

СРЕДНЕЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ
ОБРАЗОВАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Теоретические основы
и лабораторный практикум



Э. А. Александрова



E.LANBOOK.COM

Э. А. АЛЕКСАНДРОВА

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Учебник



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА
КРАСНОДАР
2020

УДК 546
ББК 24.1я723

А 46 Александра Э. А. Неорганическая химия. Теоретические основы и лабораторный практикум : учебник для СПО / Э. А. Александра. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 396 с. : ил. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-5757-1

Программы общеобразовательных учебных дисциплин «Химия», «Общая и неорганическая химия» предназначены для изучения химии в профессиональных образовательных организациях СПО, реализующих образовательную программу среднего общего образования в пределах освоения основной профессиональной образовательной программы СПО (ОПОП СПО) на базе основного общего образования при подготовке квалифицированных рабочих, служащих, специалистов среднего звена. Цель освоения дисциплины «Неорганическая химия» – заложить основы научного мировоззрения, фундамент теоретических и практических химических знаний будущего специалиста широкого профиля.

В пособии обобщены лабораторные и практические работы по неорганической химии. Описанию методики выполнения лабораторных работ предшествует теоретическое введение. Ряд тем, например «Строение атома», «Химическая связь» и другие, после краткого изложения теоретических основ завершаются практическими работами. В помощь студентам даются учебно-методические указания к решению практических задач. Контрольные вопросы по каждой теме позволяют студентам проверить свои знания после самостоятельного изучения учебного материала.

Предназначено для студентов ссузов, обучающихся по специальностям, входящим в УГП: «Науки о земле», «Химические технологии», «Промышленная экология и биотехнологии», «Технологии материалов», «Клиническая медицина», «Фармация» и др.

УДК 546
ББК 24.1я723

Рецензенты:

Т. Н. БОКОВИКОВА — доктор технических наук, профессор кафедры химии Института фундаментальных наук Кубанского государственного технологического университета;

Н. Н. БУКОВ — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии Кубанского государственного университета;

С. П. ДОЦЕНКО — доктор химических наук, профессор кафедры химии факультета агрохимии и защиты растений Кубанского государственного аграрного университета им. И. Т. Трубилина.

Обложка
П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2020
© Э. А. Александра, 2020
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2020

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия – наука экспериментальная и основывается на лабораторном опыте. Поэтому лабораторно-практические занятия являются обязательной и неотъемлемой частью изучения курса химии.

Написание данного учебного пособия вызвано острым дефицитом учебной литературы, обобщающей лабораторные и практические работы по неорганической химии. Выбор лабораторных работ, приведённых в данном практикуме, основан на многолетнем опыте преподавания неорганической химии для агрономических и биологических факультетов в Кубанском госагроуниверситете.

В пособии достаточно полно изложен учебный материал по всем темам неорганической химии в соответствии с учебными планами и учебными программами дисциплины «Неорганическая химия» для обучения современных бакалавров аграрных университетов по агрономическим и естественнонаучным направлениям и специальностям. Описанию методики выполнения лабораторных работ предшествует теоретическое введение, изучение которого позволяет студентам осмысленно подойти к лабораторным опытам. Ряд тем, например «Строение атома», «Химическая связь» и другие, после краткого изложения теоретических основ завершаются практическими работами. В помощь студентам для правильного выполнения практических заданий даются учебно-методические указания к решению практических задач.

Контрольные вопросы по каждой теме позволяют студентам проверить свои знания после самостоятельного изучения учебного материала.

Выражаю признательность за конструктивные замечания рецензентам — профессору кафедры химии факультета агрохимии и защиты растений Кубанского государственного аграрного университета имени И. Т. Трубилина, доктору химических наук, профессору Сергею Павловичу Доценко; доктору технических наук, профессору кафедры химии Института фундаментальных наук Кубанского государственного технологического университета Татьяне Николаевне Боковой и заведующему кафедрой общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии Кубанского государственного университета, доктору химических наук, профессору Николаю Николаевичу Букову.

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ «НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Цель освоения дисциплины (модуля) «Неорганическая химия» – заложить основы научного мировоззрения, фундамент теоретических и практических химических знаний будущего специалиста широкого профиля.

Преподавание неорганической химии в естественнонаучном цикле базовых общеобразовательных дисциплин является обязательным в системе обучения современных бакалавров по агрономическим и естественнонаучным направлениям и специальностям. Знание её является необходимым для дальнейшего усвоения аналитической и органической химии, биохимии, физико-химических методов анализа, а также профилирующих дисциплин, базирующихся на этих знаниях.

В ходе изучения курса неорганической химии ставятся и решаются *основные задачи*:

- формирование современных представлений о строении, свойствах химических веществ и целенаправленного их изменения;
- приобретение знаний об общих законах протекания химических процессов, их взаимосвязи, направленности и путях регулирования с подбором рациональных условий более эффективного их осуществления;
- развитие научного мышления и общетехнической эрудиции, позволяющих решать многообразные задачи химического направления, встречающиеся в практике бакалавра-агронома;
- самостоятельная работа с новой научной литературой и обобщение её в виде рефератов и докладов на семинарах и тематических конференциях.

Данная дисциплина является базовой частью математического и естественнонаучного учебного цикла в структуре образовательных программ высшего образования (ОП ВО) бакалавриата, специалитета и магистратуры.

Для успешного освоения дисциплины необходимы знания по общей химии, биологии и математике в объёме школьной программы.

Знания, умения и приобретенные компетенции при освоении неорганической химии далее используются при изучении следующих дисциплин и разделов ОП ВО: органическая химия, аналитическая химия, физическая и коллоидная химия; физико-химические методы анализа, агрохимия, микробиология, физиология и биохимия растений, почвоведение, основы научных исследований в агрономии и др.

Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины (модуля) «Неорганическая химия»

В соответствии с требованиями ФГОС ВО процесс изучения дисциплины «Неорганическая химия» направлен на формирование следующих общекультурных (ОК) и профессиональных компетенций (ПК):

а) общекультурные (ОК) – владеть культурой мышления, способностью к обобщению, анализу, восприятию информации, постановке цели и выбору путей её достижения; уметь логически верно, аргументированно и ясно строить устную и письменную речь; уметь работать с информацией из различных источников для решения профессиональных и социальных задач;

б) профессиональные (ПК) – обладать базовыми теоретическими и практическими знаниями фундаментальных разделов неорганической химии в объёме, необходимом для дальнейшего усвоения профилирующих дисциплин и общей химической подготовки современных бакалавров по агрономическим и естественнонаучным направлениям и специальностям.

Предметные компетенции дисциплины «Неорганическая химия». В результате освоения курса неорганической химии студент должен:

Знать:

- основы химии, основные причины изменения физико-химических свойств материалов, изделий и веществ;
- основные понятия и законы неорганической химии, номенклатуру неорганических соединений;
- структуру Периодической системы элементов Д. И. Менделеева и вытекающие из нее основные характеристики атомов основных биогенных элементов и их соединений;
- характер изменения радиуса, потенциала ионизации, электроотрицательности, окислительной и восстановительной способности, валентности атомов по группам и периодам;
- типы химической связи между атомами в молекулах, её природу, свойства, классические и современные представления о механизме возникновения, особенности водородной связи;
- состав и строение молекул, свойства и применение веществ, используемых на предприятиях агропромышленного комплекса (АПК) и другого профиля;
- взаимосвязь между свойствами химических систем, природой веществ и их реакционной способностью;
- основные реакции, характерные для различных классов химических соединений;
- типы окислительно-восстановительных реакций (ОВР), важнейшие окислители и восстановители, их применение на практике;
- основные положения координационной теории А. Вернера о строении комплексных соединений, свойства и значение комплексных соединений;
- значение и применение химической термодинамики для определения тепловых эффектов процессов и их направленности в заданных условиях;

- законы кинетики химических реакций, зависимость скорости от температуры и катализаторов, механизм действия катализаторов в гомогенных и гетерогенных процессах, особенности ферментативного катализа;
- принцип Ле Шателье при определении смещения равновесия в химических процессах;
- учение о растворах, их классификацию, свойства, способы выражения концентрации растворов;
- теорию электролитической диссоциации, критерии силы электролитов, взаимосвязь константы и степени диссоциации;
- значение и применение водородного показателя среды водных растворов, формулы для его расчёта;
- сущность гидролиза солей в их водных растворах, три типа гидролиза и алгоритм составления реакций, пути управления процессом гидролиза на практике;
- различие физических и химических свойств неметаллов и их соединений в сравнении с металлами;
- окислительно-восстановительные реакции металлов и неметаллов разной активности с концентрированными серной и азотной кислотами;
- методы получения и возможности практического применения металлов и неметаллов, а также их соединений;

Уметь:

- использовать фундаментальные понятия и законы современной химии;
- определять химические свойства неметаллов и их соединений по положению элементов в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева;
- составлять электронные формулы атома, катиона и аниона исследуемого неметалла, характеризовать его химическую активность;
- определять валентности и степени окисления атомов в химических соединениях;
- предсказывать возможные продукты химических реакций с неметаллами, металлами и их соединениями;
- применять основные законы химии при сравнении различных явлений, процессов и решении профессиональных задач;
- находить и использовать необходимые данные учебной литературы и справочников физико-химических величин при решении химических или связанных с ними профессиональных задач;
- проводить химические реакции и осуществлять эксперименты, анализировать полученные результаты и делать соответствующие выводы;
- обобщать и систематизировать новую научную отечественную и зарубежную литературу по неорганической химии в виде рефератов и докладов на семинарах и тематических конференциях;

Владеть:

- современной химической терминологией в области неорганической химии;
- знаниями теоретических основ неорганической химии;
- способностью применять основные законы химии при анализе результатов эксперимента;
- основными методами получения неорганических химических соединений;
- техникой работы с лабораторным оборудованием и посудой;
- методами безопасного обращения с химическими препаратами и материалами с учетом их физических и химических свойств.
- навыками постановки и проведения химических экспериментов на современной учебно-научной аппаратуре;
- методикой расчетов при решении практических задач неорганической химии;
- способностью к обобщению и критическому анализу литературных и экспериментальных данных.

Глава I

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛУМИКРОМЕТОДА

1.1. ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Лабораторные работы по общей и неорганической химии проводятся в специально оборудованных химических лабораториях. Перед началом работы в лаборатории студент должен ознакомиться с инструкцией по технике безопасности, общими правилами выполнения экспериментальных работ, а также основным лабораторным оборудованием и химической посудой.

В зависимости от количества исследуемого вещества, объема раствора и техники выполнения опытов различают макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрометоды выполнения лабораторных работ.

При применении *макрометода* берут сравнительно большое количество веществ, например, 1–10 г сухого порошка или 10–100 мл раствора. При этом реакции выполняют в обычных пробирках; получающиеся осадки отделяют от раствора фильтрованием и промывают на бумажных фильтрах.

При *микрометод*е требуется в 100–1000 раз меньше сухого вещества или раствора (1 мг сухого вещества или 0,1 мл раствора).

Промежуточное положение между макро- и микрометодом занимает *полумикрометод*. При полумикрометод е берут исследуемого вещества в 20–25 раз меньше, чем при работе макрометодом, т. е. около 50 мг сухого материала или 1 мл раствора.

В данном практикуме в лабораторных работах по неорганической химии применяется полумикрометод.

Преимущества работы полумикрометодом довольно ощутимы. Он наиболее доступен для производственных целей, аппаратура простая и дешевая, а способ работы похож на макрометод. Полумикрометод дает значительную экономию реактивов и времени, приучает студентов к аккуратности, обеспечивает чистоту рабочего места и прививает навыки работы в лаборатории, необходимые не только при изучении общей и неорганической химии, но и химического анализа.

Следует отметить, что полумикрометод широко применяется в научно-исследовательских и производственных лабораториях, где будущим специалистам предстоит работать.

Необходимость обучения приемам работы с малыми количествами реактивов связана также с широким применением микроудобрений в сельском хозяйстве и влиянием малых добавок на свойства веществ.

Основные общие требования по технике безопасной работы в лаборатории

1. В химической лаборатории разрешается работать только при наличии спецодежды (халата, нарукавников), средств пожаротушения (огнетушители, кошма, песок, листовой асбест и др.) и аптечки первой помощи с набором необходимых медикаментов.

2. Лабораторные работы можно проводить только в присутствии преподавателя или лаборанта. *Одному человеку оставаться работать запрещается.*

3. Нельзя трогать и включать без разрешения преподавателя рубильники и электрические приборы.

4. Во время работы следует соблюдать чистоту и порядок в помещении и на своём рабочем месте.

5. Не допускается розлив реактивов во время их приготовления и использования. Приготовление растворов химических препаратов проводится только в специальной посуде.

6. Нельзя наклоняться над посудой с жидкими реактивами при их прилипании или нагреве во избежание попадания брызг на лицо и одежду.

7. Запрещается пробовать химические препараты на вкус, всасывать любые жидкости ртом через пипетки. При определении запаха веществ склянку следует держать на расстоянии и осторожно направлять к себе их пары лёгким движением руки.

8. Работу с ядовитыми, раздражающими органы дыхания и сильно пахнущими веществами необходимо проводить только в вытяжном шкафу в резиновых перчатках, а в особых случаях – в противогазе.

9. Все опыты с концентрированными кислотами и щелочами проводить только под тягой.

10. При разбавлении концентрированных кислот, особенно серной, следует осторожно приливать кислоту в воду.

11. Концентрированные кислоты и щелочи, отработанная хромовая смесь выливаются не в раковину, а в специально отведенные стеклянные или керамические банки под тягой. Бумагу и отходы твердых веществ следует бросать в урны или эмалированные ведра.

12. При работе со стеклом (пробирками, колбами, трубками) избегайте чрезмерных усилий, когда закрепляете стеклянную посуду в штативе, когда вставляете пробку в пробирку или колбу. Помните, что стекло очень хрупкий материал и его легко разбить.

13. Не путайте пробки от склянок, а также пипетки для взятия нужных реактивов.

14. Горячие приборы и посуду следует ставить только на специальные подставки, а не непосредственно на стол.

15. После окончания работы важно тщательно вымыть химическую посуду, убрать рабочее место, отключить воду, газ и электричество. При этом надо экономно расходовать электроэнергию, газ, водопроводную и дистиллированную воду.

16. Во избежание отравления категорически запрещается принимать пищу в лаборатории. Необходимо тщательно мыть руки после работы (особенно с солями мышьяка, свинца, бария, меди).

Меры противопожарной безопасности

1. Осторожно обращайтесь с нагревательными приборами, особенно электроплитками. *Запрещается работать на неисправных приборах.*

2. С легковоспламеняющимися жидкостями нельзя работать вблизи нагревательных приборов.

3. При проведении опытов, в которых может произойти самовозгорание, необходимо иметь под рукой листовой асбест, песок, войлок и т. п.

4. В случае воспламенения горючих веществ при работе с газом, быстро погасите горелку, выключите электронагревательные приборы, удалите сосуд с огнеопасным веществом и тушите пожар:

а) горящие жидкости прикройте асбестом, а затем, если нужно, засыпьте песком, но не заливайте водой;

б) загоревшийся фосфор гасите мокрым песком или водой;

в) в случае воспламенения щелочных металлов, гасите пламя только сухим песком, но не водой.

5. Во всех случаях пожара в лаборатории немедленно вызовите службу пожарной охраны, а до прихода представителей пожарной службы воспользуйтесь углекислотным огнетушителем.

Оказание первой помощи при несчастных случаях

В лаборатории бывают случаи, требующие срочной медицинской помощи: порезы рук стеклом, ожоги горячими предметами, кислотами, щелочами. В особо серьезных случаях необходимо немедленно обратиться в медпункт вуза. Для оказания первой помощи в лаборатории имеется аптечка.

Основные правила первой помощи

1. При ранении стеклом удалите осколки из раны, смажьте края раны раствором йода и перевяжите бинтом.

2. При ожоге рук или лица реактивом смойте реактив большим количеством воды.

3. При ожоге горячей жидкостью или горячим предметом обожженное место обработайте свежеприготовленным 2%-ным раствором перманганата калия, смажьте обожженное место мазью от ожога или вазелином.

4. При химических ожогах глаз обильно промойте их водой, используя глазную ванночку, а затем обратитесь к врачу.

5. При поражении электрическим током необходимо освободить пострадавшего от действия тока, вызвать врача и до его прихода произвести искусственное дыхание. Чтобы пострадавший не охлаждался, укройте его теплее и разотрите кожу.

1.2. ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ, ПОСУДА

К основному лабораторному оборудованию относятся: аналитические и технические весы, сушильный шкаф с электрообогревом и терморегулятором, муфельная печь, электропечь закрытого типа, центрифуга, микроскоп, приборы

для получения и хранения газов, ящики-штативы с набором реактивов и лабораторных принадлежностей, штативы для пробирок и др.

Химические реактивы

Химические реактивы классифицируются по степени чистоты на несколько типов, характеристика которых приведена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Классификация химических реактивов

Реактивы	Символы	Содержание основного вещества, %
Чистый	ч	Не менее 98
Чистый для анализа	чда	Не менее 99
Химически чистый	хч	Выше 99
Особо чистый	осч	Близко к 100

Реактивы хранят в закрытых склянках (банках), которые размещаются на полках для реактивов этикетками наружу. Твердые вещества, растворы и жидкие индивидуальные химические вещества размещаются на разных полках. Реактивы с вредными испарениями, а также растворы концентрированных кислот и щелочей хранят под тягой в вытяжном шкафу.

Жидкие реактивы для индивидуального пользования содержат в *реактивных склянках* емкостью 10–15 мл, в которые вставлены обычные капельные пипетки (рис. 1.1), плотно закрывающие отверстия склянок. Пипеткой удобно брать малые количества реактива (несколько капель).

Склянки с жидкими реактивами для индивидуального пользования размещают в специальном штативе (рис. 1.2). Все они имеют этикетки с химическими формулами или названиями реактивов. Склянки заполняют реактивами лаборант. В штативе имеются выдвижные ящики, в которых хранятся предметные стекла, тигли, лакмусовая и фильтровальная бумага, асбестовый картон и т. п. Обычно штатив с набором реактивов предназначается для одновременной работы двух-четырех студентов (рис. 1.2). Чтобы избежать загрязнения реактивов, не следует оставлять склянки открытыми, переставлять пробки и пипетки из одной склянки в другую, касаться пипеткой стенок пробирки, в которую выливают раствор. Нельзя высыпать или выливать обратно в склянку оставшийся неиспользованным реактив. Для выполнения опыта берут как можно меньшее количество реактива, если оно не указано при описании работы.



Рис. 1.1. Реактивная
склянка с пипеткой

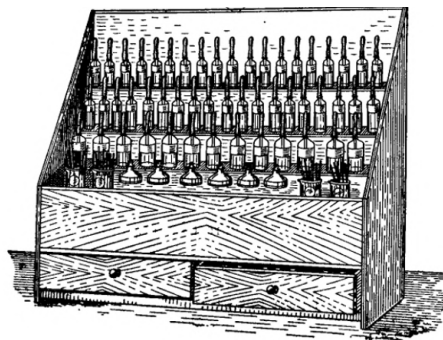


Рис. 1.2. Лабораторный штатив

Химическая посуда

Наиболее часто в лабораториях применяется химическая посуда разного назначения, изображённая на рисунках 1.3–1.4: стеклянная посуда 1–18 на рис. 1.3 и мерная 26–34 на рис. 1.4, а также фарфоровая посуда 19–25 на рис. 1.3. Посуду, применяемую для проведения опытов, изготавливают из специальных сортов стекла. Оно отличается химической устойчивостью по отношению к кислотам и щелочам. Химическая посуда проявляет стойкость к резким колебаниям температуры.

Кроме стеклянной посуды, в лабораторной практике применяется фарфоровая посуда (рис. 1.3): тигли (фарфоровые стаканчики разных объёмов) 19, 20; ступка 21; пестик 22; стаканы 23; воронки Бюхнера для фильтрования при пониженном давлении 24, 25. Фарфоровую посуду используют для измельчения и прокаливания веществ. Стеклянная посуда, изображённая на рисунках 1.3 (1–18) и 1.4 (26–34), включает: пробирки 1, 2; конические колбы 3, 4, 5; стаканы 6; плоскодонные колбы 7; круглодонные колбы 8; делительные воронки 9, 10, 11, 12; лабораторные (химические или простые) воронки для переливания жидкостей 13, 14; воронки для сыпучих веществ 15; холодильники Либиха для сбора конденсата (охлаждённых паров) при перегонке жидкостей 16; обратные холодильники для возврата жидкости в сосуд, в котором происходит нагревание (шариковый 17, змеевиковый 18); мерные цилиндры разных объёмов 26, 27; пипетки мерные разных объёмов 28, 29, 30; мерные колбы 31, 32, 33; бюретки для отмеривания точных объёмов жидкости при титровании 34.

При работе с применением полумикрометода большинство химических реакций выполняют в центрифужных конических пробирках на 3–4 мл, нижний конец которых сужен для удобства (2, рис. 1.3). Применяют также цилиндрические пробирки разных размеров (1, рис. 1.3). В них выполняют реакции с отдельными порциями анализируемого раствора.

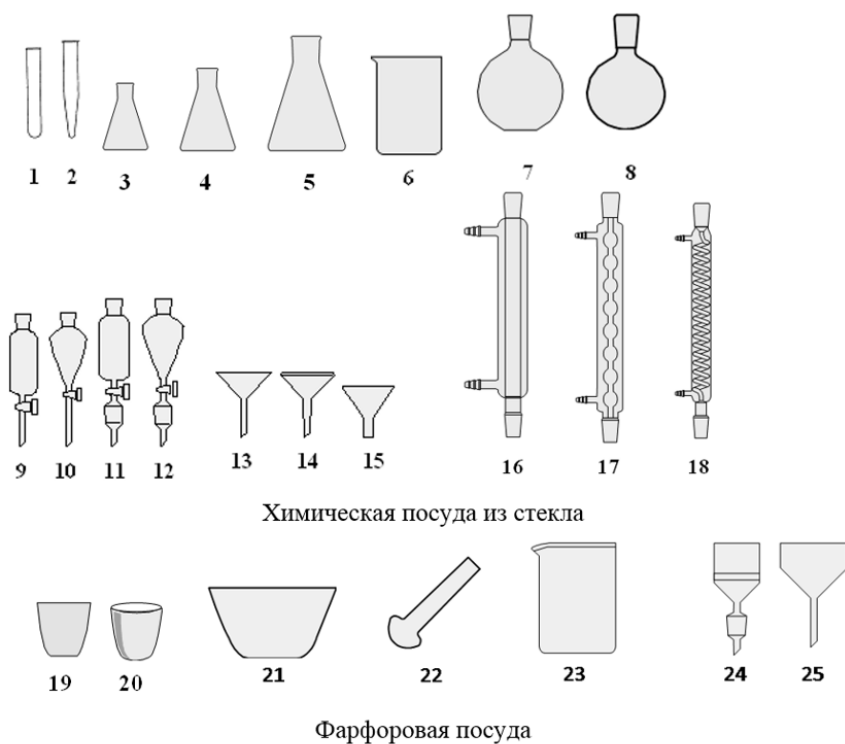


Рис. 1.3. Химическая посуда общего назначения

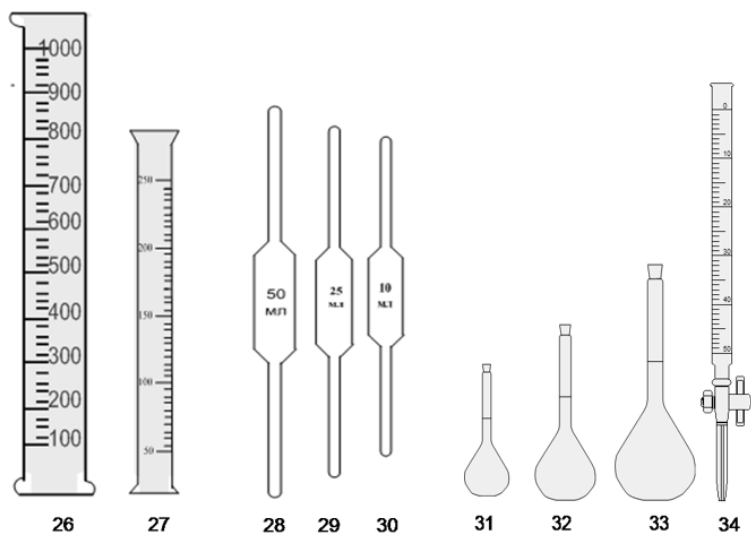


Рис. 1.4. Мерная химическая посуда

Мерная химическая посуда

Для измерения объемов жидкостей применяют мерную посуду: мерные колбы, пипетки, цилиндры, бюретки.

