминиевые бронзы (5...10 % по массе алюминия) обладают повышенной прочностью. Очень прочны, тверды и упруги бериллиевые бронзы, массовая доля бериллия в которых составляет 2 %. Широкое применение в народном хозяйстве нашли бронзы, содержащие свинец, марганец, сурьму, железо, никель и кремний.

Ценные свойства проявляют медно-никелевые сплавы. Они имеют серебристо-белый цвет, несмотря на то, что преобладающим компонентом в них является медь. Сплав мельхиор (массовая доля никеля 18...20 %) имеет красивый внешний вид, из него изготавливают посуду и украшения, чеканят монеты. В сплав нейзильбер, кроме никеля и меди входит цинк. Этот сплав используется для изготовления художественных изделий, медицинского инструмента. Медно-никелевые сплавы – константан (40 % никеля) и манганин (сплав меди, никеля и марганца) имеют высокое электрическое сопротивление, их используют в производстве электроизмерительных приборов. Характерной особенностью всех медно-никелевых сплавов является их высокая стойкость к коррозии. Широкое применение в машиностроении, химической промышленности, в производстве бытовых товаров нашли латуни – сплавы меди с цинком (массовая доля цинка до 50 %). Латуни – дешевые сплавы с хорошим механическими свойствами, легко обрабатываются. Для придания латуням особых свойств в них часто добавляют алюминий, никель, кремний, марганец и другие металлы.

Серебро и золото. Массовые доли серебра и золота в земной коре составляют, соответственно $1 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-7}$ %. Серебро встречается в составе минерала аргентита Ag_2S и в самородном виде. Золото находится в природе, главным образом, в виде самородков.

Серебро и золото – мягкие пластичные металлы, серебро имеет белую окраску, золото – желтую. Температуры плавления металлов равны 962°C Ag и 1064°C Au, плотности $19,5 \text{ г/см}^3$ Ag и $19,3 \text{ г/см}^3$ Au. Серебро

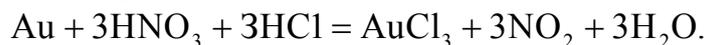
обладает наилучшей электрической проводимостью при обычных условиях из всех металлов.

Серебро и золото – химически малоактивные металлы, вследствие химической стойкости их относят к благородным металлам.

Серебро и золото не взаимодействуют с кислородом, водой, растворами щелочей, хлороводородной и разбавленной серной кислотами. Серебро растворяется в азотной и концентрированной серной кислотах, например:



Золото растворяется только в «царской водке» – смеси концентрированных HCl и HNO₃:

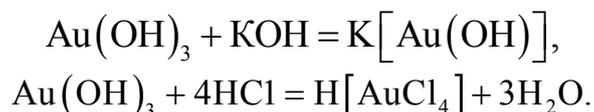


Наиболее важным с практической точки зрения соединением серебра является нитрат серебра AgNO₃. Эта соль хорошо растворима в воде. При сливании растворов AgNO₃ и щелочей выпадает осадок оксида серебра (I) (гидроксид серебра не существует):



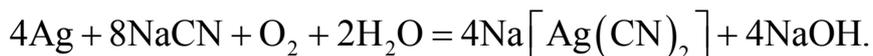
При взаимодействии AgNO₃ с хлороводородной бромоводородной и иодоводородной кислотами или с их солями образуются малорастворимые галогениды серебра AgCl; AgBr; AgI.

Оксид золота (III) Au₂O₃ и гидроксид золота (III) Au(OH)₃ – амфотерные соединения, которые взаимодействуют как с щелочами, так и с кислотами:

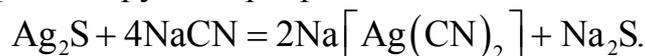


При этом обычно, образуются комплексные соединения золота (III).

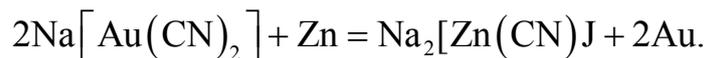
Самородные серебро и золото отделяют от пустой породы механическим способом. Из бедных руд, содержащих самородное серебро и золото, металл извлекают химическим способом. Для этого руду обрабатывают раствором цианида натрия NaCN или KCN при подаче кислорода (или воздуха). При этом металлическое серебро или золото переходят в раствор в виде комплексных цианидов:



Аналогично протекает реакция с участием золота. В цианидах растворяют и сульфидные руды серебра:



Из соединений 2Na[Ag(CN)₂] или Na[Au(CN)₂] металлы вытесняют цинком:



Серебро и золото применяются для покрытия контактов радиотехнических изделий. Серебро используют в серебряно-цинковых аккумуляторах. Сплавы серебра и золота служат материалом в производстве ювелирных изделий.

Галогениды серебра AgCl ; AgBr ; AgI . Они нашли широкое применение в фотографии как светочувствительные материалы. Нитрат серебра AgNO_3 используется для серебрения, а растворимые соединения золота, особенно AuCl_3 , для золочения.

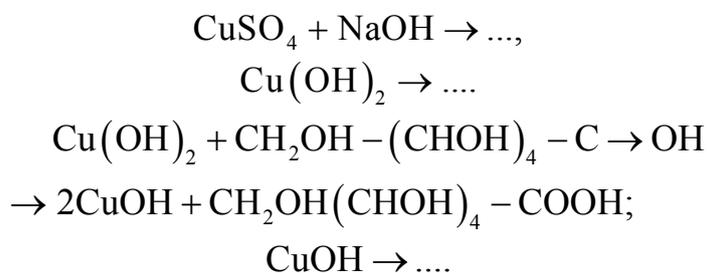
Лабораторная работа **«Свойства меди, серебра и их соединений»**

Цель работы: Получить соединения меди, серебра и изучить их свойства.

Приборы и реактивы: растворы: серной кислоты 2н и (конц.), азотной кислоты 2н и (конц.), соляной кислоты 2 н, гидроксида натрия 2 н, гидроксида аммония 2 н, сульфата меди 2 н, карбоната натрия 2 н, иодида калия 2 н, нитрата серебра 0,5 н, крахмала 1 %; медь (стружка), олово (гранул.), оксид меди (II) (порошок), древесный уголь (порошок); прибор для восстановления оксида меди водородом, штатив с пробирками, газоотводная трубка, горелка.

Опыт 1. Получение оксида меди (II) и оксида меди (I)

Внести в отдельные пробирки по 5–6 капель раствора сульфата меди (II). Добавить в каждую раствор щелочи до выпадения осадка. Содержимое одной пробирки осторожно нагреть до образования черного оксида меди (II). Во вторую пробирку влить еще несколько капель раствора щелочи и равный объем 1%-го раствора глюкозы. Смесь перемешать и нагреть. Сначала образуется желтый осадок CuOH , который затем переходит в красный оксид меди (I). Составить уравнения реакций:



Написать конфигурации атомных орбиталей: меди, серебра и золота.

Опыт 2. Восстановление оксида меди (II)

1. Восстановление оксида меди (II) углем. На листе чистой бумаги тщательно перемещать палочкой оксид меди (II) (2–3 микрошпателя) с таким же объемом порошка древесного угля. Полученную смесь перенести в цилиндрическую пробирку, закрепить последнюю в штативе в горизонтальном положении и нагревать смесь сильным пламенем горелки 5...10 мин. Наблюдать процесс восстановления оксида меди (II) до металлической меди (изменение окраски). Обратить внимание на происходящее при этом разогревание смеси до красного каления.