Мерные колбы (31–33, рис. 1.4) служат для приготовления растворов точной концентрации. Они представляют собой плоскодонные колбы с длинным и узким горлом, на которое нанесена тонкая метка. Эта метка показывает границу, до которой в колбу наливается жидкость, чтобы она при определенной температуре занимала указанный на колбе объем. Мерные колбы имеют притертые пробки. Обычно применяют колбы на 50, 100, 250, 500 и 1000 мл. Для приготовления раствора в колбу вносят заданное количество вещества (в соответствии с расчётом), наливают немного воды и растворяют его в этой воде. Потом наливают воды на 0,5–1 см ниже метки и доводят до метки, добавляя воду по каплям из пипетки. Затем плотно закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают раствор.

Пипетками отбирают и переносят точные объемы растворов из одного сосуда в другой. Пипетки бывают цилиндрические и с расширением (28–30, рис. 1.4); последние более точные. Нижний конец пипетки погружают в раствор и с помощью груши набирают жидкость, следя, чтобы кончик пипетки все время находился в жидкости. Когда уровень жидкости поднимется выше метки, быстро закрывают верхнее отверстие указательным пальцем правой руки и вынимают пипетку из раствора. Затем лишний раствор осторожно выпускают до тех пор, пока нижний мениск его не совпадет с меткой на пипетке. В тот момент, когда мениск коснется метки, палец плотно прижимают к верхнему отверстию пипетки, тем самым останавливая вытекание жидкости. Отмеренный с помощью пипетки определённый объём жидкости выливают в рабочую колбу, для чего открывают верхнее отверстие пипетки, убрав закрывавший его палец.

Бюретки представляют собой цилиндрические градуированные стеклянные трубки с краном или резиновым затвором (34, рис. 1.4). Крупные деления нанесены через каждый миллилитр, а мелкие – через 0,1 мл. Бюретки позволяют точно отмерить любой объем жидкости в пределах ее вместимости.

Мерные цилиндры (26–27, рис. 1.4) позволяют отмеривать приблизительный объем жидкостей. При нагревании и длительном проведении опытов химическую посуду закрепляют в металлических штативах с помощью лапки или кольца-подставки (рис. 1.5). Подготовленные к работе пробирки ставят в отверстия небольшого пластмассового штатива (рис. 1.6).

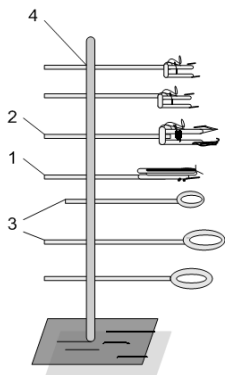


Рис. 1.5. Металлический штатив:
1 – с лапками малыми; 2 – с лапками большими; 3 – с кольцом; 4 – с муфтой для крепления лапок и колец

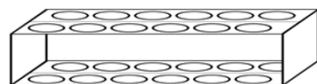


Рис. 1.6. Штатив для пробирок

Большинство химических опытов выполняют при нагревании. Для этого существуют различные нагревательные приборы: спиртовки, газовые горелки, электроплиты.

Мытье стеклянной посуды

Мытье стеклянной посуды сразу после ее употребления должно стать правилом для каждого работающего в лаборатории. Посуда, которой пользуются в лаборатории, должна быть очень чистой. Наружные стенки стеклянной посуды иногда приобретают белый налет солей аммония, который легко удаляется протиранием влажной тряпкой. На внутренних стенках посуды не должно оставаться следов жира, твердых частиц и других загрязнений. Чтобы удалить следы жира со стенок посуды, в нее надо положить кусочки фильтровальной бумаги, добавить раствор соды и отмыть энергичным встряхиванием. Если это не удалось, применяют хромовую смесь. Небольшим количеством горячей хромовой смеси обмывают внутреннюю поверхность сосуда, после чего смесь сливают в склянку, в которой она хранится. Затем сосуд 3–4 раза промывают водопроводной водой и ополаскивают дистиллированной водой. Посуда считается чистой, если при ее опрокидывании вода стекает с внутренних стенок сплошной пленкой. Твердые частицы удаляют при помощи щеток-ершей, затем посуду промывают водой. Фарфоровую посуду моют так же, как и стеклянную. Фарфоровые тигли после мытья тщательно прокаливают.

Для приготовления хромовой смеси в концентрированную серную кислоту добавляют порошок кристаллического дихромата калия (5% от массы серной кислоты) и осторожно перемешивают в фарфоровой чашке на водяной бане до его растворения.

1.3. ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ОПЕРАЦИЙ

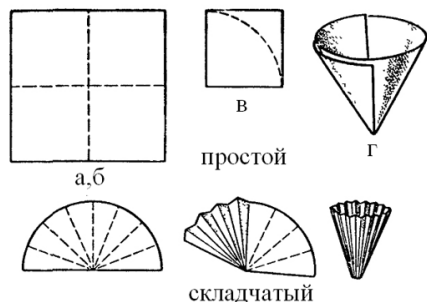
Отбор вещества для проведения опыта

При выполнении практической работы полумикрометодом пользуются малыми количествами веществ. Их хранят в реактивных склянках и отбирают микрошпателем (твердые, сыпучие вещества) или пипеткой (жидкости). В пробку каждой пробирки с твердым веществом должен быть вставлен свой шпатель. *Не следует употреблять один и тот же микрошпатель или одну и ту же пипетку для различных веществ.* Переноса твердое вещество в рабочую пробирку, микрошпатель надо держать над отверстием пробирки, не опуская его внутрь последней. После того как требуемое количество вещества перенесено, микрошпатель следует опустить обратно в склянку с соответствующим реактивом. Растворы реактивов в количестве 2–10 капель берут пипетками. *Во избежание загрязнения реактивов конец пипетки не следует опускать внутрь рабочей пробирки и касаться ее внутренних стенок.*

Фильтрация

Для отделения жидкостей от находящихся в ней мелких твердых частиц применяется фильтрация жидкости через мелкопористые материалы (филь-

тры). Фильтр пропускает жидкость и задерживает на своей поверхности твердые частички. Жидкость, прошедшая через фильтр и освобожденная от находящихся в ней твердых примесей, называется *фильтратом*. Для приготовления



фильтра берут лист фильтровальной бумаги, имеющий форму квадрата (рис. 1.7), и складывают сначала вдвое, а потом вчетверо (а, б). Угол сложенного квадрата обрезают ножницами по дуге (в), отделяют пальцем один слой бумаги от трех остальных и расправляют – должен получиться конус (г). Полученный фильтр вкладывают в воронку так, чтобы он плотно прилегал к ее стенкам. Затем, слегка прижимая бумагу (пальцем) к стеклу воронки, смачивают

Рис. 1.7. Изготовление фильтров

фильтр небольшим количеством воды. Размеры фильтра должны быть таковы, чтобы верхний его край не доходил до края воронки на 3–5 мм. При фильтровании воронка укрепляется на кольце штатива. Вливать жидкость в воронку следует по стеклянной палочке. Воронка устанавливается так, чтобы конец ее касался стенки сосуда, в который собирается фильтрат (рис. 1.8).



Рис. 1.8. Фильтрование

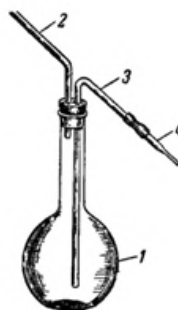


Рис. 1.9. Промывалка

Для ополаскивания химической посуды дистиллированной водой, для разбавления растворов, промывания отфильтрованных осадков на фильтре служит промывалка (рис. 1.9).

Промывалка состоит из плоскодонной колбы 1, короткой трубки 2, изогнутой под тупым углом, длинной трубки 3, изогнутой под острым углом, и короткой прямой трубочки 4 с оттянутым концом. Последняя соединяется с длинной трубкой при помощи резиновой трубки. В промывалку наливают воду (больше чем наполовину) и закрывают ее пробкой с трубками.

Титрование

Титрование применяется в титриметрическом методе определения концентрации анализируемого раствора, основанном на измерении объемов растворов, вступающих в реакцию веществ.

Титрование – процесс постепенного (по каплям) прибавления раствора титранта к раствору анализируемого вещества. Для титрования устанавливают бюретку в рабочее положение и в неё наливают раствор титранта с известной концентрацией $c_{\text{эк}}(\text{T})$. Пипеткой (30, рис. 1.4) отбирают точный объем исследуемого раствора $V(\text{X})$, концентрацию которого надо определить, и переносят его в коническую колбу (3, 4, рис. 1.3). Если конец титрования определяют с помощью индикатора, в колбу добавляют 2–3 капли индикатора. Титрование проводят на фоне белого листа бумаги. При титровании по каплям приливают раствор титранта из бюретки в колбу с анализируемым раствором, который непрерывно перемешивают. Конец титрования устанавливают по изменению окраски индикатора. Результат титрования – объем титранта, пошедшего на титрование $V(\text{T})$, записывают. Если результаты двух титрований отличаются более чем на 0,1 мл, титрование повторяют до получения сходных результатов.

Рассчитывают концентрацию раствора исследуемого вещества $c_{\text{эк}}(\text{X})$ по закону эквивалентов: $c_{\text{эк}}(\text{X}) \cdot V(\text{X}) = c_{\text{эк}}(\text{T}) \cdot V(\text{T})$.

Работа с газообразными веществами

Для получения газов в лаборатории применяются микроколбочка и цилиндрическая или коническая пробирка (рис. 1.10). Если реакция протекает при нагревании, лучше использовать микроколбочку или цилиндрическую пробирку. Исходные вещества помещают в микроколбочку или пробирку, которые закрывают пробкой с отводной трубкой. Сосуд с исходным веществом укрепляют в лапке штатива, конец трубки отводят в газоприемник.

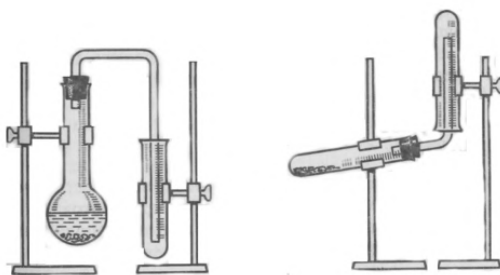


Рис. 1.10. Приборы для сбора газов

Способы сбора газа. Метод сбора получаемых газов зависит от их свойств.

Получение и собирание газа под водой. Для собирания газа под водой используют маленький кристаллизатор. Пробирку-газоприемник наполняют во-

дой и, закрыв отверстие пальцем, опускают в ванну с водой дном вверх (рис. 1.11). Под водой пробирку осторожно открывают и ставят так, чтобы вода из нее не выливалась. Когда весь воздух из реакционного сосуда будет вытеснен выделяющимся газом, конец газоотводной трубки погружают в воду и подводят под отверстие пробирки-газоприёмника (рис. 1.11). Наполнив пробирку газом, закрывают ее под водой пальцем или пробкой и вынимают из ванны. Если газ получают при нагревании, конец газоотводной трубки сразу же после наполнения газоприемника вынимают из ванны, так как при охлаждении прибора в него может быть втянута вода. Если требуется отметить только цвет и запах выделяющегося газа или наблюдать его горение, то собирать газ в отдельный сосуд нет необходимости. Цвет газа можно увидеть через стекло пробирки; запах определяют, направляя струю газа к себе легким движением руки.

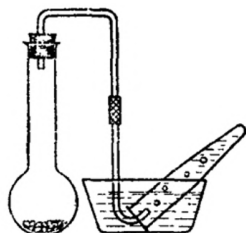


Рис. 1.11.
Прибор для
получения и
сбора газа
под водой

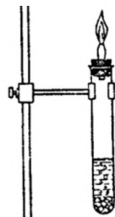


Рис. 1.12.
Прибор для
наблюдения
за горением
газа на воз -
духе

Для наблюдения за процессом выделения газа, для очистки его или поглощения какой-либо жидкостью можно применять прибор, изображенный на рисунке 1.11. Для определения, горит ли газ на воздухе, струю газа, выходящую из отводной трубки, поджигают (рис. 1.12). При этом надо помнить следующее: если смесь газа с воздухом взрывоопасна, поджигать его следует не ранее чем через 5–10 с после начала выделения. Этого времени вполне достаточно, чтобы вытеснить весь воздух из прибора. В случае необходимости газ очищают и осушают в промывных склянках с водой или растворами соответствующих поглотителей или в поглотительных склянках, наполненных каким-либо осушителем. Склянки эти размещают между аппаратом для получения газа и газоприемником.

Для получения газов в больших количествах применяют аппарат Киппа (рис. 1.13). Он состоит из двух частей: нижней, представляющей собой два соединенных между собой резервуара 2 и 3, и верхней – шарообразной воронки 1, удлиненный конец которой доходит почти до дна резервуара 3. В верхней части резервуара 2 имеется тубус 5, который закрыт пробкой с газоотводной трубкой, имеющей кран 6. В нижнем резервуаре 3 также имеется тубус 4, служащий для выливания жидкости из прибора. Чтобы зарядить аппарат, в резервуар 2 насыпают через тубус 5 твердое вещество. Размер частиц должен быть таким, чтобы вещество не попадало в резервуар 3 через щель между концом шарообразной воронки и стенкой перетяжки, соединяющей резервуары 2 и 3. Для надежности

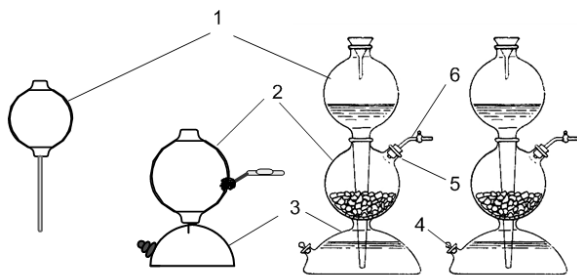


Рис. 1.13. Аппарат Киппа

в месте перетяжки помещают круглую резиновую прокладку с отверстием посередине для воронки 1 и несколькими небольшими отверстиями для свободного движения жидкости. Затем тубус 5 закрывают пробкой с газоотводной трубкой. Кран 6 открывают и в прибор через воронку 1 сверху наливают кислоту в таком количестве, чтобы твердое вещество в резервуаре 2 было ею покрыто (слишком много жидкости наливать не следует). При этом начинается реакция между кислотой и твердым веществом, сопровождающаяся выделением газа. Кран 6 закрывают, и, если прибор герметичен, кислота вытесняется из среднего шара 2 под давлением выделяющегося в процессе реакции газа. Как только вся жидкость будет вытеснена из шара 2 в резервуары 3 и 1, реакция прекращается и газ перестает выделяться. Для возобновления выделения газа вновь открывают кран, жидкость при этом поднимается в средний резервуар 2, приходит в соприкосновение с твердым веществом, и аппарат начинает работать. После окончания работы кран снова закрывают. Аппарат периодически очищают и моют. Газ собирают в газоприемник, которым может служить коническая или цилиндрическая пробирка.

Если газ нужно сохранить в течение некоторого времени, пробирку закрывают хорошо подобранной пробкой. Для работы с газообразными веществами следует иметь комплект различно изогнутых трубок диаметром 2, 3 и 4 мм (рис. 1.14). Удобно иметь также короткие, различно изогнутые трубки, которые можно присоединить к прибору каучуковыми шлангами соответствующего диаметра. Концы всех стеклянных трубок должны быть оплавлены.

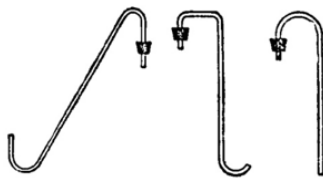


Рис. 1.14. Газоотводные трубки

Методы очистки веществ

Кристаллизация – процесс образования и роста кристаллов вещества из раствора. Этот метод – один из важнейших для очистки твердых веществ. Он основан на различной растворимости вещества и сопутствующих ему примесей в данном растворителе при определенной температуре. Загрязненное примесями вещество растворяют при нагревании в подходящем растворителе, а затем горячий раствор отфильтровывают от нерастворившихся примесей и дают охладиться. Выпавший осадок промывают и сушат. В качестве растворителей применяют этиловый спирт, ацетон, бензол, хлороформ, уксусную кислоту, петролейный эфир, воду и другие вещества.

Растворитель должен хорошо растворять вещество при нагревании и плохо – при охлаждении, он не должен химически взаимодействовать с очищаемым веществом. Из горячего раствора вначале кристаллизуется вещество, которое труднее растворяется в данном растворителе или присутствует в нём в большем количестве. При использовании легковоспламеняющихся растворителей (эфир, бензол, этиловый спирт и др.) растворение осуществляют при осторожном нагревании на водяной бане в круглодонной колбе с обратным водяным холодильником.

Перегонка – процесс отделения летучих веществ от нелетучих примесей или отделение летучих веществ друг от друга. Это достигается путем нагревания жидкости до кипения и последующей конденсации ее паров в холодильнике в виде дистиллята. В лабораторной практике применяют три способа перегонки жидкости: при атмосферном давлении (простая перегонка), при пониженном давлении (вакуумная перегонка), с водяным паром.

Перегонка при атмосферном давлении (простая перегонка) применяется при значительной (не менее 80–100°C) разнице в температурах кипения разделяемых веществ, входящих в состав смеси, или когда основное вещество необходимо отделить от нелетучих примесей. Прибор для простой перегонки состоит из колбы Вюрца с термометром 1, холодильника Либиха 2, алонжа 3 и приемника 4 (рис. 1.15).

При перегонке индивидуального вещества его температура кипения остается постоянной в течение всей перегонки. Если перегоняется смесь двух веществ, то вначале отгоняется жидкость, имеющая более низкую температуру кипения.

Перегонка при пониженном давлении (вакуумная перегонка) применяется в том случае, когда перегоняемые вещества разлагаются при температуре кипения (при атмосферном давлении). Прибор для вакуумной перегонки состоит из колбы Кляйзена с термометром и капилляром, холодильника Либиха, алонжа и приемника.

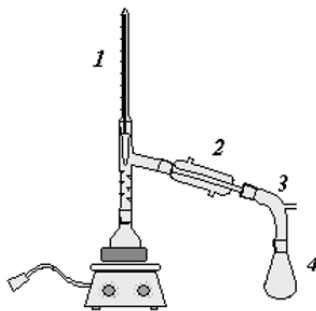


Рис. 1.15. Прибор для перегонки при атмосферном давлении

Перегонка с водяным паром имеет преимущество перед обычной перегонкой в том, что она может быть избирательной, так как одни растворимые вещества перегоняются с паром, а другие нет. Некоторые вещества перегоняются настолько медленно, что предоставляется возможность произвести их четкое разделение.

Прибор для перегонки с водяным паром состоит из приемника, холодильника с двойным охлаждением (внутренним и наружным), колбы с насадкой для перегонки с водяным паром, водосборника.

Глава II

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

2.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Важнейшей частью современного естествознания является химия.

Химия – наука, изучающая качественный и количественный состав химических веществ, их строение, свойства, взаимопревращения и законы, которым подчиняются эти превращения.

Большой вклад в развитие теоретических основ химической науки внёс русский учёный М. В. Ломоносов, создав атомно-молекулярное учение в химии и сформулировав его основные положения в 1741 г.

Сущность атомно-молекулярного учения М. В. Ломоносова сводится к следующим положениям.

1. Все вещества состоят из молекул.
2. Молекулы состоят из атомов.
3. Атомы и молекулы характеризуются определенными размерами и массой; они находятся в непрерывном движении.
4. При химических реакциях молекулы претерпевают качественные и количественные изменения, из одних молекул образуются другие.

Атомно-молекулярное учение окончательно утвердилось в середине XIX в. На Международном съезде химиков в г. Карлсруэ в 1860 г. были приняты определения понятий молекулы и атома. *Молекула* – мельчайшая частица данного вещества, определяющая его состав, свойства и способность к самостоятельному существованию. *Атом* – наименьшая частица химического элемента, являющаяся носителем его свойств. *Химический элемент* представляет собой совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра (одинаковым порядковым или атомным номером в таблице Д. И. Менделеева).

Согласно современным представлениям, *веществом* называют вид материи, обладающей массой покоя ($m_0 \neq 0$). Протоны, электроны, нейтроны – исходный строительный материал вещества любой степени сложности. Кристалл, жидкость, газ – тоже вещество. *Элементарные частицы* (протоны, электроны, нейтроны), а также отдельные атомы и молекулы относят к *микросистемам*; газ, жидкость, твердое тело – к *макросистемам*.

Отдельный атом соответствует атомному уровню организации вещества. Кроме общего свойства вещества (массы), у атома имеются специфические свойства, обусловленные взаимодействиями ядро – электрон, электрон – электрон: способность отдавать и присоединять электроны (характеризующаяся энергией ионизации и сродством к электрону), поглощать и испускать энергию квантами.

Атом – это электронейтральная динамическая микросистема взаимодействующих элементарных частиц, состоящая из положительно заряженного ядра (образованного протонами и нейтронами), в поле которого движутся электроны.

Основная масса атома сосредоточена в ядре и характеризуется массовым числом, равным сумме протонов и нейтронов; заряд ядра соответствует атомному порядковому номеру элемента в периодической системе. Хотя атомы образуются при взаимодействии всего лишь трёх типов элементарных частиц (протонов, электронов, нейтронов), при их сочетании возникает большой набор разнообразных устойчивых или неустойчивых (радиоактивных) систем. Оказалось, что всю совокупность образовавшихся таким образом атомов легко классифицировать всего лишь по одному параметру – заряду ядра Z . Определённый вид атомов, характеризующихся одинаковым зарядом ядра, называют *химическим элементом*. В настоящее время известно 114 элементов: 89 существует в природе, остальные получены искусственно. Каждый элемент имеет своё название и свой символ, например цинк Zn, натрий Na и др. Наименование и символы элементов – «химическая азбука», позволяющая описать качественный состав любого вещества химической формулой.

Ионы – частицы, которые обладают электрическим зарядом; *катионы* – положительно заряженные частицы, *анионы* – отрицательные.