Если на стенках пробирки трудноотмываемый налет меди, то нужно налить в пробирку 2–3 капли концентрированной азотной кислоты, которая полностью растворит образовавшуюся медь. Написать уравнение реакции восстановления оксида меди (II).

2. Восстановление оксида меди (II) водородом. Закрепить микроколбочку в штативе, наполнить ее 2/3 объема 2 н раствором серной кислоты. Внести в микроколбу кусочек цинка и закрыть ее пробкой с изогнутой трубкой. В изгиб газоотводной трубки заранее поместить микрошпатель порошка оксида меди (II). Через 1...2 мин, когда воздух из собранного прибора будет вытеснен водородом, нагреть изгиб трубки с оксидом меди (II) слабым пламенем горелки. Что наблюдается? Написать уравнение реакции восстановления оксида меди (II) водородом.

Опыт 3. Взаимодействие оксида меди (II) с кислотами

В две пробирки внести 2–3 микрошпателя оксида меди (II) и прибавить по 5–6 капель 2 н кислот: в одну пробирку – соляной, в другую – серной. Наблюдать в обоих случаях появление окраски раствора.

Написать уравнения реакций взаимодействия оксида меди (II) с HCl и H₂SO₄.

Опыт 4. Получение гидроксида меди (II) и исследование его свойств

1. Получение гидроксида меди (II) и разложение его при нагревании. Внести в пробирку по 3–4 капли раствора сульфата меди (II) и 2 н раствора щелочи. Отметить цвет выпавшего осадка гидроксида меди (II). Осторожно нагреть пробирку с полученным осадком. Как изменяется цвет осадка при превращении гидроксида меди (II) в оксид?

Написать уравнения реакций образования гидроксида меди (II) и его разложения.

2. Отношение гидроксида меди (II) к кислотам и щелочам. В двух пробирках из растворов гидроксида натрия и сульфата меди получить гидроксид меди (II). К полученным осадкам прибавить в одну пробирку

5–6 капель 2 н раствора серной кислоты, в другую – столько же 2 н раствора щелочи.

В каком случае происходит растворение осадка? Какой вывод можно сделать из этого опыта о свойствах гидроксида меди (II)?

Опыт 5. Отношение меди к разбавленным и концентрированным кислотам

В три пробирки поместить по кусочку меди и прибавить по 5–6 капель 2 н растворов кислот: в первую – соляной, во вторую – серной, в третью – азотной.

Проделать аналогичный опыт с концентрированными кислотами – соляной (плотность 1,19 г/см³), серной (плотность 1,84 г/см³) и азотной (плотность 1,4 г/см³) без нагревания и при нагревании (осторожно!). С какими кислотами взаимодействует медь?

Написать уравнение реакции взаимодействия меди с разбавленной азотной кислотой, считая, что азотная кислота восстанавливается до NO. Как изменяется цвет раствора? Какой ион обуславливает эту окраску? Почему медь не взаимодействует с соляной кислотой и с разбавленной серной кислотой?

Написать уравнение реакций взаимодействия меди с концентрированными кислотами, считая, что концентрированная азотная кислота восстанавливается медью до диоксида азота, а серная – до диоксида серы.

Опыт 6. Получение основного карбоната меди (II)

В пробирку с раствором сульфата меди (II) (2–3 капли) прибавить такое же количество раствора соды. Наблюдать выпадение зеленого осадка карбоната гидроксомеди (CuOH)₂CO₃. Почему при взаимодействии солей меди с раствором соды не выпадает средний карбонат меди?

Написать уравнение реакции взаимодействия сульфата меди (II) с содой при участии воды.

Опыт 7. Комплексные соединения меди

В пробирку с раствором сульфата меди (II) (2–3 капли) прибавлять по каплям 2 н раствор аммиака до полного растворения осадка основной соли Cu(OH)₂SO₄, выпавшего при добавлении первых капель раствора аммиака.

Отметить окраску исходного раствора сульфата меди и раствора получившегося медноаммиачного комплекса. Какие ионы обуславливают окраску раствора в первом и во втором случаях? Написать уравнение реакций:

а) взаимодействия сульфата меди (II) с аммиаком с образованием основного сульфата меди (II);

б) растворения основного сульфата меди (II) в избытке аммиака с одновременным образованием комплексной соли и комплексного основания меди (II) учитывая, что координационное число Cu равно 4;

в) диссоциации полученных комплексных соединений меди. Какое основание сильнее: гидроксид меди (II) или гидроксид тетраамминмеди (II)?

Опыт 8. Получение иодида меди (I)

Внести в пробирку по 2 капли раствора сульфата меди (II) и иодида калия. Отметить образование осадка и окрашивание содержимого пробирки в желтый цвет. Доказать с помощью раствора крахмала, что желтая окраска обусловлена выделением свободного иода.

Для определения цвета выпавшего осадка иодида меди (I) необходимо свободный иод, маскирующий своей окраской цвет осадка, перевести в бесцветный ион. Для этого прибавить в пробирку несколько капель раствора сульфита натрия до исчезновения желтой окраски.

Каков цвет иодида меди (I)? Написать уравнения реакций:

а) взаимодействия сульфата меди (II) с иодидом калия;

б) взаимодействия иода с сульфитом натрия в присутствии воды.

Чем объясняется устойчивость иодида меди (I)?

Опыт 9. Получение оксида серебра (I)

К 2–3 каплям раствора AgNO_3 добавить по каплям раствор щелочи до образования осадка. Составить уравнение реакции, учитывая, что AgOH неустойчив и в момент образования разлагается.

Контрольные задания

1. Объяснить сущность электролизного метода очистки металлов от примесей. Какие из *d*-металлов рафинируют этим методом? Сколько времени потребуется для получения 100 кг чистой меди, если сила тока при электролизе равна 1000 А?

2. На каком характерном для *d*-элементов свойстве серебра и золота основан цианидный способ их получения в промышленности? Написать уравнения соответствующих реакций.

3. Написать уравнения реакций для следующего ряда превращений: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CuS} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$.

4. При добавлении к раствору нитрата серебра (I) разбавленного раствора аммиака образуется бурый осадок, растворяющийся в избытке реактива. Написать уравнения реакций.

5. Объяснить позеленение медных изделий и почернение серебряных предметов при длительном хранении их на воздухе. Написать уравнения соответствующих реакций. Чем отличается в этом плане поведение золота от поведения меди и серебра?

6. Какую массу медного купороса можно получить из одной тонны руды, в которой массовая доля медного колчедана CuFeS_2 составляет 20 %?

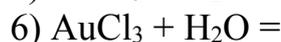
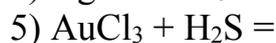
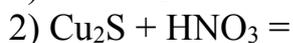
7. Как реагируют соли меди(II) с раствором аммиака: а) при избытке Cu^{2+} ; б) при избытке аммиака? Написать уравнения реакций.

8. Определить, возможно ли химическое взаимодействие при сливании растворов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и NaCN ; $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ и NH_3 ; $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ и KCN ; $\text{K}[\text{AgCl}_4]$ и KBr ? Если взаимодействие возможно, то написать уравнения реакций.

9. Какое соединение серебра используется в классической фотографии, какие физико-химические процессы и химические реакции идут при фотографировании, при проявлении и закреплении изображений?