Более сложной по сравнению с атомом частицей является молекула. Отдельная молекула соответствует молекулярному уровню организации вещества. Молекула «наследует» свойства атома – способность отдавать и присоединять электроны, поглощать и испускать энергию квантами. Однако в молекуле, в состав которой входят как минимум два ядра, возникает дополнительное взаимодействие ядро – ядро. Молекула приобретает специфические свойства, отсутствующие у атома, – способность, например, совершать колебательные движения, изменяя положение ядер в пространстве.

Молекула – это электронейтральная динамическая микросистема, состоящая из двух или большего числа ядер, в поле которых движутся электроны. Молекула представляет собой совокупность атомов, образующих определённую структуру посредством химических связей. Природа химических связей будет рассмотрена в главе IV.

Вещества, молекулы которых содержат атомы только одного элемента, называют *простыми веществами*. Например, молекула кислорода содержит два атома кислорода и описывается формулой O_2 , молекула озона состоит из трёх атомов кислорода – O_3 , молекула белого фосфора – из четырёх атомов фосфора P_4 и т. д. Вещества, молекулы которых состоят из атомов разных элементов, связанных между собой постоянными (стехиометрическими) соотношениями, называют *сложными веществами* или *химическими соединениями*. Известно более 10 млн соединений. Состав любого химического соединения является постоянным (закон постоянства состава).

Химическая формула – это изображение качественного и количественного состава вещества при помощи символов элементов и числовых (стехиометрических) индексов. Существует несколько типов химических формул: молекулярные, структурные и эмпирические. Молекулярная формула описывает только вещества с молекулярным строением (газы, жидкости и некоторые твёрдые вещества). Например, молекулярные формулы серной кислоты и углекислого газа: H_2SO_4 , CO_2 . Порядок соединения атомов в молекуле и число связей между

атомами отражает *структурная (графическая) формула*. Под эмпирической формулой понимают простейшую формулу вещества, которую устанавливают на основании результатов химического анализа. Эмпирическая формула может не соответствовать *истинной молекулярной формуле*. Например, эмпирическая формула бензола CH , а пероксида водорода – HO , в то время как истинные формулы их соответственно: C_6H_6 и H_2O_2 . Для составления истинной формулы кроме химического анализа необходимо определить молярную массу вещества.

Стехиометрические индексы – числа, стоящие в химических формулах справа внизу при символах элементов. Они характеризуют количественное содержание химических элементов в соединениях. Например, индекс в формуле углекислого газа CO_2 показывает, что в молекуле углекислого газа на 1 атом углерода приходится 2 атома кислорода.

Масса вещества выражается в кг, г или других единицах массы. Истинные (абсолютные) атомные и молекулярные массы очень малы, что затрудняет их использование. Так, масса атома углерода $m(\text{C}) = 1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг} = 1,993 \cdot 10^{-23} \text{ г}$, масса воды $m(\text{H}_2\text{O}) = 2,990 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$. Поэтому на практике применяют не абсолютные значения атомных и молекулярных масс, а относительные.

За *атомную единицу массы* (а. е. м.) принята одна *углеродная единица* (1 у. е.) – 1/12 часть абсолютной массы атома изотопа углерода ^{12}C :

$$\text{а.е.м.} = 1 \text{ у.е.} = \frac{m(\text{C})}{12} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.} \quad (2.1)$$

Относительная атомная масса $A_r(\text{X})$ – величина, равная отношению средней массы атома естественного изотопического состава $m(\text{X})$ к атомной единице массы (а. е. м.):

$$A_r(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{\text{а.е.м.}}. \quad (2.2)$$

Относительная атомная масса A_r – величина безразмерная. Например, относительные атомные массы водорода и кислорода:

$$A_r(\text{H}) = \frac{m(\text{H})}{\text{а.е.м.}} = \frac{1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г}}{1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}} = 1,0079;$$

$$A_r(\text{O}) = \frac{m(\text{O})}{\text{а.е.м.}} = \frac{2,66 \cdot 10^{-23} \text{ г}}{1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}} = 15,99.$$

Значения относительных атомных масс химических элементов приводятся в Периодической системе Д. И. Менделеева.

Относительная молекулярная масса (M_r) – величина, равная отношению средней массы молекулы естественного изотопического состава к а. е. м. Например, относительная молекулярная масса воды равна

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\text{а.е.м.}} = \frac{2,99 \cdot 10^{-23} \text{ г}}{1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}} = 18,01.$$

На практике относительную молекулярную массу вычисляют по химической формуле вещества. Относительная молекулярная масса равна сумме относительных атомных масс атомов, входящих в состав молекулы, с учетом их индексов:

$$M_r(\text{CO}_2) = A_r(\text{C}) + 2A_r(\text{O}) = 12 + 2 \cdot 16 = 44;$$
$$M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2A_r(\text{H}) + A_r(\text{S}) + 4A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98.$$

Количество вещества – физическая величина, означающая определённое число его структурных единиц (молекул, атомов, ионов). Следует отметить, что структурными единицами (элементами) могут быть не только реальные частицы (атомы, молекулы, ионы), но также и условные частицы – эквиваленты. Понятие эквивалента дано далее в данном разделе.

В Международной системе единиц (СИ) за единицу измерения количества вещества принят *моль*. Количество вещества (число моль) обозначается латинской буквой *n* или греческой буквой *v*. Любое данное число молекул (атомов) обозначается буквой *N*.

Моль – такое количество вещества, которое содержит столько структурных единиц, сколько атомов содержится в 12 г (0,012 кг) изотопа углерода ^{12}C . Разделив 0,012 кг на абсолютную массу атома углерода $1,993 \cdot 10^{-26}$ кг, получим $6,02 \cdot 10^{23}$. Из определения понятия «моль» это число равно числу структурных элементов (молекул, атомов, ионов) в одном моль любого вещества. Оно называется *числом Авогадро (постоянной Авогадро)* и обозначается символом N_A :

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Величина N_A , равная $6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, относится к фундаментальным физическим постоянным. Величина N_A не зависит ни от природы вещества, ни от его агрегатного состояния.

Моль – количество вещества, содержащее Авогадрово число ($6,02 \cdot 10^{23}$) частиц (молекул, атомов, ионов).

В данном определении отражено «штучное» понятие моль. Например: 1 моль (O_2) содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул O_2 ; 1 моль (O) содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов O; 1 моль (O^{2-}) содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ ионов O^{2-} ; 1 моль Э(O) содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ эквивалентов кислорода.

Число частиц $N(X)$, содержащихся в определенном количестве вещества $n(X)$, можно определить по формуле

$$N(X) = N_A \cdot n(X). \quad (2.3)$$

Если известно $N(X)$, из выражения (2.3) находят количество вещества $n(X)$:

$$n(X) = \frac{N}{N_A}. \quad (2.4)$$

В расчётах часто используется «массовое» понятие моль:

Моль – количество вещества, масса которого численно равна его относительной молекулярной (атомной) массе.

Масса 1 моль вещества (X) называется *молярной массой* и обозначается $M(X)$:

$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}, \quad (2.5)$$

где $m(X)$ – масса вещества (X) в кг или г; $n(X)$ – количество вещества (X).

$$\text{Из (2.5) следует} \quad M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}; \quad (2.6)$$

$$m(X) = n(X) \cdot M(X). \quad (2.7)$$

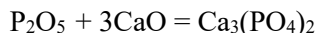
Единицы измерения молярной массы вещества M: кг/моль, г/моль.

Молярная масса вещества M численно равна относительной молекулярной массе M_r , если вещество состоит из молекул, или относительной атомной массе A_r , если вещество состоит из атомов.

Зная молярную массу, можно рассчитать абсолютную массу молекулы и атома:

$$m(X) = \frac{M(X)}{N_A}. \quad (2.8)$$

Химическая реакция – процесс превращения одних веществ в другие. *Схема реакции* – запись реакции с помощью формул исходных веществ (реагентов) и полученных продуктов реакции. *Химическое уравнение* – запись реакции с помощью формул реагентов и продуктов с указанием их относительных количеств (в молях). Числа, стоящие перед формулами веществ в уравнениях реакций, называют *стехиометрическими коэффициентами*. Они указывают количественные соотношения исходных веществ и продуктов реакции. В химическом уравнении число атомов каждого элемента в левой и правой частях одинаково. Например, стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции получения фосфата кальция:



показывают, что для получения 1 моль фосфата кальция необходимо 3 моль оксида кальция и 1 моль оксида фосфора (V).

2.2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ СТЕХИОМЕТРИИ

Стехиометрией называется учение о массовых или объёмных соотношениях реагирующих веществ. Стехиометрия применяется во всех областях химии.

Закон сохранения массы веществ был открыт М. В. Ломоносовым (1748) и благодаря работам французского химика А. Лавуазье получил экспериментальное применение к решению важнейших вопросов химии.

В 1789 г. А. Лавуазье сформулировал закон.

Общая масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна общей массе веществ, образующихся в результате реакции.

На основе закона сохранения массы веществ составляются уравнения химических реакций и проводятся расчеты. Для уравнения реакции в общем виде



закон сохранения массы веществ можно записать так:

$$a\,m(A) + b\,m(A) = m(A_aB_b).$$

В настоящее время известно, что сохранение массы веществ в процессе реакции не является универсальным законом; справедлив лишь общий закон сохранения материи. Любое превращение, в ходе которого выделяется или поглощается энергия, сопровождается изменением массы в соответствии с уравнением А. Эйнштейна (*закон взаимосвязи массы и энергии*, 1905):

$$\Delta E = \Delta m c^2, \quad (2.9)$$

где ΔE – изменение энергии; Δm – изменение массы; c – скорость света в вакууме.

Таким образом, закон сохранения массы является частным случаем закона сохранения массы и энергии. Изменение массы Δm особенно ощутимо в ядерных реакциях, которые сопровождаются выделением огромной энергии. При химических реакциях изменение массы Δm вследствие энергетических эффектов мало, поэтому закон сохранения массы выполняется с достаточной точностью.

Закон постоянства состава (Ж. Пруст, 1808): *Каждое химическое соединение независимо от способа его получения имеет постоянный качественный и количественный состав.*

Этот закон справедлив только для жидких и газообразных соединений с молекулярной структурой (H_2O ; SO_2 ; NH_3 ; CH_4 и т. д.). Соединения постоянного состава называются *дальтонидами*. Современные методы химического анализа позволили установить существование соединений переменного химического состава, названных *бертоллидами*. Бертоллиды встречаются среди оксидов, гидроксидов, гидридов, сульфидов и других веществ, имеющих кристаллическую структуру.

Закон Авогадро открыт в 1811 г. итальянским физиком и химиком А. Авогадро и носит его имя: *в равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температуре T и давлении P) содержится одинаковое число молекул.*

Следствия из закона Авогадро.

I следствие. *Один моль любого газа при одинаковых условиях занимает один и тот же объем.*

Объем 1 моль газа называется *молярным объемом газа* V_m .

Молярный объем (V_m) равен отношению объема газообразного вещества (V_r) к количеству вещества (n) в этом объеме при любых условиях:

$$V_m = \frac{V_r}{n}. \quad (2.10)$$

Из формулы (2.10) следует:

$$n = \frac{V_r}{V_m}; \quad V_r = n \cdot V_m. \quad (2.11)$$

Размерность V_m : $m^3/\text{моль}$ или $л/\text{моль}$.

При нормальных условиях (н. у.) 1 моль любого газа занимает объем, равный 22,4 л.

$$V_m \text{ газа (н.у.)} = 22,4 \text{ л/моль.}$$

Постоянная V_m , равная 22,4 л/моль, называется молярным объёмом газа при нормальных условиях.

Нормальные условия (н. у.): $P = 101,325$ кПа (1 атм = 760 мм рт. ст.); $T = 273$ К ($t = 0^\circ\text{C}$)

С учётом уравнений (2.4), (2.5) и (2.11) (для н.у.) приведём общую формулу для расчёта количества вещества:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A} = \frac{V_{г(н.у)}}{V_m}. \quad (2.12)$$

II следствие. *Отношение масс (m) равных объемов различных газов при одинаковых условиях равно отношению их молярных масс (M):*

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}, \quad (2.13)$$

где m_1 и m_2 – массы соответственно первого и второго газа; M_1 и M_2 – молярные массы первого и второго газа.

Отношение массы определенного объема газа к массе такого же объема другого газа называется *относительной плотностью первого газа по второму* (обозначается буквой D). Экспериментально относительную плотность газа (γ) измеряют по водороду (H_2), кислороду (O_2) или воздуху (в):

$$D = \frac{M_1}{M_2} = \frac{m_1}{m_2}; \quad D_{\text{H}_2} = \frac{M_{\gamma}}{M_{\text{H}_2}}; \quad D_{\text{O}_2} = \frac{M_{\gamma}}{M_{\text{O}_2}}; \quad D_{\text{в}} = \frac{M_{\gamma}}{M_{\text{в}}}. \quad (2.14)$$

Обычно эти отношения определяют для объемов газа, приведенных к нормальным условиям. Для этого пользуются объединённым законом Бойля – Мариотта и Гей-Люссака:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}, \quad \text{откуда} \quad V_0 = \frac{PV \cdot T_0}{T \cdot P_0}, \quad (2.15)$$

где P_0 , V_0 , T_0 – давление, объем и температура газа при нормальных условиях.

По значению относительной плотности газа (γ) можно экспериментально найти его молярную массу M_{γ} , пользуясь уравнениями:

$$M_{\gamma} = 2 D_{\text{H}_2}; \quad M_{\gamma} = 32 D_{\text{O}_2}; \quad M_{\gamma} = 29 D_{\text{в}}, \quad (2.16)$$

где D_{H_2} , D_{O_2} , $D_{\text{в}}$ – плотности газа соответственно по водороду (H_2), кислороду (O_2), воздуху (в).

Для экспериментального определения молярной массы газа достаточно измерить объем (V), температуру (T), массу (m) газа и сделать вычисление по уравнению Клапейрона – Менделеева:

$$PV = \frac{m}{M} RT, \quad (2.17)$$

$$M = \frac{m}{PV} RT, \quad (2.18)$$

где R – универсальная газовая постоянная. В СИ $R = 8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

При решении задач, в которых оперируют другими размерностями величин, применяются также следующие численные значения R :

$$R = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 1,985 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 62360 \frac{\text{мм рт.ст.} \cdot \text{мл}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Эквивалент. Закон эквивалентов

Эквивалент – реальная или условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному катиону водорода (H^+), а в данной окислительно-восстановительной реакции – одному электрону (e^-).

Число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества (X) является эквивалентом (т. е. эквивалентна 1 H^+ или 1 e^-), называется *фактором эквивалентности* $f_{\text{эк}}$: $f_{\text{эк}} \leq 1$.

Число, показывающее, сколько эквивалентов содержится в одной реальной структурной единице вещества (атоме, молекуле, ионе), называется *эквивалентным числом* $z_{\text{эк}}$: $z_{\text{эк}} \geq 1$;

$z_{\text{эк}}$ – величина, обратная фактору эквивалентности $f_{\text{эк}}$:

$$z_{\text{эк}} = 1 / f_{\text{эк}}; \quad f_{\text{эк}} = 1 / z_{\text{эк}}. \quad (2.19)$$

$z_{\text{эк}}$ показывает, во сколько раз молярная масса реальной частицы больше условной (эквивалента):

$$z_{\text{эк}} = M / M_{\text{эк}}; \quad M_{\text{эк}} = M / z_{\text{эк}}. \quad (2.20)$$

Зная эквивалентное число $z_{\text{эк}}$, по формуле (2.19) можно рассчитать молярную массу эквивалента $M_{\text{эк}}$.

Эквивалент одного и того же вещества может быть различным в зависимости от реакции, в которой участвует это вещество.

Например, в реакции $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

образуется сульфат калия (средняя соль). Одному катиону H^+ соответствует 1/2 молекулы H_2SO_4 , т. е. эквивалент серной кислоты в этой реакции – условная частица, представляющая собой 1/2 молекулы серной кислоты:

$$f_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2; \quad z_{\text{эк}} = 2.$$

В реакции $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH} = \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

образуется гидросульфат калия (кислая соль). Одному катиону H^+ соответствует 1 молекула H_2SO_4 , т. е. эквивалент серной кислоты в этой реакции – реальная частица, представляющая собой 1 молекулу серной кислоты:

$$f_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1; \quad z_{\text{эк}} = 1.$$

Единица измерения количества вещества эквивалентов – моль.

Масса одного моль эквивалента вещества (X) численно равна молярной массе эквивалента $M_{\text{эк}}(X)$: $M_{\text{эк}}(X)$ [г/моль].

Зная $M_{\text{эк}}(X)$, можно рассчитать количество вещества эквивалентов $n_{\text{эк}}(X)$:

$$n_{\text{эк}}(X) = m(X) / M_{\text{эк}}(X) = (m(X) \cdot z_{\text{эк}}) / M(X) = z_{\text{эк}} \cdot n(X). \quad (2.21)$$

Эквивалентный объём при н. у. ($V_{0\text{эк}}$) – объём, занимаемый 1 моль эквивалентов газообразного вещества при н. у.:

$$V_{0\text{ЭК}} = \frac{V_{\text{м}}}{z_{\text{ЭК}}} . \quad (2.22)$$

Эквивалентное число $z_{\text{ЭК}}$ атома элемента равно валентности его (B) в данном соединении.

$z_{\text{ЭК}}$ оксида в реакции обмена равно произведению числа атомов элемента ν , образующего оксид, на его валентность B в оксиде:

$$z_{\text{ЭК}}(\text{оксида}) = \nu \cdot B. \quad (2.23)$$

$z_{\text{ЭК}}$ соли в реакции обмена равно произведению числа атомов металла $\nu_{\text{Ме}}$ в формуле соли на валентность металла $B_{\text{Ме}}$:

$$z_{\text{ЭК}}(\text{соли}) = \nu_{\text{Ме}} \cdot B_{\text{Ме}}. \quad (2.24)$$

$z_{\text{ЭК}}$ иона равно его заряду.

$z_{\text{ЭК}}$ окислителя или восстановителя в окислительно-восстановительной реакции равно числу электронов ν (e^-), которые участвуют в реакции:

$$z_{\text{ЭК}}(\text{окислителя}) = \nu(e^-). \quad (2.25)$$

$z_{\text{ЭК}}$ кислоты равно числу катионов водорода ν (H^+), замещаемых в молекуле кислоты:

$$z_{\text{ЭК}}(\text{кислоты}) = \nu(\text{H}^+). \quad (2.26)$$

$z_{\text{ЭК}}$ основания равно числу замещаемых гидроксогрупп ν (OH^-):

$$z_{\text{ЭК}}(\text{основания}) = \nu(\text{OH}^-). \quad (2.27)$$

Примеры расчёта молярных масс эквивалентов различных классов химических соединений:

$$z_{\text{ЭК}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2 \cdot 3 = 6; \quad M_{\text{ЭК}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{M(\text{Al}_2\text{O}_3)}{z_{\text{ЭК}}(\text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{102 \text{ г/моль}}{6} = 17 \text{ г/моль};$$

$$z_{\text{ЭК}}(\text{CO}) = 1 \cdot 2 = 2; \quad M_{\text{ЭК}}(\text{CO}) = \frac{M(\text{CO})}{z_{\text{ЭК}}(\text{CO})} = \frac{28 \text{ г/моль}}{2} = 14 \text{ г/моль};$$

$$z_{\text{ЭК}}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 3 \cdot 2 = 6; \quad M_{\text{ЭК}}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{M(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)}{z_{\text{ЭК}}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)} = \frac{310 \text{ г/моль}}{6} = 51,66 \text{ г/моль};$$

$$z_{\text{ЭК}}(\text{AlCl}_3) = 1 \cdot 3 = 3; \quad M_{\text{ЭК}}(\text{AlCl}_3) = \frac{M(\text{AlCl}_3)}{z_{\text{ЭК}}(\text{AlCl}_3)} = \frac{133,5 \text{ г/моль}}{3} = 44,5 \text{ г/моль};$$

$$z_{\text{ЭК}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2; \quad M_{\text{ЭК}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{z_{\text{ЭК}}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{98 \text{ г/моль}}{2} = 49 \text{ г/моль};$$

$$z_{\text{ЭК}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 2; \quad M_{\text{ЭК}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{M(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{z_{\text{ЭК}}(\text{Ca}(\text{OH})_2)} = \frac{74 \text{ г/моль}}{2} = 37 \text{ г/моль};$$

$$z_{\text{ЭК}}(\text{KOH}) = 1; \quad M_{\text{ЭК}}(\text{KOH}) = \frac{M(\text{KOH})}{z_{\text{ЭК}}(\text{KOH})} = \frac{56 \text{ г/моль}}{1} = 56 \text{ г/моль};$$

$$z_{\text{ЭК}}(\text{O}_2) = 2 \cdot 2 = 4; \quad V_{\text{м}}(\text{O}_2) = \frac{V_{\text{м}}(\text{O}_2)}{z_{\text{ЭК}}(\text{O}_2)} = \frac{22,4 \text{ л/моль}}{4} = 5,6 \text{ л/моль};$$

$$z_{\text{эк}}(\text{H}_2) = 1 \cdot 2 = 2; \quad V_{\text{м}}(\text{H}_2) = \frac{V_{\text{м}}(\text{H}_2)}{z_{\text{эк}}(\text{H}_2)} = \frac{22,4 \text{ л/моль}}{2} = 11,2 \text{ л/моль}.$$

Закон эквивалентов был сформулирован У. Волластоном в 1807 г.:

Массы реагирующих веществ А и В относятся между собой как молярные массы их эквивалентов $M_{\text{эк}}$.

Математическое выражение закона эквивалентов для веществ А и В:

$$\frac{m(\text{A})}{m(\text{B})} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{A})}{M_{\text{эк}}(\text{B})}, \quad (2.28)$$

где $m(\text{A})$ и $m(\text{B})$ – массы веществ А и В, г; $M_{\text{эк}}(\text{A})$ и $M_{\text{эк}}(\text{B})$ – молярные массы эквивалентов веществ А и В, г/моль.

2.3. ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Примеры решения типовых задач по теме «Основные понятия и законы химии»

Пример 1. Вычислите число молекул, содержащихся в 0,5 моль воды.

Дано: $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,5$ моль.

Определить $N(\text{H}_2\text{O})$.

Решение:

1. Число молекул находим по формуле

$$N(\text{H}_2\text{O}) = N_{\text{А}} \cdot n(\text{H}_2\text{O}) = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,5 = 3,01 \cdot 10^{23} \text{ молекул}.$$

Ответ: $N(\text{H}_2\text{O}) = 3,01 \cdot 10^{23}$ молекул.

Пример 2. Вычислите количество вещества серной кислоты, содержащей $12,04 \cdot 10^{22}$ молекул.

Дано: $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 12,04 \cdot 10^{22}$ молекул.

Определить $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$.

Решение:

1. Находим количество вещества $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ по формуле

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{N(\text{H}_2\text{SO}_4)}{N_{\text{А}}} = \frac{12,04 \cdot 10^{23}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 0,2 \text{ моль}.$$

Ответ: $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2$ моль.

Пример 3. Вычислите количество вещества оксида кальция, если его масса составляет 22,4 г.