10. Написать уравнения реакций золота с «царской водкой» и с горячей селеновой кислотой.

11. Закончить уравнения реакций и подобрать коэффициенты.



12. При нагревании растворов солей меди (II) с формальдегидом в щелочной среде выделяется красный оксид Cu_2O и образуется формиат натрия. Написать уравнение реакции. Каково её практическое применение?

13. Чем отличается расположение пятой молекулы воды в кристаллогидрате $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ от четырех остальных? Определить тип гибридизации, геометрию, магнитные свойства и цветность комплексного иона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

14. Какую геометрическую конфигурацию имеют комплексы меди (I) и серебра (I)? Каким типом гибридизации орбиталей центрального атома она объясняется? Привести примеры соответствующих комплексов.

15. Какие исходные вещества образуют золотохлористоводородную кислоту $\text{H}[\text{AuCl}_4]$? Написать уравнение получения кислоты. Определить тип гибридизации, геометрию, магнитные свойства иона $[\text{AuCl}_4]^-$.

16. Как объяснить, что комплексные ионы меди (II) и золота (III) имеют форму квадрата при координационном числе 4? Привести примеры.

17. Через два электролизера, соединенных последовательно и содержащих в первом раствор Ag_2SO_4 (Pt-электроды), во втором – раствор CuSO_4 (Cu-электроды), пропустили электрический ток. При этом на аноде первого электролизера выделилось 1,12 л (н. у.) кислорода. Какие процессы произошли на других электродах, и какие массы веществ на них выделились?

18. 25 мл раствора CuCl_2 выделили из раствора KI 0,32 г йода. Какова молярная и эквивалентная концентрация раствора CuCl_2 ?

19. Образование какого из хлоридов меди более вероятно при взаимодействии меди с хлором.

1) $\text{Cu}(\text{к}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{г}) = \text{CuCl}(\text{к})$ $G^\circ_{298} = -120$ кДж/моль;

2) $\text{Cu}(\text{к}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{CuCl}_2(\text{к})$ $G^\circ_{298} = -171,2$ кДж/моль.

20. Описать методы получения, свойства и применение галогенидов серебра: AgF , AgCl , AgBr и AgI .

21. Написать формулы комплексных соединений меди (I), меди (II) и серебра (I), в которых лигандами являются следующие молекулы и ионы: NH_3 , CN^- , Cl^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Соединения назвать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем лабораторном практикуме показана возможность применения классических физико-химических понятий и представлений к интерпретации экспериментальных данных для изучения строения и свойств химических объектов.

Разделы химии, представленные в издании, познакомили будущего специалиста с конкретными проявлениями вещества, дали возможность с помощью лабораторного эксперимента «почувствовать» вещество, узнать его новые виды и свойства.

Особенностью данного практикума является то, что в небольшом по объему курсе даются сведения практически из всех разделов химии, оформившихся как самостоятельные науки, и целостное представление о возможностях химии как науки, как основы для научно-технического прогресса. Знание основных химических законов, владение техникой химических расчетов позволят будущим специалистам получать нужный результат в различных сферах инженерной и научной деятельности. Современному инженеру, не имеющему специальной химической подготовки, необходимо разобраться в свойствах различных видов материи, составов и соединений. Столь сложная и многогранная проблема требует для своего решения усилий самых разных специалистов. И конечно, огромная роль в изучении, контроле и управлении столь большими массивами вещества принадлежит и будет принадлежать химической науке и химической технологии.

Автор надеется, что именно на этой базе будут успешно решаться научные и технологические проблемы современной промышленности.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П. 1

*Греческий алфавит и обозначения, для которых
используются греческие буквы*

Заглавная	Строчная	Название	Примеры обозначений
Α	α	альфа	Радиоактивная частица
Β	β	бета	Радиоактивная частица
Γ	γ	гамма	Очень коротковолновое излучение
Δ	δ	дельта	Небольшое изменение или приращение
Ε	ε	эпсилон	Поверхностный электрический потенциал
Ζ	ζ	зета	Вязкость
Η	η	эта	Угол дифракции
Θ	θ	тета	Полярный угол
Ι	ι	йота	
Κ	κ	каппа	
Λ	λ	лямбда	Длина волны
Μ	μ	мю	Магнетон Бора
Ν	ν	ню	Частота
Ξ	ξ	кси	
Ο	ο	омикрон	
Π	π	пи	Тип связи
Ρ	ρ	ро	
Σ	σ	сигма	Тип связи
Τ	τ	тау	Время
Υ	υ	ипсилон	
Φ	φ	фи	Полярный угол
Χ	χ	хи	Магнитная восприимчивость
Ψ	ψ	пси	Волновая функция
Ω	ω	омега	

Таблица П. 2

Международная система единиц (СИ)

Название величины	Единицы измерения	Обозначения
Длина	метр	м
Масса	килограмм	кг
Время	секунда	с
Сила электрического тока	ампер	А
Температура	Кельвин	К
Сила света	кандела	кд
Молярное количество вещества	моль	моль

Таблица П. 3

Приставки для обозначения кратных и дольных величин СИ

Множитель	Приставка	Обозначение
10^{12}	тера	Т
10^9	гига	Г
10^6	мега	М
10^3	кило	к
10^2	гекто	г
10^1	дека	да
10^{-1}	деци	д
10^{-2}	санتي	с
10^{-3}	милли	м
10^{-6}	микро	мк
10^{-9}	нано	н
10^{-12}	пико	п
10^{-15}	фемто	ф
10^{-18}	атто	а

Таблица П. 4

Важнейшие физические постоянные

Постоянная	Символ	Значение
Скорость света	c	$2,997925 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ $2,997925 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$
Число Авогадро	N	$6,0225 \cdot 10^{23}$ частиц/моль
Постоянная Планка	h	$6,6256 \cdot 10^{-34}$ Дж·с $6,6256 \cdot 10^{-27}$ эрг·с
Постоянная Ридберга для водорода	R_∞	$1097,3731 \text{ м}^{-1}$ $109737,31 \text{ см}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	R	$0,082054 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ $8,3143 \text{ Дж} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ $1,9872 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Атомная единица массы	а. е. м.	$1,66053 \cdot 10^{-27}$ кг
Заряд электрона	e	$1,60219 \cdot 10^{-19}$ Кл $4,80298 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед.
Масса покоя электрона	m_e	$9,1096 \cdot 10^{-31}$ кг $9,1096 \cdot 10^{-28}$ г 0,00055 а. е. м.
Радиус электрона	r_e	$2,8177 \cdot 10^{-15}$ м $2,8177 \cdot 10^{-13}$ см
Масса покоя протона	m_p	$1,6725 \cdot 10^{-27}$ кг $1,6725 \cdot 10^{-24}$ г 1,007277 а. е. м.
Масса покоя нейтрона	m_n	$1,6748 \cdot 10^{-27}$ кг $1,6748 \cdot 10^{-24}$ г
Метр	м	1 650 763,73 длины волны (в вакууме) перехода $2p^{10}-5d^5$ в атоме $^{86}_{36}\text{Kr}$
Килограмм	кг	Масса международного эталона килограмма (Севр, Франция)
Секунда	с	9 192 631 770 периодов излучения, соответствующего переходу между двумя сверхтонкими уровнями основного состояния атома цезия ^{133}Cs
Нормальное ускорение силы тяжести	g	$9,8067 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$ $980,67 \text{ см} \cdot \text{с}^{-2}$
Молярный объем газа при нормальных условиях		22,412 л
Температура плавления льда в абсолютной шкале при нормальных условиях		273,15 К
Тройная точка воды H ₂ O		273,16 К