Дано: $m(\text{CaO}) = 22,4$ г.

Определить $n(\text{CaO})$.

Решение:

1. Находим молярную массу оксида кальция:

$$M_r(\text{CaO}) = 56; \quad M(\text{CaO}) = 56 \text{ г/моль}.$$

2. По формуле
$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}$$

вычисляем количество вещества оксида кальция:

$$n(\text{CaO}) = \frac{m(\text{CaO})}{M(\text{CaO})} = \frac{22,4 \text{ г}}{56 \text{ г/моль}} = 0,4 \text{ моль}.$$

Ответ: $n(\text{CaO}) = 0,4$ моль.

Пример 4. Рассчитайте массу вещества, содержащего $1,8 \cdot 10^{23}$ молекул хлорида натрия.

Дано: $N_A(\text{NaCl}) = 1,8 \cdot 10^{23}$ молекул.

Определить $m(\text{NaCl})$.

Решение:

1. Находим молярную массу хлорида натрия:

$$M_r(\text{NaCl}) = 58,5; \quad (\text{NaCl}) = 58,5 \text{ г/моль}.$$

2. По формуле
$$n(X) = \frac{N}{N_A}$$
 вычисляем $n(\text{NaCl})$:

$$n(\text{NaCl}) = \frac{N(\text{NaCl})}{N_A} = \frac{1,8 \cdot 10^{23}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 0,3 \text{ моль}.$$

3. По формуле
$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}$$
 вычисляем $m(\text{NaCl})$:

$$m(\text{NaCl}) = n(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl}) = 0,3 \text{ моль} \cdot 58,5 \text{ г/моль} = 17,55 \text{ г}.$$

Ответ: $m(\text{NaCl}) = 17,55$ г.

Пример 5. Вычислите молярную массу эквивалента $M_{\text{эк}}$ металла массой 8,71 г, если при окислении его получено 9,71 г оксида.

Дано: $m(\text{Me}) = 8,71$ г; $m(\text{Me}_2\text{O}_x) = 9,71$ г.

Определить $M_{\text{эк}}(\text{Me})$.

Решение:

1. $m(\text{O})$ (в оксиде) $= m(\text{Me}_2\text{O}_x) - m(\text{Me}) = 9,71 - 8,71 = 1$ г.

2.
$$M_{\text{эк}}(\text{O}) = \frac{M(\text{O})}{z_{\text{эк}}} = \frac{16}{2} = 8 \text{ г/моль}.$$

3.
$$\frac{m(\text{Me})}{m(\text{O})} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Me})}{M_{\text{эк}}(\text{O})},$$

отсюда

$$M_{\text{эк}}(\text{Me}) = \frac{m(\text{Me}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{O})}{m(\text{O})} = \frac{8,71 \cdot 8}{1} = 69,68 \text{ г/моль.}$$

Ответ: $M_{\text{эк}}(\text{Me}) = 69,68 \text{ г/моль.}$

Пример 6. Вычислите $M_{\text{эк}}(\text{Al})$, если известно, что 0,376 г алюминия вытеснили из кислоты 0,468 л водорода при н. у.

Дано: $m(\text{Al}) = 0,376 \text{ г}$; $V_0(\text{H}_2) = 0,468 \text{ л}$.

Определить $M_{\text{эк}}(\text{Al})$.

Решение:

1. Находим молярный объем эквивалента водорода:

$$V_{0\text{эк}}(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{z_{\text{эк}}(\text{H}_2)} = \frac{22,4}{2} = 11,2 \text{ л / моль.}$$

$$2. \text{ По закону эквивалентов } \frac{m(\text{Al})}{V_0(\text{H}_2)} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Al})}{V_{0\text{эк}}(\text{H}_2)}$$

находим молярную массу эквивалента алюминия:

$$M_{\text{эк}}(\text{Al}) = \frac{m(\text{Al}) \cdot V_{0\text{эк}}(\text{H}_2)}{V_0(\text{H}_2)} = \frac{0,376 \cdot 11,2}{0,468} = 8,99 \text{ г/моль.}$$

Ответ: $M_{\text{эк}}(\text{Al}) = 8,99 \text{ г/моль.}$

Вопросы и задачи для текущего контроля знаний

1. Определите: а) число моль и атомов магния в 0,486 г его; б) число молекул и моль сульфата алюминия массой 34,2 г; в) число моль воды в 1 л при 4°C и $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (760 мм рт. ст.).

2. Выразите в молях и в граммах: а) $6,02 \cdot 10^{21}$ молекул ацетилена C_2H_2 ; б) $2,00 \cdot 10^{24}$ молекул оксида азота (IV).

3. Одинаково ли число молекул: а) в 1 г водорода и в 1 г кислорода; б) в 1 моль водорода и в 1 моль кислорода?

4. При прокаливании 2,94 г кристаллогидрата хлорида кальция выделилось 1,45 г воды. Составьте формулу данного кристаллогидрата.

5. Определите молярные массы газов, если: а) 0,29 л газа при температуре 27°C и давлении $1,064 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (800 мм рт. ст.) имеют массу 0,32 г; б) 1,56 л газа при температуре 27°C и $1,037 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (780 мм рт. ст.) имеют массу 2,86 г.

6. Плотность газов по воздуху равна: а) 0,9; б) 2,45. Определите массу 1 л каждого газа.

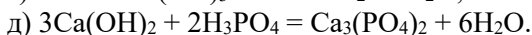
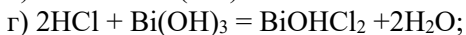
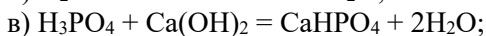
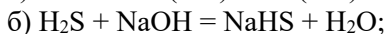
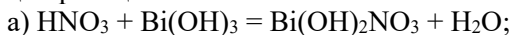
7. Вычислите молярные массы эквивалентов следующих элементов: а) олова, если при нагревании 0,92 г его в токе кислорода образуется 1,17 г ок-

сида олова; б) олова, если при восстановлении 1,17 г оксида олова водородом получено 0,16 г воды; в) магния, если при нагревании в токе кислорода масса его увеличилась на 66,7%; г) марганца, если при восстановлении 2,71 г оксида марганца алюминием получилось 1,7 г оксида алюминия Al_2O_3 .

8. Один грамм калия соединяется с 0,9 г хлора, а также с 2,0 г брома. Вычислите $M_{\text{эк}}(K)$ и $M_{\text{эк}}(Br)$, если молярная масса эквивалента хлора равна 35,5 г/моль.

9. Сколько оксида получится при окислении 3 г металла, молярная масса эквивалента которого равна 9 г/моль?

10. Определите молярные массы эквивалентов кислот и оснований в следующих реакциях:



11. Какие объемы при н. у. занимает 1 моль эквивалентов оксида азота (I), кислорода, оксида углерода (IV), аммиака?

12. Определите $M_{\text{эк}}$ металла, если 0,046 г его вытеснили из кислоты 62,35 мл водорода, собранного над водой при температуре 17°C и давлении $1,017 \cdot 10^5$ Па (764 мм рт. ст.). Давление водяного пара при 17°C равно $0,193 \cdot 10^5$ Па (14,53 мм рт. ст.).

13. При взаимодействии 1,28 г металла с водой выделилось 380 мл водорода, измеренного при 21°C и давлении 104,5 кПа (784 мм рт. ст.). Вычислите $M_{\text{эк}}$ металла.

14. Какой объем при н. у. занимают $27 \cdot 10^{21}$ молекул газа?

15. Сколько моль и молекул содержится в 1 м³ любого газа при н. у.?

16. Масса 2,24 л газа (н.у.) равна 2,8 г. Вычислите молярную массу газа.

17. Найдите простейшую формулу оксида ванадия, зная, что 2,73 г его оксида содержат 1,53 г металла.

18. Найдите молекулярную формулу вещества, содержащего 93,75% углерода и 6,25% водорода, если плотность этого вещества по воздуху равна 4,41.

Многовариантные задачи

Заполнение таблицы 2.1 производится в соответствии с заданным вариантом.

Таблица 2.1

№	Вещество	Молярная масса, M , моль	Масса, m , г	Количество вещества, n , моль	Объем газа при норм. условиях, V , л	Число молекул, N	Количество моль эквивалентов, $n_{эк}$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	H ₃ PO ₄			3			
	H ₂ S↑				5,6		
2	Co(OH) ₃						6
	CO↑					3,01·10 ²³	
3	CaO		28				
	N ₂ O ₃ ↑				11,2		
4	HNO ₃						3
	SO ₂ ↑			4			
5	CaCO ₃		200				
	O ₂ ↑				44,8		
6	Al(OH) ₃					6,02·10 ²²	
	CO ₂ ↑						8
7	MgSO ₄			5			
	HCl↑				11,2		
8	FeCl ₃			0,1			
	Cl ₂ O↑						4
9	H ₂ SO ₄					18,06·10 ²³	
	NO↑		15				
10	NaOH			5			
	N ₂ O↑				33,6		
11	Na ₂ S						8
	NO ₂ ↑					6,02·10 ²¹	

12	K_2SiO_3		308				
	$Cl_2\uparrow$						10
13	$Ca(NO_3)_2$					$12,04 \cdot 10^{23}$	
	$H_2\uparrow$			6			
14	$Ca(OH)_2$		18,5				
	$N_2\uparrow$					$6,02 \cdot 10^{24}$	
15	$CrCl_3$			0,5			
	$ClO_2\uparrow$				89,6		

2.4. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Работа 1. Определение молярной массы эквивалента цинка

Приборы и реактивы. Прибор для определения молярной массы эквивалента металла. Аналитические весы и разновес. Термометр. Барометр. Мензурка вместимостью 25 и 50 мл. Стакан химический емкостью 50 мл. Фильтровальная бумага. Навеска металла (х. ч.) около 0,1 г. Серная кислота (2 н. раствор).

Выполнение работы. Экспериментальную работу проводят с помощью прибора, изображённого на рисунке 2.1. Кусочек цинка ($\approx 0,1$ г) взвешивают на

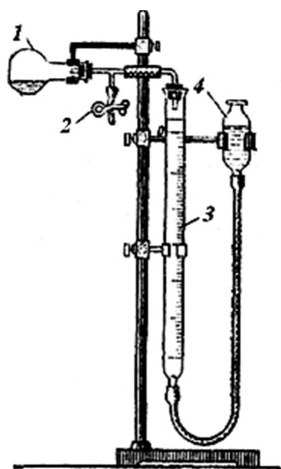


Рис. 2.1. Прибор для определения молярной массы эквивалента металла:

1 – плоскодонная колба; 2 – зажим; 3 – мерная бюретка;

4 – уравнильный сосуд

аналитических весах с точностью до 0,0002 г на предварительно взвешенном часовом стекле. В колбу 1 емкостью 100 мл наливают 10–12 мл 2 н. раствора

серной кислоты, после чего обтирают внутреннюю поверхность горла колбы фильтровальной бумагой. Затем колбу укрепляют горизонтально в штативе.

Взвешенный кусочек цинка помещают в горло колбы 1 и осторожно, чтобы металл не упал в кислоту, закрывают колбу пробкой. Открывают зажим 2 и доводят с помощью уравнительного сосуда 4 (поднимая и опуская его) уровень воды в бюретке 3 (емкостью 100 мл) точно до отметки «0». Нижний уровень мениска воды и нулевое деление бюретки должны совпасть и быть на уровне глаз. Закрывают зажим 2 и испытывают прибор на герметичность, для чего опускают уравнительный сосуд так, чтобы уровень воды в нем был ниже уровня воды в бюретке, и в таком положении укрепляют его. При опускании уравнительного сосуда уровень воды в бюретке несколько понизится. Если через 1–2 мин дальнейшего понижения уровня не будет, прибор можно считать герметичным.

После испытания прибора на герметичность, не поднимая уравнительный сосуд, наклоняют штатив так, чтобы металл упал в кислоту. В этот момент начинается выделение водорода и вытеснение воды из бюретки в уравнительный сосуд. После окончания реакции следует подождать 10–15 мин, чтобы газ в бюретке и колбе принял температуру окружающего воздуха. Далее приводят воду в бюретке и уравнительном сосуде к одному уровню. Если при этом в течение 1 мин не наблюдается изменения уровня, определяют объём выделившегося водорода (от нуля до данного уровня).

Для исключения возможных случайных ошибок измерения следует проводить несколько раз (минимум 2 раза) и брать среднее арифметическое всех результатов.

Запись наблюдений, данных опыта и расчеты. Все наблюдения записывают в журнал. Изменяется ли масса газа в герметически закрытом приборе при изменении положения уравнительного сосуда? Под каким давлением по сравнению с атмосферным будет находиться газ в сосуде, если уровень в бюретке: а) выше уровня в уравнительном сосуде; б) ниже уровня в сосуде; в) на одном уровне?

Результаты опытов записывают по следующей форме:

Масса часового стекла m_1 , г.

Масса часового стекла с цинком m_2 , г.

Масса металла: $m(\text{Zn}) = m_2 - m_1$ (г).

Начальный уровень воды в бюретке V_0 , мл.

Объём воды в бюретке после реакции V , мл.

Объём выделившегося водорода: $V(\text{H}_2) = V - V_0$ (мл).

Температура t , °С.

Абсолютная температура: $T = (t + 273)$ К.

Атмосферное давление P , мм рт. ст.

Давление насыщенного водяного пара при данной температуре $P(\text{H}_2\text{O})$, мм рт. ст. (приведено в приложении, табл. 9).

Парциальное давление водорода $P(\text{H}_2)$, мм рт. ст.: $P(\text{H}_2) = P - P(\text{H}_2\text{O})$.

Расчёт молярной массы эквивалента металла проводят двумя способами.

1-й способ. Вычисляют массу вытесненного водорода $m(\text{H}_2)$ по уравнению Клапейрона – Менделеева:

$$P(\text{H}_2) \cdot V(\text{H}_2) = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)} RT,$$

где $R = 62360 \frac{\text{мм рт.ст.} \cdot \text{мл}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

На основании закона эквивалентов $\frac{m(\text{Zn})}{m(\text{H}_2)} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Zn})}{M_{\text{эк}}(\text{H}_2)}$ рассчитывают молярную массу эквивалента цинка: $M_{\text{эк}}(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{H}_2)}{m(\text{H}_2)}$.

2-й способ. Приводят объём выделившегося водорода к нормальным условиям (н. у.) по уравнению Клапейрона – Менделеева: $\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}$.

Зная объём, занимаемый 1 моль эквивалентов водорода при н. у. $V_{0\text{эк}}(\text{H}_2)$, рассчитывают молярную массу эквивалента металла Zn $M_{\text{эк}}(\text{Zn})$

из закона эквивалентов $\frac{m(\text{Zn})}{V_0(\text{H}_2)} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Zn})}{V_{0\text{эк}}(\text{H}_2)}$: $M_{\text{эк}}(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn}) \cdot V_{0\text{эк}}(\text{H}_2)}{V_0(\text{H}_2)}$

Расчёт погрешностей:

Абсолютная погрешность d_i равна разности единичного i -измерения x_i и истинного значения $x_{\text{ист.}}$ или среднего \bar{x} :

$$d_i = x_i - x_{\text{ист.}} \quad \text{или} \quad d_i = x_i - \bar{x}. \quad (2.29)$$

Если величина x измеряется n раз и x_1, x_2, \dots, x_n – результаты соответствующих измерений, то среднее значение:

$$\bar{x} = \frac{(x_1 + x_2 + \dots + x_n)}{n}. \quad (2.30)$$

Поскольку всякая погрешность (как положительная, завышающая результат, так и отрицательная, занижающая его) характеризует отклонение от среднего арифметического, при вычислении воспроизводимости результатов знаки отклонений не учитывают. Поэтому среднее отклонение $d_{\text{ср}}$ находят как сумму отклонений без знаков, деленную на число определений n :

$$d_{\text{ср}} = \frac{\Sigma(x_i - \bar{x})}{n}. \quad (2.31)$$

Чем меньше значение средней абсолютной погрешности измерения $d_{\text{ср}}$, тем точнее выполнено определение.

При выполнении двух определений $M_{\text{эк}}(\text{Zn})$:

абсолютная погрешность 1-го измерения: $d_1 = M_{\text{эк}}(\text{Zn})_{\text{теор.}} - M_{\text{эк}}(\text{Zn})_1$;

абсолютная погрешность 2-го измерения: $d_2 = M_{\text{эк}}(\text{Zn})_{\text{теор.}} - M_{\text{эк}}(\text{Zn})_2$;

средняя абсолютная погрешность измерений $M_{\text{эк}}(\text{Zn})$:

$$d_{\text{ср}} = \frac{d_1 + d_2}{2}.$$

Относительная погрешность (Δ) – отношение среднего отклонения к истинному значению (или среднему арифметическому). Она может быть выражена в долях или процентах и обычно знака не имеет:

$$\Delta = \frac{d_{\text{ср}}}{x_{\text{ист}}} \text{ или } \Delta, \% = \frac{d_{\text{ср}}}{\bar{x}} \cdot 100\%. \quad (2.32)$$

Относительной погрешностью пользуются чаще, чем абсолютной, так как она объективнее характеризует точность определения.

$$\text{В данном эксперименте} \quad \Delta = \frac{d_{\text{ср}}}{M_{\text{эк.теор}}} \cdot 100\%.$$

Работа 2. Определение молярной массы оксида углерода (IV)

Приборы и реактивы. Весы теххимические и разновес. Мерный цилиндр на 1000 мл. Аппарат Киппа с двумя промывными склянками. Колба с пробкой вместимостью 500–1000 мл. Термометр. Барометр. Карандаш восковой. Мрамор. Хлороводородная (соляная) кислота (плотность $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$). Серная кислота (плотность $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$).

Выполнение работы. Сухую колбу плотно закрывают пробкой и отмечают восковым карандашом уровень, до которого пробка вошла в горло колбы. Взвешивают колбу с пробкой, наполненную воздухом, на теххимических весах с точностью до 0,02 г (m_1).

Наполняют колбу углекислым газом CO_2 из аппарата Киппа. Пропускают газ последовательно через две промывные склянки, одна из которых наполнена водой, чтобы очистить газ от примеси хлороводорода, а другая – концентрированной серной кислотой для осушки газа. В качестве промывных склянок удобно пользоваться склянками Тищенко.

Газ следует пропускать в колбу медленно, чтобы можно было считать пузырьки в промывных склянках. Через 15–20 мин, не закрывая кран в аппарате Киппа, медленно вынимают газоотводную трубку из колбы и сразу закрывают колбу пробкой. Не следует нагревать колбу руками, для чего при закрывании пробкой нужно держать её пальцами за горлышко на весу в вертикальном положении. При записи данных опыта обосновывают, зачем необходима эта предосторожность.

Взвешивают колбу с углекислым газом CO_2 на тех же весах и с той же точностью, что и колбу с воздухом (m_2).

Проводят контрольный опыт. В ту же колбу дополнительно пропускают газ в течение 5 мин и снова взвешивают колбу. Если воздух из колбы был полностью вытеснен диоксидом углерода, то результаты первого и второго взвешивания не должны расходиться более чем на 0,02 г.

Измеряют рабочий объём колбы (V), для чего наполняют колбу дистиллированной водой до черты на шейке колбы и измеряют объём воды, вылив её в мерный цилиндр.

Записывают атмосферное давление P и температуру T , при которых проводился опыт.

Данные опыта и расчеты. Данные опыта представляют в следующем виде.

Масса колбы с пробкой, наполненной воздухом, m_1 , г.

Масса колбы с пробкой, наполненной газом CO_2 , m_2 , г.

Объём газа CO_2 в колбе V , мл.

Температура t , °C.

Абсолютная температура $T = (t + 273)$, К.

Атмосферное давление P .

Вычисляют объём газа при нормальных условиях V_0 по уравнению (2.15):

$$V_0 = \frac{PV \cdot T_0}{T \cdot P_0}.$$

Вычисляют массу воздуха $m_{\text{в}}$ и массу водорода m_{H_2} в объёме колбы, учитывая, что при 0°C и $1,013 \cdot 10^5$ Па (760 мм рт. ст.) масса 1 л воздуха равна 1,293 г, а 1 л водорода – 0,089 г.

Находят массу пустой (без воздуха) колбы с пробкой: $m_3 = m_1 - m_{\text{в}}$ (г).

Определяют массу газа CO_2 m_{CO_2} в объёме колбы: $m_{\text{CO}_2} = m_2 - m_3$ (г).

Применяя уравнение (2.14), находят относительную плотность газа CO_2 по воздуху ($D_{\text{в}}$) и по водороду (D_{H_2}):

$$D_{\text{в}} = \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{в}}}; \quad D_{\text{H}_2} = \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{H}_2}}.$$

Вычисляют молярную массу газа CO_2 , используя уравнения (2.12), (2.16) и (2.18):

$$\text{а) } M_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2} \cdot 22,4}{V_0}; \quad \text{в) } M_{\text{CO}_2} = 29D_{\text{в}};$$

$$\text{б) } M_{\text{CO}_2} = 2D_{\text{H}_2}; \quad \text{г) } M_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2} RT}{PV}.$$

Определяют абсолютную и относительную ошибки опыта по расчётным формулам (2.29)–(2.32) аналогично лабораторной работе № 1.

Глава III

СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

3.1. СТРОЕНИЕ АТОМА

Строение атомов определяет бесконечное разнообразие безграничного и удивительного мира, в котором мы живем. Поэтому учение о строении атома является центральным вопросом химической и физической наук. В своем развитии современная теория строения атома прошла путь от классической до квантовой механики. Атом в действительности очень сложен, и до сих пор не все еще в его строении изучено и разгадано. Квантовая механика пролила свет лишь на строение наиболее простого атома водорода. До настоящего времени никакая теория не смогла до конца объяснить неисчерпаемое многообразие действительности.

Большой вклад в развитие теории строения атома внесли работы ученых Э. Резерфорда, Н. Бора, М. Планка, Луи де Бройля, Э. Шредингера, Д. Д. Игнатенко и Е. Н. Гапона и др. В 2002 г. вышла в свет книга «Роль фотонов в химических и физических явлениях» под редакцией Б. Л. Александрова, где описан новый взгляд на устройство атома – фотонная теория. Отметим основные этапы развития теории строения атома.

Модель атома по Дж. Томсону. Английский физик Джозеф Джон Томсон в 1897 г. открыл электрон и в 1903 г. предложил одну из первых моделей атома. Согласно модели Дж. Томсона, атом – положительно заряженная сфера с вкрапленными в неё электронами, суммарный отрицательный заряд которых равен положительному заряду сферы. В 1904 г. он ввёл представление о делении электронов атома на группы, образующие разные конфигурации, что обуславливает периодичность химических элементов.

Планетарная модель Э. Резерфорда. В 1880-х гг. Б. Н. Чичерин опубликовал ряд работ, в которых высказал предположение о том, что атом – подобие солнечной системы, в центре которой находится положительно заряженное ядро. Решающая роль в экспериментальном утверждении *планетарной теории строения атома* принадлежит английскому физiku Эрнесту Резерфорду (1911). По Э. Резерфорду, атом состоит из положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена почти вся масса атома, и вокруг него по кольцевым траекториям (орбитам) вращаются отрицательно заряженные электроны, наподобие того, как планеты вращаются вокруг Солнца. Однако по классической электродинамике заряженная частица – электрон, двигаясь по окружности, должна непрерывно излучать энергию и, приближаясь к ядру, упасть на него. Поэтому модель Резерфорда, не объяснившая, какие силы удерживают электрон на орбите, оказалась несостоятельной.