Таблица П. 5

Термодинамические характеристики ряда элементов
и соединений (при 25 °С)

Соединение	$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	$\Delta G_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	S , Дж/(моль•К)
1	2	3	4
Al (тв.)	0,00	0,00	28,32
Al ₂ O ₃ (тв.)	-1669,8	-1576,5	51,00
Ag ⁺ (водн.)	105,90	77,11	73,93
AgCl (тв.)	-127,0	-109,70	96,11
Ba (тв.)	0,00	0,00	63,2
Br (г.)	111,8	82,38	174,9
Br ⁻ (водн.)	-120,9	-102,8	80,71
Br ₂ (г.)	30,71	3,14	245,3
Br ₂ (ж.)	0,00	0,00	152,3
C (г.)	718,4	672,9	158,0
C (алмаз)	1,88	2,84	2,43
C (графит)	0,00	0,00	5,69
CCl ₄ (г.)	-106,7	-64,0	309,4
CCl ₄ (ж.)	-139,3	-68,6	214,4
CF ₄ (г.)	-679,9	-635,1	262,3
CO (г.)	-110,5	-137,3	197,9
CO ₂ (г.)	-393,5	-394,4	213,6
CH ₄ (г.)	-74,8	-50,8	186,3
C ₂ H ₂ (г.)	226,7	209,2	200,8
C ₂ H ₄ (г.)	52,30	68,11	219,4
C ₂ H ₆ (г.)	-84,68	-32,89	229,5
C ₃ H ₈ (г.)	-103,85	-23,47	269,9
CH ₃ OH (г.)	-201,2	-161,9	237,6
CH ₃ OH (ж.)	-238,6	-166,23	126,8
C ₂ H ₅ OH (г.)	-277,7	-174,76	160,7
CH ₃ COOH (ж.)	-487,0	-392,4	159,8
C ₆ H ₆ (ж.)	49,0	124,5	172,8
C ₆ H ₆ (г.)	82,9	129,7	269,2
Ca (тв.)	0,0	0	41,4
Ca (г.)	179,3	145,5	154,8
CaCO ₃ (кальцит)	-1207,1	-1128,76	92,88
CaO (тв.)	-635,5	-604,17	39,75
Ca(OH) ₂ (тв.)	-986,2	-898,5	83,4
Cl ₂ (г.)	0,00	0,00	222,96
Co (тв.)	0,00	0,00	28,4
Co (г.)	439	393	179
Cr (тв.)	0,00	0,00	23,6
Cr (г.)	397,5	352,6	174,2
Cu (тв.)	0,00	0,00	33,30
Cu (г.)	338,4	298,6	166,3

Продолжение табл. П. 5

1	2	3	4
F (г.)	80,0	61,9	158,7
F ₂ (г.)	0,00	0,00	202,7
Fe (тв.)	0,00	0,00	27,15
Fe ²⁺ (водн.)	-87,86	-84,93	113,4
Fe ³⁺ (водн.)	-47,69	-10,54	293,3
FeCl ₃ (тв.)	-405	-	-
Fe ₂ O ₃ (тв.)	-822,16	-740,98	89,96
Fe ₃ O ₄ (тв.)	-1117,1	-1014,2	146,4
H (г.)	217,94	203,26	114,60
H ⁺ (водн.)	0,00	0,00	0,00
HBr (г.)	-36,23	-53,22	198,49
HCl (г.)	-92,30	-95,27	186,69
HF (г.)	-268,61	-270,70	173,51
HI (г.)	25,94	1,30	206,3
H ₂ (г.)	0,00	0,00	130,58
H ₂ O (г.)	-241,8	-228,61	188,7
H ₂ O (ж.)	-285,85	-236,81	69,96
H ₂ O ₂ (г.)	-136,10	-105,48	232,9
H ₂ O ₂ (ж.)	-187,8	-120,4	109,6
H ₂ S (г.)	-20,17	-33,01	205,6
Hg (г.)	60,83	31,76	174,89
Hg (ж.)	0,00	0,00	77,40
I (г.)	106,60	70,16	180,66
Co (тв.)	0,00	0,00	28,4
I ₂ (тв.)	0,00	0,00	116,73
I ₂ (г.)	62,25	19,37	260,57
K (г.)	89,99	61,17	160,2
KCl (тв.)	-435,9	-408,3	82,7
KClO ₃ (тв.)	-391,2	-289,9	143,0
KClO ₃ (водн.)	-349,5	-284,9	265,7
KNO ₃ (тв.)	-492,70	-393,13	288,1
Mg (тв.)	0,00	0,00	32,51
MgCl ₂ (тв.)	-641,6	-592,1	89,6
Mn (тв.)	0	0	32,0
Mn (г.)	280,7	238,5	173,6
MnO ₂ (тв.)	-519,6	-464,8	53,14
NH ₃ (г.)	-46,19	-16,66	192,5
NH ₄ Cl (тв.)	-314,4	-203,0	94,6
NH ₄ NO ₃ (тв.)	-365,6	-184,0	151
NO (г.)	90,37	86,71	210,62
NO ₂ (г.)	33,84	51,84	240,45
NOCl (г.)	52,6	66,3	264
N ₂ (г.)	0,00	0,00	191,50
N ₂ O (г.)	81,6	103,59	220,0
N ₂ O ₄ (г.)	9,66	98,28	304,3
Na (г.)	107,7	77,3	51,5

Окончание табл. П. 5

1	2	3	4
NaBr (водн.)	-360,6	-364,7	141
NaCl (тв.)	-410,9	-384,0	72,33
NaCl (водн.)	-407,1	-393,0	115,5
NaHCO ₃ (тв.)	-947,7	-851,8	102,1
Na ₂ CO ₃ (тв.)	-1130,9	-1047,7	136,0
NaNO ₃ (водн.)	-446,2	-372,4	207
Ni (тв.)	0	0	29,9
Ni (г.)	429,7	384,5	182,1
O (г.)	247,5	230,1	161,0
O ₂ (г.)	0,00	0,00	205,0
O ₃ (г.)	142,3	163,4	237,6
OH ⁻ (водн.)	-230,0	-157,3	-10,7
P ₄ (г.)	54,8	24,3	280
PCl ₃ (ж.)	-319,6	-272,4	217
PH ₃ (г.)	23,0	25,5	210
POCl ₃ (г.)	-542,2	-502,5	325
POCl ₃ (ж.)	-597,0	-520,9	222
P ₄ O ₆ (тв.)	-1640,1	-	-
P ₄ O ₁₀ (тв. гексогональное)	-2940,1	-2675,2	228,9
PbBr ₂ (тв.)	-277,4	-260,7	161
Pb(NO ₃) ₂ (тв.)	-451,9	-	-
Pb(NO ₃) ₂ (водн.)	-421,3	-	-
Rb (г.)	85,8	55,8	170,0
RbCl (тв.)	-430,5	-412,0	92
RbClO ₃ (тв.)	-392,4	-292,0	152
S (тв. ромбическое)	0,00	0,00	31,88
SO ₂ (г.)	-296,9	-300,4	248,5
SO ₃ (г.)	-395,2	-370,4	256,2
SOCl ₂ (ж.)	-245,6	-	-
Sc (тв.)	0	0	34,6
Sc (г.)	377,8	336,1	174,7
Si (г.)	368,2	323,9	167,8
SiCl ₄ (ж.)	-640,1	-572,8	239,3
Ti (г.)	468	422	180,3
V (тв.)	0	0	28,9
V (г.)	514,2	453,1	182,2
Zn (тв.)	0,00	0,00	41,63
Zn (г.)	130,7	95,2	160,9
ZnO (тв.)	-348,0	-318,2	43,9

Условные обозначения: тв. – твердое состояние; г. – газообразное состояние; ж. – жидкое состояние; водн. – водное состояние.