Теория Н. Бора. В 1900 г. немецкий физик-теоретик Макс Планк выдвинул гипотезу, согласно которой атомы испускают электромагнитную энергию отдельными порциями – квантами. Энергия (E) каждой порции прямо пропорци-

ональна частоте излучения (ν): $E = h\nu$, где h – постоянная Планка; h – наименьшая энергия электромагнитного излучения с частотой $\nu = 1$ Гц; ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с). В 1913 г. датский физик Нильс Бор, развивая теорию Э. Резерфорда и М. Планка, создаёт *квантовую модель строения атома водорода*. В модели Н. Бора сила притяжения между отрицательно заряженным электроном и положительно заряженным ядром равна центробежной силе, действующей на электрон и побуждающей его сойти с орбиты. Теория Н. Бора излагается в трех постулатах.

1-й постулат. Электрон в атоме водорода может вращаться не по любым круговым орбитам, а лишь по таким, на которых его момент количества движения равен целому числу $\frac{h}{2\pi}$:

$$m_{e^-} \cdot \nu \cdot r = n \frac{h}{2\pi}, \quad (3.1)$$

где m_{e^-} – масса электрона; ν – его скорость; r – радиус орбиты; n – номер орбиты ($n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$); h – постоянная Планка; произведение $m_{e^-} \cdot \nu \cdot r$ – момент количества движения электрона.

Орбиты, для которых выполняется это условие, называются *устойчивыми, стационарными, или боровскими*. Энергия атома водорода в разрешённых состояниях зависит только от квадрата целых чисел n , которые называются *главными квантовыми числами*. Если $n = 1$, то $E_1 = -13,6$ эВ (1 эВ – это энергия, которую имеет электрон, ускоренный действием электрического поля с разностью потенциалов 1 В). Этот уровень энергии самый низкий для атома Н, а прочность связи электрона с ядром наибольшая. Для перехода в другое состояние требуется затратить энергию на возбуждение (нагреванием, электрическим разрядом). Из возбуждённого состояния электрон стремится опять вернуться в наиболее устойчивое состояние с $n = 1$.

2-й постулат. При вращении электрона вокруг ядра по стационарной орбите не происходит ни выделения, ни поглощения энергии.

3-й постулат. Поглощение или излучение энергии атомом в виде отдельных фотонов имеет место только при переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую. Разность энергий начального и конечного состояния равна энергии излучаемого или поглощаемого фотона:

$$E_n - E_k = h \cdot \nu, \quad (3.2)$$

где E_n и E_k – полная энергия электрона на соответствующих орбитах n и k до и после излучения (поглощения) в джоулях (Дж); ν – частота в с^{-1} или герцах (Гц).

Н. Бор принял допущение, что основное или нормальное состояние атома отвечает минимуму энергии, при этом $n = 1$. Остальные состояния характеризуются более высокими значениями энергий и называются *возбужденными состояниями*. Для них n принимает значения 2, 3 и т. д. Но, объяснив строение атома водорода, теория Н. Бора не смогла объяснить строение многоэлектронных атомов, расщепление спектральных линий в магнитном и электрическом полях, осталось неясным, откуда берутся фотоны в атоме, и др. После обнару-

жения волновых свойств электронов и других микрочастиц стало понятно, что теория Бора недостаточная.

Квантово-механическая теория. В 1905 г. Альберт Эйнштейн предположил, что световые волны ведут себя как частицы с энергией ($h\nu$). Позднее они были названы фотонами. В 1924 г. французский физик Луи де Бройль высказал предположение, что корпускулярно-волновая двойственность, свойственная фотонам, присуща также всем движущимся частицам, включая электрон. По Луи де Бройлю, каждой движущейся частице соответствует волна, длина которой λ определяется формулой

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (3.3)$$

где h – постоянная Планка; m – масса частицы вещества; v – скорость этой частицы. Для электрона длина волны $\lambda_e = 7,2 \cdot 10^{-8}$ см.

Дальнейшие исследования подтвердили идею де Бройля: с одной стороны, электроны ведут себя как частицы (характеризуются массой, скоростью и зарядом), с другой – потоку электронов свойственны явления дифракции (огибание волнами преград), интерференции (усиление или ослабление в результате наложения волн), т.е. явления, характеризующие свойства волн.

Представление о *корпускулярно-волновой двойственности (дуализме) электронов* стало основой новой теории – квантовой или волновой механики, а уравнение де Бройля (3.3) – основным уравнением этой теории. Квантовая механика, учитывая двойственную природу электронов, утверждает невозможность строгого уточнения его положения в пространстве. Термин «орбита» электрона заменяется на «орбиталь». *Орбиталь электрона* в атоме – это наиболее вероятное место расположения его около ядра, т.е. место наибольшей плотности заряда. В квантовой механике в качестве модели состояния электрона принято *электронное облако*, которое создаёт один электрон в пространстве вокруг ядра и в котором он пребывает. Чем прочнее связь электрона с ядром, тем его электронное облако должно быть меньшим по размерам и более плотным по распределению заряда.

В 1926 г. австрийский физик Эрвин Шредингер описал движение электрона в простейшем атоме водорода с помощью *волновой функции ψ (пси)* стационарным уравнением:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_n) \psi = 0, \quad (3.4)$$

где E и E_n – общая и потенциальная энергия электрона (e^-) во внешнем поле; m – масса e^- ; x, y, z – его пространственные координаты.

Это уравнение описывает движение электрона, обладающего массой m , в виде стоячей волны. Описываемую волновой функцией $\psi(x, y, z)$ область пространства называют *атомной орбиталью*. Физический смысл величины ψ^2 – вероятность нахождения электрона в данном месте атомного пространства. Плотность электронного облака пропорциональна величине ψ^2 .

В соответствии с представлениями квантовой механики *орбиталь является устойчивой*, если на ее длине укладывается целое число длин волн де Бройля: $\frac{2\pi r}{\lambda} = n$, где n – целое число.

Основной характеристикой электрона в атоме является его энергия. Энергия электрона, как и энергия светового потока, принимает не любые, а дискретные (прерывные) целочисленные значения. При решении уравнения Э. Шредингера для полного описания состояния электрона в атоме возникла необходимость введения четырех целых чисел. Эти числа называют квантовыми и обозначают латинскими буквами: n, l, m_l, m_s . Волновая функция электрона $\psi(x, y, z)$ зависит от этих квантовых чисел. Их целочисленные значения и взаимосвязь обусловлены требованиями конечности и непрерывности волновой функции.

Атомная орбиталь (АО) определяется тремя квантовыми числами (n, l, m_l), а электрон в атоме – четырьмя (n, l, m_l, m_s).

Квантовые числа. Рассмотрим физический смысл квантовых чисел, определяющих энергетическое состояние электрона в атоме, и их возможные значения.

Главное квантовое число – $n = 1, 2, 3, 4 \dots$

Орбитальное квантовое число – $l = 0, 1, 2, 3, 4 \dots (n-1)$

Магнитное квантовое число – $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$

Магнитное спиновое квантовое число – $m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$

Главное квантовое число n характеризует *энергетический уровень*, на котором находится электрон, или *его оболочку*, а также размеры орбитали. Чем дальше электрон от ядра, тем большей энергией он обладает. Значения n изменяются от 1 до ∞ , в реальности от 1 до 7. При $n = 1$ энергия электрона минимальна. Этот уровень условно назван К-уровнем. Следующий более высокий уровень ($n = 2$) условно назван L-уровнем. Далее идут М-уровень ($n = 3$), N-уровень ($n = 4$), O-уровень ($n = 5$), P-уровень ($n = 6$) и Q-уровень ($n = 7$).

Таким образом, орбитали с одинаковым n составляют в атоме определённый *энергетический уровень*.

Энергетические уровни представляют собой совокупность энергетических подуровней или «подоболочек», определяемых квантовым числом l . При этом число подуровней равно номеру уровня.

Квантовое число l называют *орбитальным* (или, реже, *азимутальным*). Число l характеризует различные энергетические состояния электронов на данном энергетическом уровне. Величина l даёт детальную информацию об области пространства, в которой может двигаться электрон, в частности l характеризует *форму орбитали (электронного облака)*. Число l определяет момент количества движения электрона вокруг ядра или *орбитальный угловой момент*. Орбитальное квантовое число l может принимать значения от 0 до $(n-1)$, т. е. его значение всегда меньше соответствующего главного квантового числа на единицу. Отсюда при $n = 1$ l может принимать только одно значение 0 и

К-уровень имеет только один подуровень. Понятия уровня и подуровня при этом совпадают.

При $n = 2$ ℓ может принимать значения 0 и 1. Таким образом, второй L-уровень состоит из двух подуровней. Третий уровень (М) состоит из трех подуровней и т. д. *Подуровни*, соответствующие определённым значениям орбитальных квантовых чисел, условно обозначают буквами: s ($\ell = 0$), p ($\ell = 1$), d ($\ell = 2$), f ($\ell = 3$). Соответственно состояние электрона на этих подуровнях называют s -, p -, d -, f -состоянием, орбитали s -, p -, d -, f -орбиталями.

Исходя из решения уравнения Шредингера, электрон в s -состоянии имеет электронное облако в форме шара, в p -состоянии образует электронное облако, вытянутое в форме гантели, в d - и f -состояниях электронные облака более сложных форм.

Магнитное квантовое число m_ℓ определяет пространственное расположение (ориентацию) электронных орбиталей (облаков) во внешнем магнитном поле. Оно может принимать все целые значения от $-\ell$ до $+\ell$, т. е. $m_\ell = -\ell, \dots, 0, \dots, +\ell$. Квантовое число m_ℓ характеризует число орбиталей на подуровне:

$$m_\ell = 2\ell + 1. \quad (3.5)$$

Например, s -подуровням ($\ell = 0$) соответствует лишь одна орбиталь со значением $m_\ell = 0$; p -подуровням ($\ell = 1$) – три орбитали со значениями $m_\ell = -1, 0, +1$; d -подуровням ($\ell = 2$) – пять орбиталей ($m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$); f -подуровням ($\ell = 3$) – семь орбиталей ($m_\ell = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$).

Спиновое квантовое число s и магнитное спиновое квантовое число m_s . Трёх квантовых чисел (n, ℓ, m_ℓ), введённых при решении уравнения Э. Шредингера, оказалось недостаточно для полного описания состояния электрона в атоме. Это следовало, в частности, из спектральных данных. В 1925 г. голландские физики С. Гаудсмит и Г. Уленбек для объяснения атомных спектров предположили, что, помимо вращения вокруг ядра, электрон должен совершать ещё одно вращательное движение, а именно вращаться вокруг собственной оси. Благодаря такому вращению в соответствии с классической моделью электрон приобретает *собственный момент количества движения вокруг своей оси или спин s* (от англ. spin – вращение, веретено). Таким образом, электрон обладает спиновым угловым моментом в дополнение к орбитальному угловому моменту, описанному выше. Спиновое квантовое число s определяет величину спинового углового момента электрона и может быть равным только $1/2$. Магнитное спиновое квантовое число m_s определяет направление спинового углового момента электрона и может принимать два значения: $+1/2$ или $-1/2$ (плюс и минус означают вращения «по» и «против» часовой стрелки).

На одной атомной орбитали могут находиться максимум два электрона. Два значения m_s соответствуют двум электронам, занимающим одну орбиталь. При этом один имеет величину $m_s = +1/2$, а другой $-m_s = -1/2$, т. е. оба электрона имеют противоположные спины.

Протонно-нейтронная теория Д. Д. Иваненко и Е. Н. Гапона. В 1932 г. российские физики Д. Д. Иваненко и Е. Н. Гапон и независимо от них немецкий

ученый В. Гейзенберг создали протонно-нейтронную теорию строения ядра. Согласно этой теории, *ядра атомов состоят из протонов и нейтронов.*

Протон (p) – частица с единичным положительным зарядом $Z(p) = +1 = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл и единичной массой $m(p) = 1,0073$ а. е. м. $= 1,672 \cdot 10^{-27}$ кг.

Нейтрон (n) – электронейтральная частица ($Z(n) = 0$) с единичной массой, близкой к массе протона: $m(n) = 1,0087$ а. е. м. $= 1,674 \cdot 10^{-27}$ кг.

Масса атома $m(A)$ равна сумме масс всех составляющих его частиц:

$$m(A) = m(p) + m(n) + m(e^-).$$

Масса электрона с единичным отрицательным зарядом ($Z(e^-) = -1 = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл) весьма мала: $m(e^-) = 0,00055$ а. е. м. $= 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг. Поэтому ею можно пренебречь, и тогда масса атома будет определяться лишь суммой масс его протонов p и нейтронов n .

Относительная атомная масса элементов (A_r) равна сумме чисел протонов (p) и нейтронов (n):

$$A_r = \Sigma(p) + \Sigma(n).$$

Заряд ядра атома является главной характеристикой элемента. В 1913 г. ученик Э. Резерфорда английский учёный Мозгли, изучая спектры рентгеновского излучения, испускаемого различными элементами, установил, что *порядковый номер элемента* в периодической системе Д. И. Менделеева (атомный номер) однозначно *характеризует данный элемент и равен величине заряда его ядра* ($N_z = Z_r$).

Заряд ядра (Z_r) определяется числом протонов p : $Z_r = \Sigma(p)$. Отсюда число нейтронов n в ядре атома равно разности между относительной атомной массой элемента (A_r) и его порядковым номером N_z :

$$\Sigma(n) = A_r - N_z.$$

Атомы одного элемента, которые имеют одинаковый заряд ядра (одинаковое число протонов в ядре), но разные массовые числа (разное число нейтронов в ядре), называются *изотопами*.

Например:

$^{35}_{17}\text{Cl}$ $\Sigma(p) = 17$ $\Sigma(e^-) = 17$ $\Sigma(n) = 35 - 17 = 18$	$^{37}_{17}\text{Cl}$ $\Sigma(p) = 17$ $\Sigma(e^-) = 17$ $\Sigma(n) = 37 - 17 = 20$
---	---

Химические свойства изотопов одного элемента одинаковые.

Относительная атомная масса элемента в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева – это среднее арифметическое масс атомов его изотопов. Например, природный хлор – это смесь 77,35% изотопов $^{35}_{17}\text{Cl}$ и 22,65% изотопов $^{37}_{17}\text{Cl}$. Поэтому

$$A_r(\text{Cl}) = \frac{35 \cdot 77,35 + 37 \cdot 22,65}{100} = 35,453.$$

Изобары – разновидности атомов, имеющих одно и то же массовое число, но различные заряды ядер и, следовательно, различные электронные оболочки $^{40}_{18}\text{Ar}$, $^{40}_{19}\text{K}$, $^{40}_{20}\text{Ca}$. Открытие изобар показало, что свойства химических элементов определяются не только массой атома, но и зарядом его ядра.

Химический элемент – это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра $Z_{\text{я}}$.

Фотонная теория строения атома. В 2002 г. была опубликована книга Б. Л. Александрова, М. Б. Родченко, А. Б. Александрова «Роль фотонов в физических и химических явлениях». В этой работе профессор кафедры физики Кубанского госагроуниверситета Б. Л. Александров излагает новый взгляд на строение атома – фотонную теорию. Он развивает теорию Н. Бора о строении атома, показывая важную роль фотонов в его устойчивости, и возвращается к утраченным представлениям о ядерных электронах, формирующих совместно с протонами нейтроны. В данной теории существенно новым элементом структуры любого атома по сравнению с известной ранее моделью являются фотоны.

Основные положения фотонной теории.

1. Электроны вращаются вокруг ядра по определенным траекториям (орбитам), проявляя свойства лишь частицы, и только наличие вокруг них фотонного облака, обладающего корпускулярно-волновой двойственностью, обуславливает волновые свойства электронов, описанные в квантовой теории.

2. Каждый электрон, принадлежащий данному атому, характеризуется своим отличительным для него спектром поглощения или излучения фотонов (так у атома водорода имеется всего один электрон на внешней оболочке, но в спектре обнаружено 6 спектральных серий). При излучении фотонов уменьшается объем фотонного поля электрона, и он переходит на более низкий энергетический уровень. При поглощении фотонов, наоборот, увеличивается объем фотонного поля электрона, и он переходит на вышележащий энергетический уровень.

3. Фотоны определенной частоты объединены в *фотонную орбиталь* (ФО), каждая из которых направлена под определенным углом друг к другу и, следовательно, к направлению движения электрона. Под *фотонной орбиталью* понимают совокупность фотонов, вращающихся вокруг электрона в одном направлении и образующих фотонное облако определенной толщины. Толщина фотонного облака определяется максимальной амплитудой колебания фотонов, а ширина – диапазоном частоты фотонов спектральной серии. Совокупность фотонных орбиталей формирует фотонное электромагнитное поле вокруг электрона.

4. Предложенная новая модель фотона представляет собой дипольную структуру, состоящую из двух разноименно заряженных частей с одинаковыми массами (полумассами фотона). Такое представление фотона обосновывается тем, что γ -квант с $E = 1,02$ МэВ может распадаться на электрон (e^-) и позитрон (e^+):

$$\gamma = e^- + e^+.$$

В то же время из e^- и e^+ возможно образование двух γ -квантов с энергией по 0,51 МэВ каждый. Полумассы фотона (0,5 массы фотона) изменяются в широком диапазоне в зависимости от частоты их колебания. Минимальная масса фотона при единичной частоте его колебания $\nu = 1$ Гц, равна $7,37 \cdot 10^{-49}$ кг. При частоте $\nu = 3 \cdot 10^{23}$ Гц масса фотона составляет $2,21 \cdot 10^{-27}$ кг, что близко к массе протона. Частота фотонов повышается от периферии к ядру. Максимальную частоту имеют фотоны, находящиеся только в ядрах атомов.

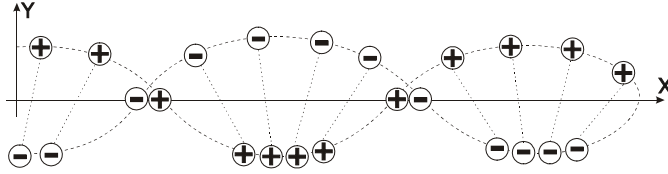


Рис. 3.1. Модель фотона, состоящая из двух разноименно заряженных полумасс фотона

5. Движение каждого фотона описывается уравнением, выведенным для его стоячей волны:

$$\nabla^2 \varphi + \frac{8\pi^2 m_{fi}}{h^2} \varepsilon_{fi} \varphi = 0, \quad (3.6)$$

где m_{fi} – масса фотона соответствующей частоты; ε_{fi} – кинетическая энергия фотона этой же частоты $\varphi = 2A \cos kx$ – независимая от времени функция, характеризующая изменение расстояния между разноименно заряженными полумассами фотона в различных точках стоячей волны с определенными значениями координаты x ; A – амплитуда стоячей волны.

При этом амплитуда колебательного процесса при свободном полете фотона представлена в виде

$$A = \frac{\lambda}{4\pi}.$$

Уравнение стоячей волны фотона (3.6) является полной аналогией стационарного волнового уравнения Шредингера, постулированного им для описания движения электрона в атоме водорода:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_k \psi = 0. \quad (3.7)$$

Поэтому можно считать, что движение фотонов вокруг электронов и других заряженных частиц атома подчиняется уравнению Шредингера.

6. Уравнение стоячей волны фотона интерпретировано для s -, p -, d -, f -состояний следующим образом: s -состояние означает, что на длине одной орбиты электрона укладывается половина стоячей волны фотона, p -состояние означает, что на длине одной орбиты электрона вращающийся вокруг него фотон образует одну стоячую волну, в d -состоянии – 2 стоячих, в f – 4 стоячих волны, а при h – 8 стоячих волн и т. д. Чем дальше электрон от ядра, тем больше длина орбиты электрона и тем больше на ней укладывается стоячих волн фотонов. Форма фотонной орбитали имеет вид диска, но так как электрон движется и фотон вокруг него, то образуется спиралевидная форма фотонного облака.

7. Модель нейтрона аналогична модели атома водорода. Нейтрон (n), как и атом водорода, состоит из одного протона (p) и вращающегося вокруг него одного электрона (e^-), но в водороде e^- находится на расстоянии $\sim 10^{-10}$ м, а в нейтроне – на расстоянии 10^{-17} – 10^{-16} м (доказательством этого служит процесс распада свободного нейтрона на 1 p^+ и 1 e^- за период $\tau = 12$ с с выделением

энергии в виде гамма-квантов). *Протоны, принадлежащие нейтронам, в отличие от свободных протонов ядра, условно названы связанными. Электроны нейтронов можно также считать связанными.*

8. Фотоны вращаются вокруг каждой заряженной частицы атома, в том числе вокруг электронов и протонов ядра, формируя фотонное электромагнитное поле из гамма-квантов, участвуют в формировании ядерных сил электромагнитной природы. Электроны внешней оболочки атомов взаимодействуют с ядрами через фотонные поля, чем и обусловлена устойчивость атомов.

На основании изложенного модель атома является электронно-протонно-фотонной (рис. 3.2).

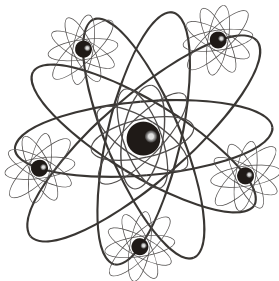


Рис. 3.2. Электронно-протонно-фотонная модель строения атома

Распределение электронов в многоэлектронном атоме

Принцип Паули. В соответствии с данными спектрального анализа швейцарский физик Вольф Ганг Паули (1925) сформулировал общий принцип распределения электронов в многоэлектронных атомах:

В атоме не может быть двух или более электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел.

Принцип Паули утверждает, что в атоме не может быть даже двух электронов в одинаковых энергетических состояниях. Этим законом природы обусловлено все многообразие и периодичность химических свойств элементов. В настоящее время открыто 114 химических элементов. Порядковый номер элемента в таблице Д. И. Менделеева определяет положительный заряд ядра, а также число электронов e^- вокруг ядра в нейтральном атоме.

Принцип Паули определяет максимальное число электронов на энергетическом уровне $N_{max e}$, т. е. его *предельную электронную ёмкость*:

$$N_{max e} = 2n^2, \quad (3.8)$$

где n – номер энергетического электронного уровня, главное квантовое число.

Математическое выражение (3.8) является важным следствием, вытекающим из принципа Паули: *на энергетическом уровне с главным квантовым числом n не может быть больше $2n^2$ электронов.* Электроны с одинаковым главным квантовым числом образуют *энергетический уровень*. Как следует из выражения (3.8), на 1-м энергетическом уровне может быть не более 2 электронов, на 2-м – 8, на 3-м – 18, на 4-м – 32. Как показывает опыт, если в атоме имеется несколько энергетических уровней, то на последнем внешнем уровне (оболоч-

ке) не может быть более 8 электронов, на предпоследнем – не более 18. Более 32 электронов нет ни на одном уровне (оболочке) атомов известных в настоящее время элементов.

Распределение электронов в атоме подчиняется, кроме принципа Паули, также *принципу наименьшей энергии и правилу Хунда*.

Принцип наименьшей энергии. Известно, что система находится в состоянии устойчивого равновесия, если ее энергия минимальна.