Таблица П. 6

Константы диссоциации кислот в водной среде при 25 °С)

Кислота	Реакция диссоциации	K_a
Уксусная	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$1,86 \cdot 10^{-5}$
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
Борная	$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$	$5,8 \cdot 10^{-10}$
Угльная	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,4 \cdot 10^{-7}$
	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$
Муравьиная	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
Цианистоводородная	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-10}$
Сероводородная	$\text{HS}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	$9,1 \cdot 10^{-8}$
	$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$
Азотистая	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Щавелевая	$\text{HOOC-COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OOC-COOH}^-$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
	$\text{OOC-COOH}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OOC-COO}^{2-}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$
Ортофосфорная	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$
	$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$3,6 \cdot 10^{-13}$
Уксусная	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	$1,86 \cdot 10^{-5}$
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
Угльная	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,4 \cdot 10^{-7}$
	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$

Окончание табл. П. 6

Кислота	Реакция диссоциации	K_a
Борная	$H_3BO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2BO_3^-$	$5,8 \cdot 10^{-10}$
Муравьиная	$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
Цианистоводородная	$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$	$4,0 \cdot 10^{-10}$
Сероводородная	$HS_2 \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	$9,1 \cdot 10^{-8}$
	$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$
Азотистая	$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Щавелевая	$HOOC-COOH \rightleftharpoons H^+ + ^-OOC-COOH$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
	$^-OOC-COOH \rightleftharpoons H^+ + ^-OOC-COO^-$	$4,9 \cdot 10^{-5}$
Ортофосфорная	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$
	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$3,6 \cdot 10^{-13}$
Сернистая	$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
	$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Таблица П. 7

Константы диссоциации оснований при 25 °С

Название	Формула	K_b
Аммиак	NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,3 \cdot 10^{-10}$
Гидразин	H_2NNH_2	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Гидроксиламин	HONH_2	$1,1 \cdot 10^{-8}$
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$
Метиламин	CH_3NH_2	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$
Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
Этиламин	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$6,4 \cdot 10^{-4}$

Таблица П. 8

Соотношение между единицами в различных системах

1 эрг	=	$1 \cdot 10^{-7}$ Дж
1 Кл	=	$6,281 \cdot 10^{18}$ единиц заряда электрона
1 эВ	=	$1,602 \cdot 10^{-12}$ эрг
	=	$1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж
	=	$3,287 \cdot 10^{-20}$ кал
1 фарадей	=	96 485 Кл/моль
1 м	=	39,37 дюйма; 1 дюйм = 2,54 см
1 Å	=	$1 \cdot 10^{-8}$ см
	=	$1 \cdot 10^{-10}$ м
1 л	=	1,0567 кварты
1 кг	=	2,205 фунта
1 л•атм	=	$9,89 \cdot 10^{-3}$ Дж
	=	24,21 кал
1 кал	=	4,184 Дж
	=	$2,613 \cdot 10^{19}$ эВ
0 К (абсолютный нуль)	=	$-273,15$ °С ($273,16$ ° ниже тройной точки H_2O)
1 атм	=	760 мм рт. ст.
	=	$1,013 \cdot 10^6$ дин/см ²
	=	101 325 Н/м ²
1 торр	=	1 мм рт. ст.

Таблица П. 9

Произведение растворимости ряда соединений при 25 °С

Название	Формула	ПР	
Бария	гидроксид	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$5 \cdot 10^{-3}$
	карбонат	BaCO_3	$5,1 \cdot 10^{-9}$
	оксалат	BaC_2O_4	$1,6 \cdot 10^{-7}$
	сульфат	BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$
	фосфат	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	$3,4 \cdot 10^{-23}$
	фторид	BaF_2	$1,0 \cdot 10^{-6}$
	хромат	BaCrO_4	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Железа (II)	гидроксид	FeS_2	$8,0 \cdot 10^{-16}$
	карбонат	FeCO_3	$3,2 \cdot 10^{-11}$
	сульфид	FeS	$6,3 \cdot 10^{-18}$
Железа (III)	гидроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$4 \cdot 10^{-38}$
Золота (I)	хлорид	AuCl	$2,0 \cdot 10^{-13}$
Золота (III)	хлорид	AuCl_3	$3,2 \cdot 10^{-25}$
Кадмия	гидроксид	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$2,5 \cdot 10^{-14}$
	карбонат	CdCO_3	$5,2 \cdot 10^{-12}$
	сульфид	CdS	$8,0 \cdot 10^{-27}$
Кальция	гидроксид	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
	карбонат	CaCO_3	$2,8 \cdot 10^{-9}$
	сульфат	CaSO_4	$9,1 \cdot 10^{-6}$
	фосфат	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-29}$
	фторид	CaF_2	$3,9 \cdot 10^{-11}$
	хромат	CaCrO_4	$7,1 \cdot 10^{-4}$
Кобальта (II)	гидроксид	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-15}$
	карбонат	CoCO_3	$1,4 \cdot 10^{-13}$
	α -сульфид [*])	CoS	$4,0 \cdot 10^{-21}$
Кобальта (III)	гидроксид	$\text{Co}(\text{OH})_3$	$1,6 \cdot 10^{-44}$
Лантана	иодат	$\text{La}(\text{IO}_3)_3$	$6,1 \cdot 10^{-12}$
	фторид	LaF_3	$7 \cdot 10^{-17}$
Магния	гидроксид	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,8 \cdot 10^{-11}$
	оксалат	MgC_2O_4	$8,6 \cdot 10^{-5}$
Марганца	гидроксид	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$1,9 \cdot 10^{-13}$
	карбонат	MnCO_3	$1,8 \cdot 10^{-11}$
	сульфид	MnS	$1,0 \cdot 10^{-13}$
Меди (II)	гидроксид	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$2,2 \cdot 10^{-20}$
	карбонат	CuCO_3	$1,4 \cdot 10^{-10}$
	сульфид	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
	фосфат	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,3 \cdot 10^{-37}$
	хромат	CuCrO_4	$3,6 \cdot 10^{-6}$