Заполнение электронных оболочек атомов элементов по мере увеличения заряда их ядер идет таким образом, что каждый вновь добавляемый электрон стремится занять самый низкий из еще незаполненных энергетических уровней, так как это соответствует минимальной энергии атома и наиболее прочной связи электрона с ядром.

Согласно *правилу русского учёного М. В. Клеchkовского* (1951), заполнение электронных уровней атомов с увеличением порядкового номера элемента происходит последовательно с ростом суммы $(n+\ell)$, а при равных значениях $(n+\ell)$ осуществляется заполнение подуровней в порядке возрастания главного квантового числа n или уменьшения побочного ℓ .

Принцип наименьшей энергии справедлив только для основных состояний атомов. В возбуждённых состояниях электроны могут находиться на любых орбиталях атомов, если при этом не нарушается принцип Паули.

В соответствии с правилом М. В. Клеchkовского, заполнение энергетических уровней и подуровней происходит в следующей последовательности:

Периоды	Подуровни
I	1s
II	2s 2p
III	3s 3p
IV	4s 3d 4p
V	5s 4d 5p
VI	6s 5d ¹ 4f 5d ^{2...10} 6p
VII	7s 6d ¹ 5f 6d ^{2...}

Правило Хунда предложено в 1927 г. немецким учёным Фридрихом Хундом на основании спектральных данных. В соответствии с правилом Хунда *при данных значениях n и ℓ (т. е. в пределах определённого подуровня) электроны в нем распределяются в квантовых ячейках сначала по одному, а затем по другому с противоположно направленным спином*.

При таком заполнении их суммарное спиновое число ($\sum s$) принимает максимальное значение и электроны заполняют максимальное количество орбиталей. Например, при распределении в трех p -ячейках трёх электронов они располагаются каждый в отдельной ячейке:

$$\begin{array}{c} p \\ \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \end{array} \quad \sum s = \frac{3}{2}.$$

Но не так:

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \\ \hline \end{array} \quad \sum s = \frac{1}{2}.$$

Изображение распределения электронов в атоме

Распределение электронов в атоме представляется в виде электронных формул и графических электронных схем.

Электронные формулы составляются следующим образом: сначала цифрой указывают номер энергетического уровня (главное квантовое число), затем буквой – подуровень, а сверху справа от буквы – число электронов на данном подуровне. Например, запись $3d^8$ означает: 8 электронов находятся на d -подуровне 3-го энергетического уровня. $5f^{12}$ означает: 12 электронов находятся на f -подуровне 5-го энергетического уровня.

Графические электронные схемы атома. В графических электронных схемах орбитали представляются в виде энергетических квантовых ячеек, имеющих форму квадрата или прямоугольника, а электроны – в виде стрелок в них:



– орбиталь, занятая парой электронов (спаренные электроны с противоположными спинами);



– орбиталь, занятая неспаренным электроном;



– вакантная, не занятая электронами орбиталь.

Обычно изображают орбитали только наружного электронного уровня – *валентные орбитали*.

Примеры.

Для атома гелия электронная формула: $1s^2$; электронно-графическая схема:



ма:

Для атома азота электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^3$; электронно-графическая схема:

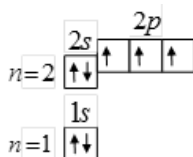
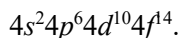


Рис. 3.3. Графическая электронная схема атома азота

Пользуясь квантовыми числами, можно распределить электроны в любом атоме, на любом энергетическом уровне. Рассмотрим, например, 4-й энергетический уровень. Каждому значению магнитного квантового числа соответствуют два значения спинowego квантового числа ($+1/2$ и $-1/2$). В связи с этим число возможных электронов в подуровне удваивается. Поэтому электронная формула для 4-го энергетического уровня запишется так:



Данная запись означает, что на 4-м энергетическом уровне находятся 4 подуровня: на 1-м подуровне – одна s -орбиталь, имеющая сферическую форму, с двумя электронами; на 2-м подуровне – 3 p -орбитали в форме объёмной восьмёрки (гантели) с двумя электронами на каждой (всего 6 электронов); на 3-м подуровне – 5 d -орбиталей с двумя электронами на каждой (всего 10 электронов); на 4-м подуровне – 7 f -орбиталей с двумя электронами на каждой (всего 14 электронов).

Классификация элементов по виду энергетического подуровня, заполняемого в атомах последним

s -элементы – в их атомах заполняется электронами последним s -подуровень внешнего уровня.

p -элементы – в их атомах заполняется электронами последним p -подуровень внешнего уровня.

Внутренние электронные оболочки атомов s - и p -элементов остаются неизменными. Первые два в каждом периоде – s -элементы; последние 6 в каждом периоде (кроме 1 и 7) – p -элементы.

d -элементы – в атомах этих элементов последним заполняется d -подуровень предпоследнего уровня. На внешнем (наружном) уровне находится чаще два электрона, реже один (у Pd – нуль). d -элементы находятся в больших периодах между s - и p -элементами и называются также *переходными элементами*.

f -элементы – в атомах этих элементов последним заполняется f -подуровень 3-го снаружи уровня. На внешнем уровне остается два электрона. Они делятся на два семейства: *лантаноиды*, в атомах которых заполняется $4f$ -подуровень, и *актиноиды*, у которых заполняется $5f$ -подуровень.

Химические свойства атомов элементов зависят главным образом от числа электронов, находящихся на внешнем и предпоследнем энергетических уровнях.

По числу электронов на внешнем энергетическом уровне атомы элементов делятся на металлы, неметаллы и благородные газы.

Металлы – элементы, в атомах которых на внешнем энергетическом уровне находятся 1–3 электрона; это элементы s -семейства (кроме водорода, бора и гелия), d -, f - и некоторые p -элементы. В процессе реакций *металлы только отдают электроны*, превращаясь в катионы. Мерой металлических свойств может служить энергия ионизации. Чем эта энергия меньше, тем ярче выражены металлические свойства.

Неметаллы – элементы, в атомах которых на внешнем энергетическом уровне содержатся от 4 до 7 электронов (исключение составляют водород и бор). У неметаллов *ярче выражена способность принимать электроны* с превращением их в анионы. Чем больше сродство элемента к электрону, тем сильнее в нём выражены свойства неметалла.

Благородные газы – элементы, на внешнем энергетическом уровне атомов которых 8 электронов или 2 (гелий). Всего инертных газов 6.

Резкой границы между металлами и неметаллами не существует, так как некоторые элементы, в зависимости от условий, могут проявлять сходные свойства. Например, оксиды металлов в состоянии высшей степени окисления проявляют кислотные свойства, что характерно для неметаллов.

Металлы *d*-семейства (переходные элементы) проявляют переменную валентность и поэтому в разных случаях имеют различную структуру наружного слоя. Низшие их оксиды проявляют основные свойства. В состоянии высшего окисления, когда утрачены все валентные электроны, они приобретают электронную структуру, сходную со структурой неметалла, находящегося в этой же группе, и поэтому проявляют сходные с ним свойства. Высший оксид марганца (Mn_2O_7) проявляет кислотные свойства, как и высший оксид хлора (Cl_2O_7). При этом образуются соответственно $HMnO_4$ – марганцевая кислота и $HClO_4$ – хлорная кислота.

Целый ряд элементов относится к числу *амфотерных*: их гидроксиды, в зависимости от среды, проявляют свойства и кислот, и оснований.

У некоторых элементов нет ярко выраженных тех или иных свойств. Например, бериллий, бор, кремний, германий, мышьяк, сурьма по своим физическим свойствам похожи на металлы, но в соединениях проявляют в большей мере свойства неметаллов. Таким образом, деление элементов на металлы и неметаллы подчеркивает только преимущественную тенденцию данного вида атомов и не является абсолютным.

3.2. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Периодический закон был открыт 35-летним профессором химии Д. И. Менделеевым в 1869 г. в процессе его работы над написанием «Основ химии».

Он гласит: *свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных масс элементов.*

На базе современных представлений периодический закон формулируется так: *свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра атома (порядкового номера).*

Графическим изображением периодического закона является Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева. Периодическую систему химических элементов Д. И. Менделеева рассматривают как классификацию атомов по строению их электронных оболочек.

Периодическая система Д. И. Менделеева

В настоящее время известно более 500 вариантов изображения Периодической системы элементов.

Первым вариантом системы элементов, предложенным Д. И. Менделеевым 1 марта 1869 г., был так называемый вариант *длинной формы*. В этом варианте периоды располагались одной строкой. В декабре 1870 г. он опубликовал второй

вариант периодической системы – так называемую *короткую форму*. В этом варианте периоды разбиваются на ряды, а группы – на подгруппы (главную и побочную).

В нашей стране наиболее распространен вариант короткой формы периодической системы как более компактный. Однако его существенный недостаток – сочетание в одной группе несходных элементов, т. е. сильное различие свойств элементов главных и побочных подгрупп. Это в какой-то мере «затушевывает» периодичность свойств элементов и затрудняет пользование системой. Поэтому в последнее время стали часто применять, особенно в учебных целях, вариант длинной формы Периодической системы Д. И. Менделеева. Основным недостаток этого варианта – растянутость, отсутствие компактности (часть клеток системы пустует). Чтобы сделать ее более компактной, часто выносят лантаноиды из шестого и актиноиды из седьмого периодов, помещая их под системой отдельно. Такой вариант называют *полудлинным*.

Короткий вариант периодической системы состоит из периодов, рядов и групп. Рассмотрим его несколько подробнее. Элементы в таблице Д. И. Менделеева размещены в 7 периодах (10 рядах).

Период – это горизонтальный, последовательный ряд элементов с одинаковым числом электронных слоев или уровней. В каждом периоде элементы расположены в порядке возрастания заряда ядер атомов, и в пределах периода количество электронов во внешнем слое возрастает от 1 до 8. Номер периода равен числу электронных слоев или уровней в атомах.

В первый период помещены элементы, у атомов которых один электронный слой, во второй – у которых два слоя и т. д.

Первый период состоит из двух элементов, второй – из 8, третий – из 8, четвертый – из 18, пятый – из 18, шестой – из 32, седьмой – из 24 (незаконченный).

По признаку химического сходства элементы периодической системы объединяются в группы.

Группа – это вертикальный ряд элементов, в атомах которых содержится одинаковое число валентных электронов. Номер группы, как правило, равен числу валентных электронов в атоме элементов данной группы и, следовательно, их высшей положительной степени окисления.

Каждая группа делится на две подгруппы – главную и побочную, что в периодической системе подчеркивается смещением одних вправо, а других влево. Главную подгруппу А составляют элементы второго и третьего периодов и сходные с ними по химическим свойствам элементы больших периодов. Побочную подгруппу В составляют только металлы – элементы больших периодов.

VIII группа отличается от остальных. Кроме главной подгруппы гелия, она содержит три побочные подгруппы: подгруппу железа, подгруппу кобальта и подгруппу никеля. Появление подгрупп является следствием вышеуказанных закономерностей в распределении электронов в атоме (соблюдением минимума потенциальной энергии, принципа Паули, правила Гунда).

Главные подгруппы **А** объединяют или *s*- или *p*-элементы.

Побочные подгруппы **В** составляют *d*- и *f*-элементы.

3.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ

Ионизация атомов

В химических реакциях ядра атомов не подвергаются изменениям, электронные же оболочки перестраиваются.

Очень важным свойством элементов является способность их атомов превращаться в заряженные частицы – ионы. Теряя или приобретая электроны, атомы перестают быть нейтральными и превращаются в электрически заряженные частицы – ионы, так как число электронов теперь уже не равно заряду ядра атома. При этом свойства ионов резко отличаются от свойств соответствующих нейтральных атомов.

Так, например, атомы Na и атомы Cl химически весьма активны. Натрий – сильный восстановитель, бурно реагирующий с водой, хлор – энергичный окислитель (вдыхание его опасно для жизни). А ион натрия (Na^+) является слабым окислителем и ион хлора (Cl^-) – восстановителем. Эти ионы не только не опасны для живого организма, но и необходимы ему. Мы их вводим в организм ежедневно в виде поваренной соли NaCl.

Способность атомов превращаться в катионы или анионы зависит от их радиуса.

Эффективный радиус атома $r_{\text{эф}}$ – это половина кратчайшего расстояния, на которое могут сблизиться два одинаковых атома, если они принадлежат разным молекулам (рис. 3.4).

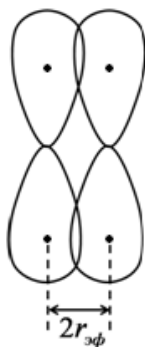


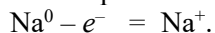
Рис. 3.4. Эффективный радиус атома

Чем больше энергетических электронных уровней имеет атом, тем больше его радиус $r_{\text{эф}}$. Поэтому величина радиуса атомов растет сверху вниз по подгруппам и справа налево по периодам (см. Периодическую систему элементов Д. И. Менделеева). Справа налево уменьшаются порядковые номера элементов и положительный заряд ядра, поэтому понижаются силы электростатического притяжения электронов к ядру атомов, что способствует расширению общей электронной оболочки и, следовательно, увеличению размера радиуса атома. Размеры атомов изменяются в пределах от 0,5 до 2,6 Å. Ангстрем Å = 10^{-8} см.

Энергия ионизации

Атом превращается в положительно заряженный ион (катион), теряя один или несколько электронов. Этот процесс, называемый *окислением*, можно выразить электронным уравнением: $\mathcal{A}^0 - ne^- = \mathcal{A}^{n+}$.

Например, превращение атома натрия Na в ион запишется так:

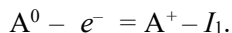


Для атома кальция Ca: $\text{Ca}^0 - 2e^- = \text{Ca}^{2+}$.

Атомы Na и Ca – восстановители; теряя электрон, они окисляются.

Энергия электрона определяется главным квантовым числом n . Чем больше n (чем выше энергетический уровень), тем меньше энергия связи электрона с ядром. Чем больше заряд ядра, тем прочнее удерживаются атомом внешние электроны. Чтобы оторвать электрон от ядра, нужно сообщить атому определенную энергию, превышающую энергию связи. Следовательно, превращение атома в положительный ион – процесс эндотермический.

Энергия, затрачиваемая на отрыв одного электрона и превращение, таким образом, атома в положительный однозарядный ион (катион), называется *энергией ионизации* (I).



Атом при этом находится в свободном, нормальном (невозбужденном) состоянии.

Энергия ионизации выражается в джоулях на 1 моль (Дж/моль). Для отрыва второго, третьего и последующих n электронов необходима более высокая энергия $I_1 < I_2 < I_3 < \dots I_n$.

Наряду с понятием энергии ионизации пользуются понятием ионизационного потенциала (табл. 3.1), который выражают в электрон-вольтах (эВ).

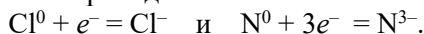
Таблица 3.1 – Потенциалы ионизации атомов некоторых элементов

Элемент	I_1 , эВ	I_2 , эВ	Элемент	I_1 , эВ	I_2 , эВ
H	13,6	-	Na	5,14	47,20
He	24,58	54,40	Mg	7,64	15,03
Li	5,39	75,62	Al	5,98	18,82
Be	9,32	18,21	Si	8,15	16,34
B	8,30	25,15	P	10,48	19,72
C	11,26	24,38	S	10,36	23,40
N	14,53	29,60	Cl	13,01	23,80
O	13,61	35,15	Ar	15,76	27,62
F	17,42	34,98	K	4,31	13,81
Ne	21,56	41,07	Ca	6,11	11,87

Сродство к электрону

При химических реакциях число электронов в электронных оболочках может не только уменьшаться, но и увеличиваться за счет электронов других атомов. Атом, присоединивший один или несколько электронов (процесс восстановления), превращается в отрицательно заряженный ион (анион). Этот процесс символически записывается так: $\text{Э} + ne^- = \text{Э}^{n-}$.

Например, для атома хлора и для атома азота:



Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому и превращении атома в однозарядный отрицательный ион (анион) называется *сродством к электрону* (E).

Сродство к электрону E измеряется в Дж/моль (табл. 3.2).

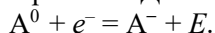


Таблица 3.2 – Сродство к электрону атомов некоторых элементов

Элемент	E , эВ	Элемент	E , эВ
F	3,62	S	2,07
Cl	3,82	P	0,8
Br	3,54	Si	1,90
I	3,24	Al	0,4
O	1,48	Na	0,74
N	0,2	H	0,7
C	1,13	Mg	-0,32
B	0,3	Be	-0,19
Li	0,54	Инертные газы	0

Электроотрицательность (ЭО) χ (хи) – это мера способности атома к присоединению электрона в процессе образования химической связи:

$$\chi = I + E \text{ (Дж/моль)}.$$

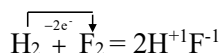
При образовании химической связи электрон смещается к атому, который имеет большую электроотрицательность.

Электроотрицательность элементов является периодической функцией заряда ядра, радиуса атома и структуры электронной оболочки. Например, для лития $\chi(\text{Li}) = 593$ Дж/моль, для фтора $\chi(\text{F}) = 2104$ Дж/моль.

Для упрощения пользуются относительными значениями электроотрицательности (ОЭО) элементов, принимая $\chi(\text{Li})$ за единицу: $\chi_{\text{отн}} = \frac{\chi}{\chi(\text{Li})}$. Из при-

веденных в таблице 3.3 данных видно, что величины $\chi_{\text{отн}}$ в периоде растут с увеличением номера элемента, в группах же, наоборот, $\chi_{\text{отн}}$ уменьшаются.

Чем больше величина ЭО, тем сильнее окислительные свойства элемента, и наоборот, с уменьшением ЭО возрастают восстановительные свойства. Пользуясь значениями ОЭО ($\chi_{\text{отн}}$) элементов, легко определить направленность перехода электронов в реакциях. Например:



ОЭО водорода равна 2,1, а фтора ОЭО равна 4. Разница их ОЭО достаточно велика ($4 - 2,1 = 1,9$). Следовательно, при взаимодействии водорода с фтором переход электронов будет направлен от водорода к фтору, т. е. водород будет при этом окисляться, а фтор восстанавливаться.

Таблица 3.3 – Относительная электроотрицательность элементов

H-2,1						
Li-1	Be-1,5	B-2	C-2,5	N-3	O-3,5	F-4
Na-0,9	Mg1,2	Al-1,5	Si-1,8	P-2,1	S-2,5	Cl-3
K-0,8	Ca-1	Sc-1,8	Ge-1,7	As-2,0	Se-2,4	Br-2,8
Rb-0,8	Sr-1	Y-1,3	Sn-1,7	Sb-1,8	Fe-2,1	I-2,4
Cs-0,7	Ba-0,9		Pb-1,6			

3.4. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДАХ И ГРУППАХ

Периодичность накопления электронов на внешнем уровне влечет за собой периодичность в изменении свойств элементов. Периодически изменяются валентность, радиусы атомов и ионов, окислительно-восстановительные свойства, ионизационный потенциал, сродство к электрону, электроотрицательность и др.

Периодическое ослабление металлических и усиление неметаллических свойств элементов является следствием периодического увеличения числа электронов во внешнем слое.

В периоде с увеличением порядковых номеров сначала наблюдается уменьшение атомных радиусов (влияние возрастания заряда ядра). Затем, когда число электронов в наружном слое значительно увеличится, их взаимное отталкивание приводит к росту атомных радиусов. Очередной максимум достигается в самом начале следующего периода на щелочном элементе.

Периодическое увеличение высшей положительной валентности элементов зависит от периодического увеличения (до некоторого предела) наибольшего числа валентных электронов.

В периодах, как правило, слева направо энергия ионизации возрастает (рост заряда ядра, некоторое уменьшение радиусов атомов).

Наименьшие значения энергии ионизации характерны для атомов щелочных металлов, а наибольшие – для инертных газов.

Энергия ионизации связана также с заполнением энергетических подуровней, и у *d*-элементов проявляется более сложная зависимость, так как предвнешний уровень в их атомах не завершен и, следовательно, его структура не может не сказаться на состоянии внешних электронов.

Сродство к электрону в периодах имеет тенденцию к увеличению. Чем меньше радиус атома и больше заряд ядра, тем легче он присоединяет электрон.

Наибольшим электронным сродством обладают атомы галогенов – фтора, хлора, брома, йода и астата, которые легко присоединяют один электрон, недостающий до устойчивой «октетной» конфигурации.

Электроотрицательность, учитывающая энергию ионизации и сродство к электрону ($E + I$), в периодах также склонна к увеличению.

В каждом периоде в зависимости от зарядов и размеров атомов закономерно изменяются и химические свойства образуемых элементами соединений.

Как известно, в IV периоде начинается заполнение $3d$ -подуровня, и у десяти элементов этого периода на внешнем слое остается 1–2 электрона.

Химические свойства определяются главным образом структурой наружного энергетического уровня (и частично предпоследнего), поэтому все d -элементы являются металлами и составляют побочные подгруппы.

Когда d -подуровень оказывается уже заполненным, появляющиеся в атомах новые электроны располагаются уже в p -подуровне 4-го энергетического уровня. Поэтому дальше свойства элементов изменяются так же, как и в малых периодах: увеличение числа электронов на внешнем уровне ведет к нарастанию неметаллических свойств и период заканчивается инертным газом.

Изменение свойств элементов в группах

Так как у элементов-аналогов электронные структуры сходны, но не тождественны, то при переходе от одного элемента к другому в группах и подгруппах наблюдается не простое повторение свойств, а их закономерное изменение.

Так, в главных подгруппах значения энергии ионизации непосредственно обуславливаются состоянием внешних электронов, так как предвнешняя оболочка в их атомах завершена (s^2p^6 или $s^2p^6d^{10}$). В связи с ростом числа энергетических уровней и увеличением радиусов атомов энергия ионизации закономерно уменьшается сверху вниз (уменьшение плотности электронной структуры атомов).

Наименьшая энергия ионизации у *франция* Fr – *самого активного металла, самого сильного восстановителя*.

В побочных подгруппах у d -элементов эта закономерность является иной, более сложной. Так как предвнешний уровень в их атомах незавершен, это сказывается на состоянии внешних электронов (тем больше, чем меньше завершена структура атомов).

У d -элементов 6-го периода за счет заполнения $4f$ -подуровня (в атомах элементов семейства лантана) степень незавершенности внутренних энергетических уровней несколько уменьшается, что приводит к повышению плотности электронной структуры атомов и вызывает *повышение значения энергии ионизации*.

В подгруппах способность к присоединению электрона растет снизу вверх, следовательно, в этом направлении растет сродство к электрону. Наибольшим сродством к электрону обладает *фтор* F – *самый сильный окислитель*.

Свойства простых веществ

Восстановительные свойства нейтральных атомов находятся в тесной связи с энергией ионизации. Чем меньше энергия ионизации, т. е. чем легче

оторвать электрон от атома, тем больше выражены его восстановительные свойства.

В периодах в направлении слева направо восстановительные свойства атомов уменьшаются. Наиболее сильный восстановитель в каждом периоде – это щелочной металл, наиболее слабый – галоген.

К восстановителям относятся элементы, атомы которых имеют в наружных оболочках один, два или три электрона, т. е. металлы. Но не все металлы обладают одинаково выраженными восстановительными свойствами. Наиболее слабыми восстановительными свойствами обладают так называемые «благородные» металлы (золото Au, платина Pt, рутений Ru, иридий Ir и др.). Они трудно вступают в реакцию окисления, не окисляются на воздухе и не подвергаются коррозии.

В главных подгруппах восстановительные свойства атомов усиливаются с ростом радиуса (и, следовательно, с уменьшением энергии ионизации). Так, калий K – более сильный восстановитель, чем натрий Na и литий Li, но менее активный, чем рубидий Rb, цезий Cs и франций Fr. Барий Ba уступает по восстановительной активности только радю Ra, но активнее всех элементов, расположенных в подгруппе выше него.

У элементов побочных подгрупп изменения свойств сложнее. Например, в подгруппе хрома восстановительная активность возрастает снизу вверх.

Восстановительными свойствами могут обладать и неметаллы, но для них более характерны окислительные свойства.

Атомы, присоединяющие электроны, являются *окислителями*. В то время, как оторвать электроны от наружного слоя можно у каждого атома (даже у атомов инертных газов), присоединяют электроны только те атомы, в наружных оболочках которых 4, 5, 6 и 7 электронов (а также водород и бор), т. е. атомы, которые могут иметь отрицательную степень окисления. Это – *неметаллы*. При этом движущей силой является стремление атомов заполнить свой наружный слой до 8 электронов (устойчивая структура). Чем больше электронов должен принять атом для образования октета, тем слабее он их притягивает и тем менее прочно они удерживаются. Таким образом, из нейтральных атомов окислителями являются только неметаллы.

В периодах (от VII к IVA подгрупп) справа налево окислительная способность падает. Самой сильной окислительной способностью обладают галогены, самой слабой – элементы подгрупп углерода.

В подгруппах окислительная способность атомов уменьшается сверху вниз (с увеличением радиусов атомов).

Любой положительный ион является окислителем. Чем труднее оторвать электрон от нейтрального атома, тем большими окислительными свойствами обладает образовавшийся положительный ион. Положительные ионы атомов, имеющих большую энергию ионизации, являются сильными окислителями (например, ионы благородных металлов и др.).

Ионы одного и того же атома, отличающиеся друг от друга положительной степенью окисления, обладают различной окислительной способностью. Например, двухзарядный ион железа имеет слабую окислительную способ-

ность, а трехзарядный – более сильную. Самые слабые окислители – положительные ионы щелочных металлов. Окислительная способность ионов меняется периодически.

Восстановителями, т. е. ионами, способными отдавать свои электроны другим атомам, *могут быть отрицательные ионы*. Они при столкновении с окислителями отдают целиком свои избыточные электроны и тем легче, чем их больше. Так, ионы с одним избыточным электроном – более слабые восстановители, чем ионы с большим числом избыточных электронов. Например, ион O^{-2} является более слабым восстановителем, чем молекулы H_2S , содержащие ионы S^{-2} .

Чем больше радиус отрицательного иона, тем легче он отдает свои избыточные электроны. Например, анион хлора Cl^{-1} – очень слабый восстановитель, а анион иода I^{-1} применяется в практике как сильный восстановитель.

3.5. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ВЫПОЛНЕНИЮ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПРАКТИЧЕСКОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА»

Пример 1. Какой подуровень заполняется в атоме электронами после заполнения подуровня $4p$?

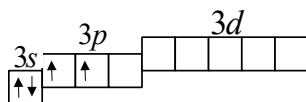
Решение. Подуровню $4p$ отвечает сумма $n + \ell$, равная $4 + 1 = 5$. Такой же суммой $n + \ell$ характеризуются подуровни $3d(3 + 2 = 5)$ и $5s(5 + 0 = 5)$. Однако состоянию $3d$ отвечает меньшее значение n ($n = 3$), чем состоянию $4p$; поэтому подуровень $3d$ будет заполняться раньше, чем подуровень $4p$. Следовательно, после заполнения подуровня $4p$ будет заполняться подуровень $5s$, которому отвечает на единицу большее значение n ($n = 5$).

Пример 2. Какой подуровень будет заполняться вслед за подуровнем $4s$?

Решение. Подуровню $4s$ соответствует сумма $n + \ell = 4 + 0 = 4$. Такой же суммой $n + \ell$ характеризуется подуровень $3p$, но заполнение этого подуровня предшествует заполнению подуровня $4s$, так как последнему отвечает большее значение главного квантового числа. Следовательно, после подуровня $4s$ будет заполняться подуровень с суммой $n + \ell = 5$, причем из всех возможных комбинаций $n + \ell$, соответствующих этой сумме ($n = 3, \ell = 2, n = 4, \ell = 1; n = 5, \ell = 0$), первой будет реализовываться комбинация с наименьшим значением главного квантового числа, т. е. вслед за подуровнем $4s$ будет заполняться подуровень $3d$.

Пример 3. Составьте электронную формулу атома кремния и графическую схему заполнения электронами валентных орбиталей этого атома в нормальном и в возбужденном состояниях.

Решение. Составляем электронную формулу атома кремния $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Валентными орбиталями в этом атоме являются орбитали внешнего (третьего) электронного слоя, т. е. $3s$ -, $3p$ - и незаполненные $3d$ -орбитали. Графическая схема заполнения электронами этих орбиталей имеет следующий вид:

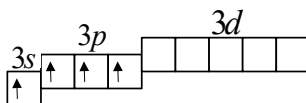


Размещение электронов на $3p$ -подуровне показано здесь в соответствии с правилом Хунда: суммарный спин атома имеет при этом максимальное значение (1). Другие возможные размещения электронов на $3p$ -подуровне, например



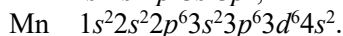
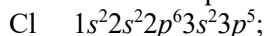
отвечают нулевому значению суммарного спина атома и, следовательно, не соответствуют возбужденному состоянию атома.

При затрате некоторой энергии один из $3s$ -электронов атома кремния может быть переведен на вакантную $3p$ -орбиталь; при этом энергия атома возрастает, так что возникающая электронная конфигурация ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$) также соответствует одному из возможных возбужденных состояний кремния:



Пример 4. На каком основании хлор и марганец помещаются в одной группе периодической системы элементов? Почему их помещают в разные подгруппы?

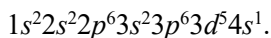
Решение. Электронные конфигурации атомов:



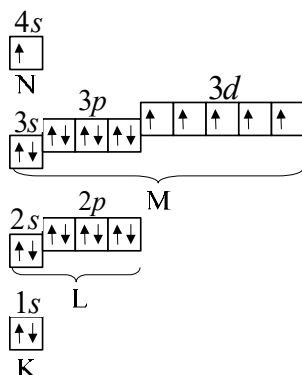
Валентные электроны хлора – $3s^2 3p^5$, марганца – $3d^5 4s^2$; таким образом, эти элементы не являются электронными аналогами и не должны размещаться в одной и той же подгруппе. Но на валентных орбиталях атомов этих элементов находится одинаковое число электронов – 7. На этом основании оба элемента помещают в одну и ту же седьмую группу периодической системы, но в разные подгруппы.

Пример 5. Составьте электронную и электронно-графическую формулу элемента с порядковым номером 24. Покажите распределение электронов по орбиталям и дайте полную характеристику элемента.

Решение. По порядковому номеру заключаем: в атоме 24 электрона. Данный элемент – хром. Электронная формула в соответствии с принципом наименьшей энергии имеет вид

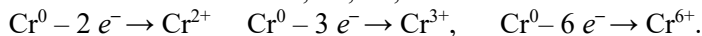


Электронной формуле хрома соответствует следующее распределение электронов по орбиталям:



Характеристика атома хрома

1. Cr – металл, *d* – элемент.
2. Валентные состояния: I–VI.
3. Возможные степени окисления: 0, +2, +3, +6.



Теряя электроны, хром проявляет восстановительные свойства.

4. Хром образует кислородные соединения:

Оксиды	CrO	Cr ₂ O ₃	CrO ₃
Гидроксиды	Cr(OH) ₂	Cr(OH) ₃ H ₃ CrO ₃	H ₂ CrO ₄ H ₂ Cr ₂ O ₇
	основные свойства	амфотерные свойства	кислотные свойства

степень окисления увеличивается \longrightarrow
 основные свойства уменьшаются, кислотные увеличиваются

Пример 6. В какой группе и в каком периоде Периодической системы элементов Д. И. Менделеева находится элемент с порядковым номером 42?

Решение. Расположение элементов в периодической системе в соответствии со строением их атомов следующее: в первом периоде – 2, во втором – 8, в третьем – 8. Третий период заканчивается элементом с порядковым номером 18 (2+8+8). В четвёртом периоде 18 элементов, т. е. он заканчивается элементом с порядковым номером 36. В пятом периоде также 18 элементов, поэтому элемент с порядковым номером 42 попадает в пятый период. Он занимает шестое место, следовательно, находится в шестой группе (побочной подгруппе). Этот элемент – молибден Мо.

Пример 7. Какой из элементов – литий или калий – обладает более выраженными металлическими свойствами?

Решение. Строение электронных оболочек атомов лития и калия представим следующим образом: Li – $1s^2 2s^1$ и K – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, или сокращённо [He] s^1 и [Ar] s^1 . Как видим, у обоих атомов на внешней энергетической оболочке

находится по одному электрону. Однако у атома калия внешний электрон расположен дальше от ядра (на четвёртом энергетическом уровне, а у лития – на втором) и, следовательно, легче отрывается. Поскольку металлические свойства обусловлены способностью отдавать электроны, они сильнее выражены у калия.

Пример 8. Какую высшую и низшую степень окисления проявляют мышьяк, селен и бром? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

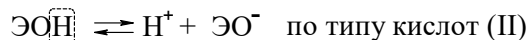
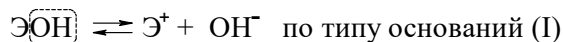
Решение. Высшую степень окисления элемента определяет номер группы Периодической системы Д. И. Менделеева, в которой он находится. Низшая степень окисления определяется тем условным зарядом, который приобретает атом при присоединении того количества электронов, которое необходимо для образования устойчивой восьмизлектронной оболочки (ns^2np^6).

Данные элементы находятся соответственно в VA, VIA, VIIA подгруппах и имеют структуру внешнего энергетического уровня s^2p^3 , s^2p^4 и s^2p^5 .

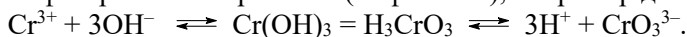
Группа	Элемент	Степени окисления		Соединения	
		высшая	низшая	кислородные	водородные
VA	As .. $4s^24p^3$	+5	–3	H_3AsO_4	H_3As
VIA	Se .. $4s^24p^4$	+6	–2	H_2SeO_4	H_2Se
VIIA	Br .. $4s^24p^5$	+7	–1	$HBrO_4$	HBr

Пример 9. Как зависят кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов от степени окисления атомов элементов, их образующих? Какие гидроксиды называются амфотерными (амфолитами)?

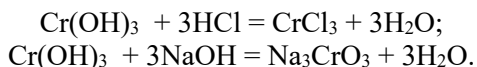
Решение. Если данный элемент проявляет переменную степень окисления и образует несколько оксидов и гидроксидов, то с увеличением степени окисления свойства последних меняются от основных к амфотерным и кислотным. Это объясняется характером электролитической диссоциации (ионизации) гидроксидов ЭОН, которая в зависимости от сравнительной прочности и полярности связей Э–О и О–Н может протекать по двум типам:



Если прочности связей О–Н и Э–О близки или равны, диссоциация гидроксида может одновременно протекать и по (I), и по (II) типу. В этом случае речь идёт об амфотерных электролитах (амфолитах), например для Cr(OH)_3 :



В кислой среде амфолит проявляет основной характер, а в щелочной среде – кислый характер:



3.6. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ: «СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА»

1. Назовите частицы, которые входят в состав атомов?
2. Дайте полные характеристики элементарных частиц атома.
3. Какова модель атома по Э. Резерфорду, ее недостатки?
4. В чем состоит сущность теории строения атома по Н. Бору? В чем достоинства и недостатки этой теории?
5. В чем состоит сущность и значение протонно-нейтронной теории?
6. Каков физический смысл порядкового номера химических элементов в периодической системе?
7. Какие химические элементы называют изотопами и изобарами?
8. Вычислите число нейтронов в ядрах атомов свинца, меди, мышьяка, хрома, железа и йода.
9. Сколько протонов и нейтронов содержится в ядрах изотопов: ^{35}Cl , ^{36}Cl , ^{37}Cl , ^{38}Cl , ^{39}K , ^{40}K , ^{40}Ar ?
10. Дайте определение понятиям: а) атом и б) химический элемент. Чем они отличаются?
11. Почему к микрочастицам нельзя применить законы классической механики?
12. Какие частицы по Луи де Бройлю обладают корпускулярно-волновым дуализмом?
13. Каковы основные теоретические положения квантовой теории?
14. Какие квантовые числа характеризуют энергетическое состояние электрона?
15. Что такое уровень, подуровень? Как найти максимальное число электронов на уровне, подуровне?
16. В чем отличие понятий атомной электронной орбитали и орбиты?
17. В чем заключается принцип Паули?
18. Как происходит заполнение электронами уровней, подуровней и орбиталей? Сформулируйте правило В. М. Клечковского.
19. В чем состоит сущность правила Хунда? Как заполняются электронами орбитали в соответствии с правилом Хунда?
20. Напишите электронные и электронно-графические формулы следующих элементов: P, S, Fe, Zn, Ar, As, Pb.
21. Чем отличается возбужденное состояние электрона от нормального?
22. Изобразите нормальное и возбужденное состояние атомов: алюминия, мышьяка, углерода, брома.
23. Сформулируйте периодический закон Д. И. Менделеева. Какова роль и значение периодической системы элементов?
24. В чем состоит физический смысл номера периода, номера группы?

25. В чем состоит различие в электронных конфигурациях атомов элементов главных и побочных подгрупп периодической системы? Приведите пример.

26. На каком свойстве основано деление элементов на металлы, неметаллы, инертные элементы? Приведите примеры.

27. Какие элементы могут проявлять как металлические, так и неметаллические свойства? Приведите примеры.

28. Чем объясняется химическая пассивность благородных газов?

29. Как изменяются радиус, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность атомов элементов в периодах и группах?

30. Как изменяются свойства элементов по периодам и группам:

- а) металлические и неметаллические;
- б) восстановительная и окислительная активность;
- в) кислотно-основные свойства их оксидов и гидроксидов;
- г) восстановительная активность водородных соединений?

31. Как изменяется характер оксидов в зависимости от степени окисления элемента? Приведите примеры.

32. В чем проявляется различие и сходство элементов главной и побочной подгрупп? Приведите примеры.

33. Как объяснить периодичность свойств элементов с точки зрения электронного строения их атомов?

34. Охарактеризуйте химические элементы Mn, S, Na, P, Cl, Zn, В и другие по следующему плану:

- а) положение элемента в периодической системе (порядковый номер, заряд ядра, число протонов и электронов, период, группа и подгруппа);
- б) электронная и электронно-графическая формула;
- в) число валентных электронов, число неспаренных электронов в нормальном и возбужденном состояниях;
- г) валентность, возможные степени окисления;
- д) соединения водородные и кислородные, их характер.

Многовариантные индивидуальные задания

для самостоятельной работы

Строение атома и периодический закон Д. И. Менделеева являются вопросами, составляющими теоретическую основу всего курса общей химии.

При изучении этой темы следует:

- ознакомиться с протонно-нейтронной теорией строения атома;
- уяснить значения квантовых чисел для энергетической характеристики состояния электронов в атоме, принцип Паули, правило Хунда и порядок заполнения электронных уровней, подуровней и орбиталей;
- выявить взаимосвязь между положением элемента в периодической системе и строением его атома;
- рассмотреть изменение свойств элементов в периодах и группах с точки зрения строения их атомов;
- приобрести навыки в составлении моделей атомов, электронных формул, определения числа валентных электронов и возможных степеней окисления.

При ответе на первый вопрос темы «Строение атома и периодический закон» следует придерживаться такого плана:

а) написать химический символ элемента, указав заряд ядра атома, равный его порядковому номеру в периодической системе, и рядом указать число протонов и нейтронов в ядре. Затем указать номер периода и номер группы и название подгруппы;

б) показать строение атома тремя способами: 1) используя модель Косселя; 2) электронной формулой; 3) графической электронной схемой (для электронного слоя, содержащего валентные электроны);

в) определить, является элемент металлом или неметаллом, а также определить, к какому электронному семейству (*s*-, *p*-, *d*- или *f*-семейство) он относится;

г) определить возможные степени окисления в основном и возбужденном состояниях атома и составить формулы характерных соединений (водородных и кислородных).

Вариант 1

1. Исходя из положения элементов в периодической системе, дайте характеристику атомов: а) серы; б) марганца.
2. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов второго периода, отвечающих их высшей степени окисления. Как изменяется кислотно-основной характер этих соединений?
3. Дайте определение электроотрицательности. Как изменяется электроотрицательность *p*-элементов в VIIA подгруппе? Как изменяется их окислительная активность и почему?
4. Напишите электронные формулы атомов Zn и Cl и соответствующих ионов: Zn^{2+} , Cl^- .

Вариант 2

1. Исходя из положения элементов в периодической системе, дайте характеристику атомов: а) железа; б) хлора.
2. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов IIIA подгруппы. Как изменяется кислотно-основной характер этих соединений и почему?
3. Дайте определение энергии ионизации. Как изменяется восстановительная активность элементов IIA подгруппы и *p*-элементов III периода.
4. Напишите электронные формулы атомов Ca и N и соответствующих ионов: Ca^{2+} , N^{3-} .

Вариант 3

1. Исходя из положения элементов в периодической системе, дайте характеристику атомов: а) хрома; б) азота.
2. Какую низшую и высшую степень окисления проявляют углерод, фосфор, сера и йод? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления. Как изменяется их окислительная активность?
3. Что характеризует орбитальное квантовое число? Какие значения оно принимает? Какие типы электронных орбиталей вам известны?

4. Какое состояние атома называется возбужденным? Изобразите распределение электронов по квантовым ячейкам в нормальном и возбужденном состоянии атома фосфора.

Вариант 4

1. Исходя из положения элементов в периодической системе, дайте характеристику атомов: а) молибдена; б) углерода.
2. Какой из элементов четвертого периода – ванадий или мышьяк – обладает более выраженными металлическими свойствами? Напишите формулы кислородных соединений этих элементов, укажите их характер.
3. Что называется сродством к электрону? Как изменяется окислительная активность неметаллов VIA подгруппы?
4. Напишите электронные формулы атомов Mn, Cl и соответствующих ионов: Mn^{4+} , S^{2-} .

Вариант 5

1. Исходя из положения элементов в периодической системе, дайте характеристику атомов: а) никеля; б) мышьяка.
2. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов третьего периода, отвечающих их высшей степени окисления. Как изменяется кислотно-основной характер этих соединений?
3. Как изменяется электроотрицательность и окислительная активность элементов IVA подгруппы? Составьте формулы водородных соединений элементов этой группы.
4. Напишите электронные формулы атомов Fe и Se и соответствующих ионов: Fe^{6+} , Se^{2-} .

Вариант 6

1. Исходя из положения элементов в периодической системе, дайте характеристику атомов: а) цинка; б) кремния.
2. У какого из элементов четвертого периода – хрома или селена – сильнее выражены металлические свойства? Почему? Составьте формулы оксидов и гидроксидов, укажите их характер.
3. Как изменяется восстановительная активность элементов третьего периода? Почему? Составьте формулы оксидов этих элементов.
4. Напишите электронные формулы атомов Co и Cl и соответствующих ионов: Co^{2+} , Cl^{3+} .

Вариант 7

1. Исходя из положения элементов в периодической системе, дайте характеристику атомов: а) алюминия; б) германия.
2. Марганец образует соединения, в которых проявляет степени окисления: 2+, 3+, 4+, 6+, 7+. Составьте формулы его оксидов и гидроксидов, отвечающих этим степеням окисления, укажите их характер.
3. Как изменяется окислительная активность элементов IVA подгруппы, p-элементов V периода? Дайте мотивированный ответ.
4. Напишите электронные формулы ионов: P^{5+} , Cr^{3+} .

Вариант 8

1. Исходя из положения элементов в периодической системе, дайте характеристику атомов: а) ванадия; б) йода.
2. Исходя из величины степени окисления атомов, определите, какой из двух гидроксидов является более сильным основанием: а) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$; б) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ или $\text{Mn}(\text{OH})_4$; в) $\text{Sn}(\text{OH})_2$ или $\text{Sn}(\text{OH})_4$?
3. Как изменяется радиус атомов у элементов VA подгруппы, *p*-элементов четвертого периода? Как изменяется их окислительная активность?
4. Напишите электронные формулы ионов: Br^{5+} , Co^{2+} .

Вариант 9

1. Исходя из положения элементов в периодической системе, дайте характеристику атомов: а) сурьмы; б) меди.
2. Какую высшую и низшую степени окисления проявляет кремний, мышьяк, селен, хлор? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.
3. Как изменяется восстановительная активность *s*-элементов первой группы? Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов этой группы. Как изменяется основной характер этих гидроксидов?
4. Напишите электронные формулы атомов и соответствующих ионов: Mn^{7+} , I^- .

Вариант 10

1. Исходя из положения элементов в периодической системе, дайте характеристику атомов: а) молибдена; б) брома.
2. У какого из *p*-элементов пятой группы периодической системы – фосфора или сурьмы – сильнее выражены неметаллические свойства? Составьте формулы водородных и кислородных соединений этих элементов.
3. Как изменяется восстановительная активность металлов IIА подгруппы? Как изменяется основной характер оксидов и гидроксидов этих металлов?
4. Напишите электронные формулы атомов Ni, P и соответствующих ионов: Ni^{3+} , P^{3-} .

Вариант 11

1. Исходя из положения элементов в периодической системе, дайте характеристику атомов: а) железа; б) селена.
2. Какую низшую степень окисления проявляют: хлор, сера, азот, углерод? Составьте формулы водородных соединений этих элементов. Как изменяется восстановительная способность этих соединений?
3. Укажите самый активный металл и неметалл пятого периода. Напишите формулы их оксидов и укажите их характер.
4. Напишите электронные формулы атомов Br, Mn и соответствующих ионов: Br^- , Mn^{6+} .

Вариант 12

1. Исходя из положения элементов в периодической системе, дайте характеристику атомов: а) вольфрама; б) фосфора.
2. Как изменяются свойства *p*-элементов VA подгруппы? Составьте формулы соединений, отвечающих их низшей и высшей степеням окисления.

3. Хлор образует соединения, в которых он проявляет степени окисления 1+, 3+, 5+, 7+. Составьте формулы его оксидов и гидроксидов, отвечающих этим степеням окисления. Как изменяется сила кислот?
4. Напишите электронные формулы атомов Al, As и соответствующих ионов: Al^{3+} , As^{3-} .

Вариант 13

1. Исходя из положения элементов в периодической системе, дайте характеристику атомов: а) марганца; б) германия.
2. Как изменяется кислотно-основной характер оксидов и гидроксидов хрома, соответствующих степеням окисления 2+, 3+, 6+?
3. Как изменяется окислительная активность, неметаллические свойства элементов VIIA подгруппы? Составьте формулы водородных соединений элементов этой подгруппы.
4. Напишите электронные формулы атомов Ca, Sn и соответствующих ионов: Ca^{2+} , Sn^{4+} .