Название	Формула	ПР	
Меди (I)	бромид	CuBr	$5,3 \cdot 10^{-9}$
	сульфид	Cu_2S	$2,5 \cdot 10^{-48}$
	хлорид	CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Никеля	гидроксид	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
	карбонат	NiCO_3	$6,6 \cdot 10^{-9}$
	оксалат	NiC_2O_4	$4 \cdot 10^{-10}$
	α -сульфид ^{*)}	NiS	$3,2 \cdot 10^{-19}$
Олова (II)	гидроксид	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$1,4 \cdot 10^{-28}$
	сульфид	SnS	$1,0 \cdot 10^{-25}$
Ртути (I)	оксалат	$\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$2,0 \cdot 10^{-13}$
	сульфид	Hg_2S	$1,0 \cdot 10^{-47}$
	хлорид	Hg_2Cl_2	$1,3 \cdot 10^{-18}$
Ртути (II)	гидроксид	$\text{Hg}(\text{OH})_2$	$3,0 \cdot 10^{-26}$
	сульфид	HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$
Свинца	гидроксид	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$1,2 \cdot 10^{-15}$
	карбонат	PbCO_3	$7,4 \cdot 10^{-14}$
	сульфат	PbSO_4	$1,6 \cdot 10^{-8}$
	сульфид	PbS	$8,0 \cdot 10^{-28}$
	фторид	PbF_2	$2,7 \cdot 10^{-8}$
	хлорид	PbCl_2	$1,6 \cdot 10^{-5}$
	хромат	PbCrO_4	$2,8 \cdot 10^{-13}$
Серебра	арсенат	Ag_3AsO_4	$1,0 \cdot 10^{-22}$
	бромид	AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$
	иодид	AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$
	карбонат	Ag_2CO_3	$8,1 \cdot 10^{-12}$
	сульфат	Ag_2SO_4	$1,4 \cdot 10^{-5}$
	хлорид	AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$
	хромат	Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$
	цианид	AgCN	$1,2 \cdot 10^{-16}$
Стронция	карбонат	SrCO_3	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Хрома (III)	гидроксид	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-31}$
	фторид	CrF_3	$6,6 \cdot 10^{-11}$
Церия (III)	фторид	CeF_3	$8 \cdot 10^{-16}$
Цинка	гидроксид	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1,2 \cdot 10^{-17}$
	карбонат	ZnCO_3	$1,4 \cdot 10^{-11}$
	оксалат	ZnC_2O_4	$2,7 \cdot 10^{-8}$
	α -сульфид ^{*)}	ZnS	$1,1 \cdot 10^{-21}$

^{*)} Некоторые соединения существуют в нескольких кристаллических формах, приставка указывает конкретную форму, для которой приведено значение ПР.

Таблица П. 10

Стандартные электродные потенциалы при 25 °С

Полуреакция	$E^{\circ}, \text{В}$
$\text{Ag}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{тв.})$	+0,799
$\text{AgBr} (\text{тв.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{тв.}) + \text{Br}^- (\text{водн.})$	+0,095
$\text{AgCl} (\text{тв.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{тв.}) + \text{Cl}^- (\text{водн.})$	+0,222
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{тв.}) + 2\text{CN}^- (\text{водн.})$	-0,31
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\text{тв.}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{тв.}) + \text{CrO}_4^{2-} (\text{водн.})$	+0,446
$\text{AgI} (\text{тв.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{тв.}) + \text{I}^- (\text{водн.})$	-0,151
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{тв.}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{водн.})$	+0,01
$\text{Al}^{3+} (\text{водн.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al} (\text{тв.})$	-1,66
$\text{H}_3\text{AsO}_4 (\text{водн.}) + 2\text{H}^+ (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 (\text{водн.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+0,559
$\text{Ba}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ba} (\text{тв.})$	-2,90
$\text{BiO}^+ (\text{водн.}) + 2\text{H}^+ (\text{водн.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Bi} (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+0,32
$\text{Br}_2 (\text{ж.}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^- (\text{водн.})$	+1,065
$\text{BrO}_3^- (\text{водн.}) + 6\text{H}^+ (\text{водн.}) + 5e^- \rightleftharpoons 1/2 \text{Br}_2 (\text{ж.}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,52
$\text{Ca}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca} (\text{тв.})$	-2,87
$2\text{CO}_2 (\text{г.}) + 2\text{H}^+ (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{водн.})$	-0,49
$\text{Cd}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd} (\text{тв.})$	-0,403
$\text{Ce}^{4+} (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} (\text{водн.})$	+1,61
$\text{Cl}_2 (\text{г.}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- (\text{водн.})$	+1,359
$\text{HClO} (\text{водн.}) + \text{H}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons 1/2 \text{Cl}_2 (\text{г.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,63
$\text{ClO}_3^- (\text{водн.}) + 6\text{H}^+ (\text{водн.}) + 5e^- \rightleftharpoons 1/2 \text{Cl}_2 (\text{г.}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	
$\text{Co}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co} (\text{тв.})$	-0,277
$\text{Co}^{3+} (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} (\text{водн.})$	+1,842
$\text{Cr}^{3+} (\text{водн.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr} (\text{тв.})$	-0,74
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{водн.}) + 14\text{H}^+ (\text{водн.}) + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} (\text{водн.}) + 7\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,33
	-0,13

Полуреакция	$E^{\circ}, \text{В}$
$\text{Cu}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu} (\text{тв.})$	+0,337
$\text{Cu}^{2+} (\text{водн.}) + e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+} (\text{водн.})$	+0,153
$\text{Cu}^{+} (\text{водн.}) + e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu} (\text{тв.})$	+0,521
$\text{CuI} (\text{тв.}) + e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu} (\text{тв.}) + \text{I}^{-} (\text{водн.})$	-0,185
$\text{F}_2 (\text{г.}) + 2e^{-} \rightleftharpoons 2\text{F}^{-} (\text{водн.})$	+2,87
$\text{Fe}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe} (\text{тв.})$	-0,440
$\text{Fe}^{3+} (\text{водн.}) + e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} (\text{водн.})$	+0,771
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} (\text{водн.}) + e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} (\text{водн.})$	+0,36
$2\text{H}^{+} (\text{водн.}) + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{г.})$	0,000
$2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2 (\text{г.}) + 2\text{OH}^{-} (\text{водн.})$	-0,83
$\text{HO}_2^{-} (\text{водн.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) + 2e^{-} \rightleftharpoons 3\text{OH}^{-} (\text{водн.})$	+0,88
$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{водн.}) + 2\text{H}^{+} (\text{водн.}) + 2e^{-} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,776
$\text{Hg}_2^{2+} (\text{водн.}) + 2e^{-} \rightleftharpoons 2\text{Hg} (\text{ж.})$	+0,789
$2\text{Hg}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} (\text{водн.})$	+0,920
$\text{Hg}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Hg} (\text{ж.})$	+0,854
$2\text{Hg}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} (\text{водн.})$	+0,920
$\text{Hg}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Hg} (\text{ж.})$	+0,854
$\text{I}_2 (\text{тв.}) + 2e^{-} \rightleftharpoons 2\text{I}^{-} (\text{водн.})$	+0,536
$\text{IO}_3^{-} (\text{водн.}) + 6\text{H}^{+} (\text{водн.}) + 5e^{-} \rightleftharpoons 1/2 \text{I}_2 (\text{тв.}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,195
$\text{K}^{+} (\text{водн.}) + e^{-} \rightleftharpoons \text{K} (\text{тв.})$	-2,925
$\text{Li}^{+} (\text{водн.}) + e^{-} \rightleftharpoons \text{Li} (\text{тв.})$	-3,05
$\text{Mg}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Mg} (\text{тв.})$	-2,37
$\text{Mn}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Mn} (\text{тв.})$	-1,18
$\text{MnO}_2 (\text{тв.}) + 4\text{H}^{+} (\text{водн.}) + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} (\text{водн.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,23
$\text{MnO}_4^{-} (\text{водн.}) + 8\text{H}^{+} (\text{водн.}) + 5e^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} (\text{водн.}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,51

Полуреакция	$E^{\circ}, \text{В}$
$\text{MnO}_4^- (\text{водн.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 (\text{тв.}) + 4\text{OH}^- (\text{водн.})$	+0,59
$\text{HNO}_2 (\text{водн.}) + \text{H}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{NO} (\text{г.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,00
$\text{NO}_3^- (\text{водн.}) + 4\text{H}^+ (\text{водн.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO} (\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+0,96
$\text{Na}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Na} (\text{тв.})$	-2,71
$\text{Ni}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni} (\text{тв.})$	-0,28
$\text{MnO}_4^- (\text{водн.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 (\text{тв.}) + 4\text{OH}^- (\text{водн.})$	+0,59
$\text{HNO}_2 (\text{водн.}) + \text{H}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{NO} (\text{г.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,00
$\text{NO}_3^- (\text{водн.}) + 4\text{H}^+ (\text{водн.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO} (\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+0,96
$\text{Na}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Na} (\text{тв.})$	-2,71
$\text{Ni}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni} (\text{тв.})$	-0,28
$\text{MnO}_4^- (\text{водн.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 (\text{тв.}) + 4\text{OH}^- (\text{водн.})$	+0,59
$\text{HNO}_2 (\text{водн.}) + \text{H}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{NO} (\text{г.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,00
$\text{NO}_3^- (\text{водн.}) + 4\text{H}^+ (\text{водн.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO} (\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+0,96
$\text{Na}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Na} (\text{тв.})$	-2,71
$\text{Ni}^{2+} (\text{водн.}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni} (\text{тв.})$	-0,28
$\text{MnO}_4^- (\text{водн.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 (\text{тв.}) + 4\text{OH}^- (\text{водн.})$	+0,59
$\text{HNO}_2 (\text{водн.}) + \text{H}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{NO} (\text{г.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+1,00
$\text{NO}_3^- (\text{водн.}) + 4\text{H}^+ (\text{водн.}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO} (\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	+0,96
$\text{Na}^+ (\text{водн.}) + e^- \rightleftharpoons \text{Na} (\text{тв.})$	-2,71

Условные обозначения:

тв. – твердое состояние;

г. – газообразное состояние;

ж. – жидкое состояние.

Таблица П. 11

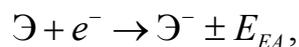
Энергия диссоциации (E_d) и межъядерное расстояние (d)
двухатомных молекул

Молекула	E_d , кДж/моль	d , А	Молекула	E_d , кДж/моль	d , А
Ag ₂	161,0	2,50	HCl	431,6	1,27
Al ₂	172,0	2,47	HF	565,7	0,92
B ₂	276,0	1,59	HI	298,3	1,61
Br ₂	190,1	1,28	I ₂	148,8	2,67
C ₂	605,0	1,24	K ₂	53,6	3,92
CO	1070,3	1,28	Li ₂	99,0	2,67
Cl ₂	243,4	1,99	N ₂	945,4	1,0978
Cs ₂	38,0	4,58	NO	631,6	1,15
Cu ₂	197,0	2,22	Na ₂	71,1	3,08
F ₂	158,0	1,42	O ₂	498,3	1,207
H ₂	435,9	0,74	S ₂	425,5	1,89
HBr	362,5	1,41	Se ₂	305,2	2,16

Таблица П. 12

Сродство к электрону атомов элементов

H -67,4						
Li -57,0	Be +18,4	B -31,8	C -119,7	N -4,6	O -141,8	F -349,4
Na -52,7	Mg 0,0	Al -50,2	Si -138,1	P -75,3	S -199,6	Cl -356,1
K -48,0					Se -195	Br -333,0
					Te -190	I -304,2



где E_{EA} – электронное сродство, кДж/моль.

Таблица П. 13

Приближенные значения коэффициентов активности
при разной ионной силе раствора

Значение γ для ионов разной за- рядности	Ионная сила раствора								
	0,00005	0,001	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1	0,2
1	0,975	0,964	0,945	0,925	0,900	0,855	0,81	0,76	0,70
2	0,903	0,870	0,805	0,742	0,67	0,55	0,45	0,37	0,24
3	0,802	0,73	0,64	0,51	0,44	0,32	0,24	0,18	0,08
4	0,678	0,56	0,45	0,35	0,25	0,15	0,10	0,06	0,08
Для H^+	0,975	0,97	0,95	0,93	0,91	0,88	0,86	0,88	0,76
Для OH^-	0,975	0,964	0,46	0,926	0,90	0,85	0,81	0,76	0,70

Таблица П. 14

Температуры плавления, кипения и энтальпия испарения
(при температуре кипения) некоторых простых веществ

Простое вещество	$t_{пл}, ^\circ C$	$t_{кип}, ^\circ C$	$\Delta H_{исп}, \text{кДж/моль}$
Ag	961	2177	255,23
As	823	(1227)	67,95
B	2027	3927	539,3
Br ₂	-7,05	58,95	29,94
C (графит)	3827	(5427)	(586)
Ca	850	1492	150,05
Cd	327	765	99,94
Cl ₂	-100,83	-33,45	19,80
F ₂	-223	-187	19,89
Hg	-38,71	356,88	59,19
I ₂	113,65	184,65	41,9
K	63,4	766	77,58
Li	180,7	1331	134,77
Na	97,97	890	89,09
Rb	39	701	69,25
S (ромб.)	122,95	444,7	9,21
Sb	630	1637	67,95
Se	127	685	26,33
Te	450	990	50,7
W	3377	5527	800,0
Xe	-111,75	-107,94	12,64
Zn	419,7	908	115,39

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – Москва : Высшая школа, 1988. – 557 с.
2. Базелин С.А. Практикум по неорганической химии / под общ. ред. проф. С.А. Балезина. 2-е изд. / С.А. Базелин, Г.С. Разумовский, А.И. Филько. – Москва : Советская наука, 1954. – 332 с.
3. Браун Т. Химия – в центре наук. Ч. 1, 2 / Т. Браун, Г.Ю. Лемей. – Москва : Мир, 1983. – 654 с.
4. Глинка Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – Ленинград : Химия, 2000. – 730 с.
5. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. – Ленинград : Химия, 1997. – 322 с.
6. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / под ред. В.А. Рабиновича, Х.М. Рубинной и др. – Москва : Интеграл-Пресс, 2005. – 240 с.
7. Гельфман М.И. Химия. / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. – Санкт-Петербург : Лань, 2001. – 286 с.
8. Карапетьянц М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – Москва : Химия, 2000. – 380 с.
9. Калюкова Е.И. Свойства металлов и их соединений / Е.И. Калюкова. – Ульяновск : УлГТУ, 2009. – 156 с.
10. Кемпбелл Дж. Современная общая химия Т. 1–3 / Дж. Кемпбелл. – Москва : Мир, 1975. – 560 с.
11. Коровин Н.В. Общая химия / Н.В. Коровин. – Москва : Высшая школа, 1998. – 383 с.
12. Костромина Н.А. Химия координационных соединений / Н.А. Костромина, В.Н. Кумок. – Москва : Высшая школа, 1990. – 320 с.
13. Коттон Ф. Современная неорганическая химия. Ч. 1 / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – Москва : Мир, 1969. – 574 с.
14. Коттон Ф. Основы неорганической химии / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – Москва : Мир, 1979. – 618 с.
15. Курс общей химии / под ред. Н.В. Коровина. 2-е изд. – Москва : Высшая школа, 1990. – 448 с.
16. Лебедева М.И. Практикум по химии с тестовыми заданиями / М.И. Лебедева, И.А. Анкудинова. – Тамбов : Изд-во Тамбовского гос. тех. университета, 2004. – 102 с.
17. Неорганическая химия: практическое пособие для студентов 1 курса специальности «Биология (научно-педагогическая деятельность)» / В.Г. Свириденко и др. : Мин-во обр. РБ. – Гомель : УО «ГГУ им. Ф. Скорины», 2006. – 151 с.
18. Некрасов Б.В. Основы общей химии. В 2 томах / Б.В. Некрасов. – Москва : Химия, 1973. – Т. 1. – 656; Т. 2. – 688 с.
19. Неницеску К. Общая химия / К. Неницеску. – Москва : Мир, 1968. – 396 с.

20. Николаев Л.А. Общая и неорганическая химия / Л.А. Николаев. – Москва : Просвещение, 1974. – 330 с.
21. Николаева Р.Б. Неорганическая химия. Часть 2. Химия элементов и их соединений / Р.Б. Николаева, С.В. Сайкова. – 3-е изд. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2007. – 118 с.
22. Общая химия / под ред. Е.М. Соколовской. – Москва : Изд-во МГУ, 1989. – 420 с.
23. Общая и неорганическая химия: методические указания и индивидуальные задания для студентов, обучающихся по напр. «Химическая технология» / Н.Ф. Стась, А.А. Плакидкин. – Томск : Изд-во ТПУ, 2011. – 109 с.
24. Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия / Н.Н. Павлов. – Москва : Дрофа, 2002. – 495 с.
25. Плакидкин А.А. 13 основных лабораторных работ по общей химии / А.А. Плакидкин, Н.Ф. Стась. – Томск : Изд-во ТПУ, 2006. – 60 с.
26. Полинг Л. Общая химия / Л. Полинг. – Москва : Мир, 1974. – 846 с.
27. Полинг Л. Химия / Л. Полинг, П. Полинг. – Москва : Мир, 1978. – 720 с.
28. Рэмсен Э.Н. Начала современной химии / Э.Н. Рэмсен. – Ленинград : Химия, 1989. – 530 с.
29. Савельев Г.Г. Общая химия / Г.Г. Савельев, Л.М. Смолова. – Томск : Изд-во ТПУ, 2005. – 180 с.
30. Стась Н.Ф. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии / Н.Ф. Стась, А.А. Плакидкин, Е.М. Князева. – Томск : Изд-во ТПУ, 2007. – 207 с.
31. Угай Я.О. Общая и неорганическая химия / Я.О. Угай. – Москва : Высшая школа, 2000. – 380 с.
32. Фримантл М. Химия в действии / М. Фримантл. – Москва : Мир, 1991. – 785 с.
33. Фролов В.В. Химия / В.В. Фролов. 3-е изд. – Москва : Высшая школа, 1986. – 542 с.
34. Хаускрофт К.Е. Современный курс общей химии / К.Е. Хаускрофт, Э.К. Констебл. – Москва : Мир, 2002. – 670 с.
35. Химия элементов. Методические указания к лабораторным работам для студентов по дисциплине «Неорганическая химия» / О.В. Бурыхина. – Курск : Курский гос. тех. университет. 2003. – 45 с.
36. Чупахин А.П. Общая химия. Химическая связь и строение вещества / А.П. Чупахин. – Новосибирск, 2003. – 168 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕХНИКИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ	4
2. КРИСТАЛЛЫ. АТОМНЫЕ И ИОННЫЕ РАДИУСЫ	8
<i>Лабораторная работа</i>	
«Определение плотности металла и расчет его атомного радиуса»	10
3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ	14
4. ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ	17
<i>Лабораторная работа</i>	
«Очистка медного купороса перекристаллизацией»	20
5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТОВ	25
<i>Лабораторная работа</i>	
«Определение эквивалентной и атомной массы металла»	27
<i>Лабораторная работа</i>	
«Основные классы неорганических соединений»	35
7. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	40
<i>Лабораторная работа</i>	
«Скорость химических реакций и факторы, влияющие на скорость» ..	45
<i>Лабораторная работа</i>	
«Химическое равновесие».....	48
8. ОСНОВЫ ТЕРМОХИМИИ	57
8.1. Первое начало термодинамики и химическое равновесие.....	57
8.1.1. Тепловые эффекты химических реакций.	
Термохимические уравнения	57
8.1.2. Закон Гесса.	57
8.2. Второе начало термодинамики	58
8.2.1. Основные виды процессов	58
8.2.2. Энтропия. Второе начало термодинамики	58
8.2.3. Вычисление изменения энтропии при разных процессах.....	59
8.2.4. Энергия Гиббса.	59
8.2.5. Энтальпийный и энтропийный факторы и направление процесса	60
<i>Лабораторная работа</i>	
«Определение теплового эффекта реакции»	60
9. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	72
<i>Лабораторная работа</i>	
«Комплексные соединения»	76
10. РАСТВОРЫ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ	81

<i>Лабораторная работа</i>	
«Определение концентрации растворов»	86
<i>Лабораторная работа</i>	
«Ионообменные реакции»	89
<i>Лабораторная работа</i>	
«Произведение растворимости»	91
11. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ.	
БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ.....	98
<i>Лабораторная работа</i>	
«Водородный показатель. Буферные растворы. Гидролиз солей»	103
12. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ	106
12.1. Коррозионные микрогальванические элементы	117
12.2. Контактная коррозия	119
12.3. Защита от коррозии	119
<i>Лабораторная работа</i>	
«Окислительно-восстановительные реакции»	120
<i>Лабораторная работа</i>	
«Гальванические элементы»	123
<i>Лабораторная работа</i>	
«Электролиз»	124
<i>Лабораторная работа</i>	
«Коррозия металлов. Защита от коррозии»	125
13. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ГЛАВЫ ХИМИИ	142
13.1. S-элементы II группы Периодической системы	
химических элементов.	142
<i>Лабораторная работа</i>	
«Щелочноземельные металлы»	148
13.2. P-элементы IV группы Периодической системы	
химических элементов.	152
<i>Лабораторная работа</i>	
«Неметаллы пятой группы»	188
<i>Лабораторная работа</i>	
«Сера и её соединения»	205
13.3. D-элементы Периодической системы химических элементов	225
<i>Лабораторная работа</i>	
«Получение и свойства соединений марганца»	234
13.5. Железо. Кобальт. Никель	239
13.6. Медь. Подгруппа меди	249
<i>Лабораторная работа</i>	
«Свойства меди, серебра и их соединений»	253
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	259
ПРИЛОЖЕНИЕ	260
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	276

Учебное издание

ХИМИЯ

Лабораторные работы

Учебное пособие

Составитель

ТОРОСЯН Вера Фёдоровна

Научный редактор

доктор технических наук

С.Б. Сапожков

Редактор *Т.В. Казанцева*

Компьютерная верстка *О.Ю. Аршинова*

Дизайн обложки *Т.В. Буланова*

Подписано к печати 14.02.2017. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать CANON. Усл. печ. л. 16,28. Уч.-изд. л. 14,73.

Заказ 42-17. Тираж 100 экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