Вариант 14

1. Исходя из положения элементов в периодической системе, дайте характеристику атомов: а) бария; б) брома.
2. На каком основании хром и сера, фосфор и ванадий располагаются в одной группе? Почему их помещают в разные подгруппы? Составьте формулы высших оксидов этих элементов и определите их характер.
3. Какое состояние атома называется возбужденным? Изобразите распределение электронов по квантовым ячейкам в нормальном и возбужденном состояниях атома серы.
4. Напишите электронные формулы ионов: Ge^{4-} , Pb^{2+} .

Вариант 15

1. Исходя из положения элементов в периодической системе, дайте характеристику атомов: а) олова; б) фосфора.
2. Что характеризует спиновое квантовое число электрона? Какова максимальная спин-валентность атома с распределением валентных электронов $...5s^25p^3$?
3. Как изменяется электроотрицательность, окислительная активность, неметаллические свойства *p*-элементов пятого периода? Составьте формулы высших оксидов этих элементов.
4. Напишите электронные формулы ионов: Ct^{3+} , Cl^- .

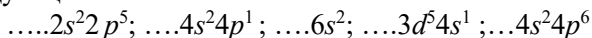
3.7. ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА ПО ТЕМЕ «СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА»

Задание 1. Исходя из положения элемента в периодической системе и строения его атома, дайте полную характеристику: бария, хлора, марганца, бора, серы, натрия, фосфора.

- а) составьте электронные формулы атомов элементов;
- б) при помощи квантовых ячеек изобразите структуру электронных оболочек атомов;
- в) определите, к какому семейству относятся данные элементы;

- г) определите возможные валентные состояния;
- д) определите возможные степени окисления;
- е) напишите возможные водородные и кислородные соединения, определите их кислотно-основный характер.

Задание 2. Даны валентные электроны в электронных формулах атомов следующих элементов:



- а) определите положение этих элементов в периодической системе;
- б) назовите эти элементы;
- в) объясните на основе строения атома, какие из них относятся к металлам, неметаллам, благородным газам;
- г) определите высшую и низшую степени окисления, составьте формулы их оксидов и гидроксидов.

Задание 3. Составьте электронные формулы атомов кальция, мышьяка, ксенона, йода, сурьмы, никеля, фтора, молибдена, магния.

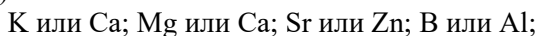
- а) укажите, какие из них относятся к *s*-элементам, *p*-элементам, а какие к *d*-элементам;

- б) определите, какие из приведенных элементов являются электронными аналогами;

- в) выпишите металлы и неметаллы. Для неметаллов составьте формулы водородных летучих соединений.

Задание 4. Определите, у какого из приведенных ниже веществ сильнее выражены:

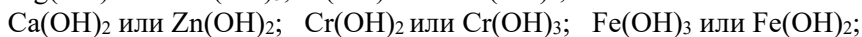
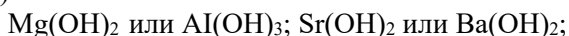
- а) восстановительные свойства



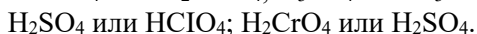
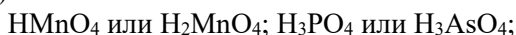
- б) окислительные свойства



- в) основные свойства



- г) кислотные свойства



- д) кислотные свойства



Задание 5. Напишите формулы оксидов и гидроксидов в высшей степени окисления для элементов третьего периода, выберите из них:

- а) формулы веществ, которые взаимодействуют с кислотами, и напишите соответствующие уравнения реакций;

- б) формулы веществ, которые реагируют со щелочами, и напишите соответствующие уравнения реакций;

- г) формулы веществ, которые реагируют с кислотами и со щелочами, напишите соответствующие уравнения реакций.

Задание 6. Составьте электронные формулы *p*-элементов IVA и VIIA подгрупп.

1. Объясните, как изменяются в пределах подгруппы:

- а) радиусы и заряды ядер их атомов;
- б) энергия ионизации и восстановительная активность;
- в) энергия сродства к электрону, электроотрицательность и окислительная активность;
- г) металлические и неметаллические свойства.

2. Составьте формулы соединений, отвечающих их низшей и высшей степеням окисления, и определите, как изменяются:

- а) кислотно-основные свойства;
- б) окислительно-восстановительные свойства.

Задание 7. Напишите электронные формулы ионов:

- а) Cr^{3+} , Cr^{2+} , Cr^{6+} ;
- б) S^{2-} , S^{4+} , S^{6+} .

1. Напишите формулы кислородных соединений, отвечающих этим степеням окисления.

2. Объясните изменение кислотно-основных свойств этих соединений.

3. Объясните изменение их окислительно-восстановительных свойств.

Г л а в а IV

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Учение о химической связи занимает центральное место в современной химии. Без понимания природы химической связи нельзя понять многообразие химических соединений, причин их образования и реакционной способности. От характера сил, действующих между атомами элементов, зависят и свойства образующихся веществ.

Поэтому на протяжении XIX–XX вв. одна за другой предпринимались попытки создания единой теории химической связи. Гравитационная теория Бергмана – Бертолле сменилась электрохимической концепцией Берцелиуса, которая в дальнейшем уступила место учению о химическом строении вещества А. М. Бутлерова (1861), составившему теоретическую основу органической химии.

Большим стимулом развития теории химической связи послужило открытие электронного строения атома. Оно утвердило представление о том, что:

- 1) химическая связь осуществляется валентными электронами;
- 2) имеет электрическую природу;
- 3) образование химической связи чаще всего сопровождается выделением энергии;
- 4) при образовании молекулы атомы стремятся приобрести устойчивый восьмиэлектронный или двухэлектронный уровень благородных газов.

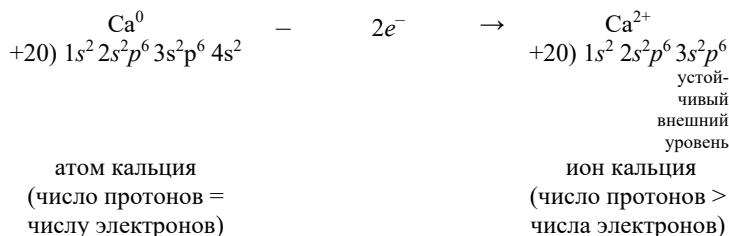
Химическая связь – это связь между атомами в молекулах.

Различают следующие типы химической связи: ионную; ковалентную; металлическую.

4.1. ИОННАЯ СВЯЗЬ

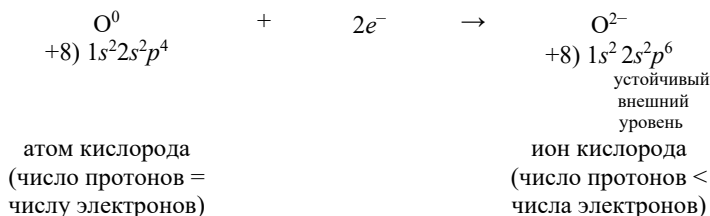
Теорию ионной связи разработал в 1916 г. В. Коссель. Он предположил, что ионная связь образуется в результате полного переноса электронов от одного атома к другому. Такой тип связи возможен только между атомами элементов, которые резко отличаются по свойствам, т. е. между атомами металлов и неметаллов, в основных оксидах (Na_2O , K_2O , CaO , Al_2O_3), основаниях (NaOH , KOH , Ca(OH)_2) и солях (NaCl , KI , CaBr_2 , Na_2S).

Атомы металлов, отдавая электроны с внешнего уровня, превращаются в положительно заряженные ионы (катионы) с устойчивым внешним электронным уровнем. Например:



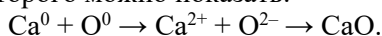
Заряд катиона равен числу отданных атомом электронов.

Атомы неметаллов, принимая электроны, превращаются в отрицательно заряженные ионы (анионы) с устойчивым внешним электронным уровнем. Например:



Заряд аниона равен числу принятых атомом электронов.

Образовавшиеся положительные ионы кальция и отрицательные ионы кислорода взаимно притягиваются и образуют сложное вещество – оксид кальция, схему образования которого можно показать:



Химическая связь, возникающая за счет электростатического притяжения разноименных ионов, называется ионной, или электровалентной.

Ионная связь вследствие электростатического характера взаимодействия является ненасыщенной и не обладает преимущественной направленностью в пространстве. Соединения, которые состоят из ионов, называются *ионными гетерополярными соединениями*.

Ионные соединения образуют элементы I и IIА подгрупп с элементами VI и VIIА подгрупп, атомы которых резко отличаются по электроотрицательности. Ионных соединений сравнительно немного.

Ионные соединения находятся в молекулярном виде только в парообразном состоянии. В твёрдом (кристаллическом) состоянии ионные соединения состоят из закономерно расположенных положительных и отрицательных ионов, образуя ионную кристаллическую решётку. Ионные соединения, являющиеся при обычных условиях твёрдыми, имеют высокие температуры плавления и кипения, их расплавы и растворы проводят электрический ток.

Валентность элементов в соединениях с ионными связями, как правило, характеризуется степенью окисления, которая соответствует величине заряда иона элемента в данном соединении.

Например: $\begin{matrix} +1 & -2 \\ \text{K}_2 & \text{S} \end{matrix}$; $\begin{matrix} +3 & -1 \\ \text{Al} & \text{I}_3 \end{matrix}$; $\begin{matrix} +2 & -2 \\ \text{Ba} & \text{O} \end{matrix}$.

4.2. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ И ЕЕ СВОЙСТВА

Теория ковалентной связи разработана в 1916 г. американским учёным Г. Льюисом. В 1927 г. В. Гейтлер и Ф. Лондон впервые объяснили природу химической ковалентной связи на примере простейшей молекулы водорода. В основе ковалентной связи лежит представление о корпускулярно-волновом дуализме электрона, и оно базируется на результатах нахождения Ψ -функции при

решении уравнения Шредингера для атома водорода. В 1930-х гг. эти идеи были развиты Слейтером и Полингом для многоатомных молекул, которые в дальнейшем составили основу теории (метода) валентных связей (МВС). В работах Хунда, Мелликена, Хюккеля успешно развивается другой подход к объяснению ковалентной связи, получивший название метода молекулярных орбиталей.

Ковалентная связь возникает в молекулах, между атомами неметаллов в простых (H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2) и сложных (HCl , NH_3 , H_2O , H_2SO_4) веществах.

С точки зрения *метода валентных связей* можно выделить следующие положения.

1. Ковалентная связь осуществляется общими электронными парами.

Электронная пара – это два электрона, имеющие одинаковую волновую функцию и отличающиеся значениями спинового квантового числа.

2. Общие электронные пары образуются при сближении и перекрывании орбиталей двух взаимодействующих атомов – это двухцентровая и двухэлектронная связь.

3. Перекрываться могут только орбитали валентных электронных уровней.

4. В образовании ковалентной связи принимают участие не все валентные электроны атома, а только неспаренные, имеющие антипараллельные спины.

5. Образование ковалентной связи обычно сопровождается уменьшением энергии системы взаимодействующих атомов, такая система считается более устойчивой, чем два изолированных атома.

6. Чем больше перекрываются орбитали, тем прочнее связь.

Таким образом, *ковалентная связь* – это химическая связь между атомами, осуществляемая с помощью общих электронных пар.

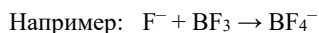
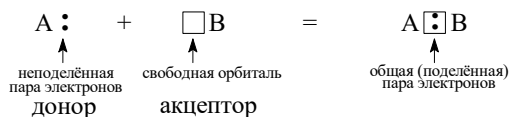
Ковалентная связь может образовываться по двум механизмам: а) обменному; б) донорно-акцепторному.

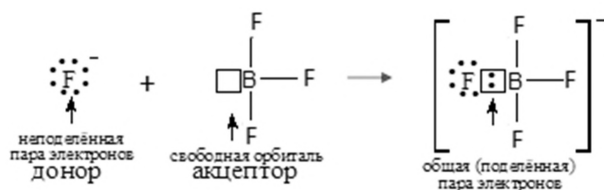
Обменный механизм характеризуется тем, что каждый атом участвует в образовании химической связи.



• — неспаренные электроны : — общая пара электронов

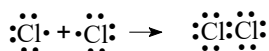
При донорно-акцепторном механизме предполагается, что один атом (донор) предоставляет для образования химической связи пару электронов, а другой (акцептор) – свободную орбиталь.



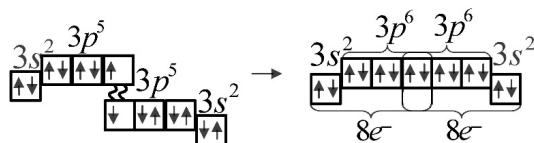


Химическую связь изображают по-разному:

1. Внешние электроны атомов обозначают в виде точек у символа элемента:

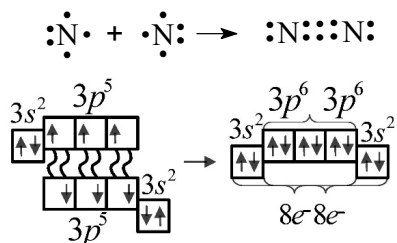


2. С помощью квантовых ячеек:



Если два атома обобществляют две или три электронные пары, то образуется кратная (двойная или тройная) связь.

Например, в молекуле азота (N_2) атомы имеют три общие электронные пары:



Поэтому молекула азота прочнее молекулы хлора. Другим подходом к объяснению ковалентной связи является *метод молекулярных орбиталей*, сущность которого сводится к следующим положениям:

1. В молекуле все электроны являются общими, а сама молекула – это единое целое, совокупность ядер и электронов.

2. Каждому электрону в молекуле принадлежит молекулярная орбиталь.

3. Молекулярная орбиталь принадлежит сразу двум или нескольким ядрам, поэтому является двух- или многоцентровой орбиталью.

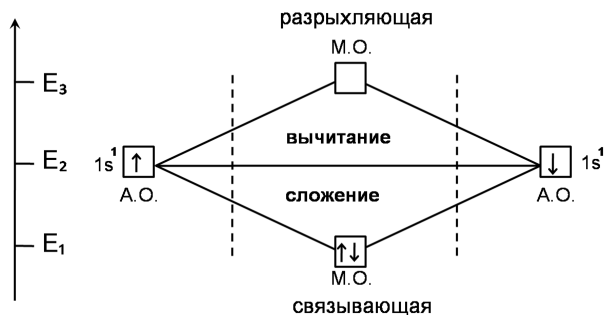
4. Молекулярная орбиталь представляет собой линейную комбинацию (сложение и вычитание) атомных орбиталей.

5. Молекулярная орбиталь (М.О.), энергия которой меньше энергии атомной орбитали (А.О.) изолированного атома, называется *связывающей*.

6. Молекулярная орбиталь, энергия, которой больше энергии атомной орбитали, называется *разрыхляющей* (антисвязывающей).

7. Условием образования химической связи является уменьшение энергии системы атомов при переходе электронов с атомных на молекулярные орбитали.

Например, рассмотрим схему образования молекулы водорода:



Если у соединяющихся атомов спины электронов антипараллельны, то они поступают на связывающую молекулярную орбиталь и возникает химическая связь. $E_2 - E_1 = 436$ кДж/моль – энергия выделяется.

Если спины электронов атомов водорода параллельны, то они, в соответствии с принципом Паули, не могут разместиться на одной молекулярной орбитали, поэтому один из них поступит на связывающую молекулярную орбиталь, а другой – на разрыхляющую, значит, химическая связь не возникает. Образование молекулы водорода возможно, если число электронов на связывающих орбиталях больше числа электронов на разрыхляющих орбиталях.

Фотонная теория химической связи

Фотонная теория химической связи разработана профессором КубГАУ Б. Л. Александровым. Он не согласен с теорией химической связи Льюиса об «обобществлённой электронной паре электронов», в частности с тем, что оба валентных электрона взаимодействующих атомов, имеющих разнонаправленные спины, одновременно вращаются вокруг ядер обоих атомов и таким образом удерживают атомы друг около друга, формируя химическую связь.

Фотонная теория включает следующие научные положения.

1. Природа химической связи обусловлена преимущественно электрическим притяжением электрона одного атома с ядром другого. Расчётами показано, что сила магнитного взаимодействия электронов с ядрами примерно на порядок меньше силы их электрического взаимодействия, поэтому роль магнитных сил в формировании химической связи атомов незначительна.

2. Электроны поочерёдно участвуют в электрическом взаимодействии с ядрами сначала один, а затем другой, что позволяет сблизить ядра на оптимальное расстояние и удерживать атомы друг около друга. Однако химическая связь образуется только при наличии сдвига по фазе в движении валентных электронов взаимодействующих атомов от 0 до 90°. В этом случае формируется результирующая сила притяжения между атомами. При большем сдвиге по фазе вращения электронов формируется результирующая сила отталкивания между атомами.

3. Необходимым условием образования химической связи является синхронное движение валентных электронов и синхронизм фотонных волновых пакетов вокруг электронов. Синхронизм движения электронов заключается в одинаковом периоде обращения их вокруг ядер (за одно и то же время электроны делают полный оборот, независимо от их расстояния от ядра).

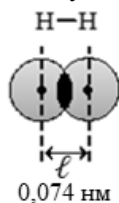
4. Рассмотрев множество вариантов расположения электронных орбит взаимодействующих атомов водорода (синхронное и несинхронное вращение, по и против часовой стрелки, начальный сдвиг по фазе $\varphi = 0, 90^\circ$ и 180° , с различным взаиморасположением орбит, а именно вдоль одной оси, параллельно и перпендикулярно друг другу), сделан вывод, что наибольшая сила взаимодействия атомов водорода в молекуле равна $1,56 \cdot 10^{-8}$ н. Такая сила обеспечивает образование устойчивых молекул водорода и имеет место при синхронном вращении взаимодействующих электронов по орбитам. При этих условиях расстояние между ядрами взаимодействующих атомов водорода соответствует перекрыванию электронных орбит на 0,2–0,3 радиуса атома. Именно при таком перекрывании электронных орбит расстояние между ядрами в молекуле водорода соответствует длине связи Н–Н, равной 0,074 нм.

Свойства ковалентной связи

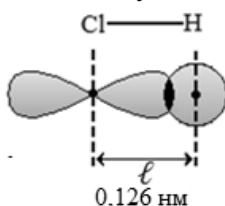
Основными свойствами ковалентной связи являются:

1. *Длина связи* ℓ – это расстояние между ядрами атомов в молекуле, длина связи обозначается ℓ . Например:

В молекуле H_2



В молекуле HCl



2. *Энергия связи* – это количество энергии, выделяющееся при образовании химической связи или затрачиваемое на её разрыв. Энергия связи является мерой прочности связи, и от неё во многом зависит реакционная способность вещества. Выражают энергию связи в кДж/моль. Чем больше энергия связи, тем прочнее связь. Энергия связи зависит от длины связи. Чем меньше длина связи, тем больше энергия связи. Например:

	Длина связи (нм)	Энергия связи (кДж/моль)
H – F	0,092	566,5
H – Cl	0,128	431,7
H – Br	0,142	366,8
H – I	0,162	298,5

Прочность связи уменьшается в ряду: $HF > HCl > HBr > HI$.

3. *Насыщаемость* – это способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Например, атом кислорода образует две связи, а атом углерода — максимально четыре связи.

Насыщаемость связи определяется числом валентных электронов и валентных орбиталей. Например, принимается, что атом кислорода имеет два неспаренных электрона, поэтому образует максимально две связи. Благодаря насыщаемости ковалентных связей молекулы имеют определённый состав.

4. *Полярность связи*. Различают две разновидности ковалентной связи: полярную и неполярную.

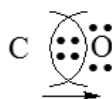
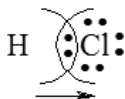
Ковалентная неполярная связь может возникать между атомами с одинаковой электроотрицательностью. Например, в молекулах простых газов H_2 , Cl_2 , N_2 , O_2 , I_2 .



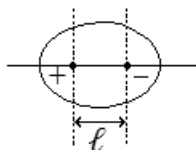
Общие электронные пары не смещены ни к одному из атомов и в равной степени принадлежат обоим атомам, такая связь называется ковалентно-неполярной.

Ковалентная полярная связь образуется между атомами разных элементов с различной относительной электроотрицательностью. Например, в молекулах HCl , HI , NH_3 , H_2S , H_2O , CO_2 и т. д.

В таких молекулах общая электронная пара смещена к более электроотрицательному атому. Например: общая электронная пара в молекуле HCl смещена к более электроотрицательному атому хлора, а в молекуле CO — к атому кислорода.



Смещение связывающего электронного облака называют *поляризацией*. Как следствие односторонней поляризации в молекуле HCl электронная плотность около ядра атома хлора выше, чем около ядра атома водорода. Электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов в молекуле не совпадают, они находятся на некотором расстоянии ℓ , называемом длиной диполя.



ℓ – длина диполя

Количественной мерой полярности связи (как и полярности молекулы) является электрический момент диполя μ , представляющий собой произведение абсолютного значения заряда электрона на длину диполя:

$$\mu = \delta \cdot \ell,$$

где δ – эффективный заряд; ℓ – длина диполя.

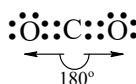
Электрический момент диполя измеряется в дебаях (Д): $1\text{Д} = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Дипольный момент является векторной величиной. Вектор направлен от центра положительного заряда к центру отрицательного заряда. Чем больше разность Э.О. взаимодействующих атомов, тем сильнее смещается электронная плотность к атому более электроотрицательного элемента, тем больше дипольный момент связи и молекулы (в случае двухатомных молекул).

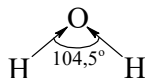
Например:	$\text{H} \rightarrow \text{I}$	$\text{H} \rightarrow \text{Br}$	$\text{H} \rightarrow \text{Cl}$
Э.О.	$2,1 \div 2,5$	$2,1 \div 2,8$	$2,1 \div 3,0$
$\Delta\text{Э.О.}$	0,4	0,7	0,9
$\xrightarrow{\hspace{10em}}$ Полярность связей и молекул увеличивается			

Для многоатомных молекул дипольный момент молекулы равен векторной сумме дипольных моментов всех связей. Он зависит не только от полярности каждой связи, но и от взаимного расположения этих связей.

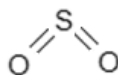
Так, молекула CO_2 имеет линейную структуру, каждая связь $\text{C}=\text{O}$ является полярной ($\mu(\text{CO}) = 9 \cdot 10^{30}$ Кл·м, однако дипольные моменты связей компенсируют друг друга, поэтому молекула неполярна.



Молекула H_2O имеет угловую структуру. $\mu(\text{H}-\text{O}) = 5,26 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Взаимная компенсация дипольных моментов отдельных связей не происходит, дипольный момент молекулы H_2O $\mu(\text{H}_2\text{O}) > 0$, молекула полярная.



По величине и направлению дипольных моментов связей можно судить о геометрическом строении молекулы. Например, $\mu(\text{SO}_2) = 5,36 \cdot 10^{30}$ Кл·м. Молекула SO_2 , как и молекула воды, имеет угловое строение и является полярной.



Полярную связь можно рассматривать как промежуточную между ионной и ковалентной неполярной. Полярная связь характеризуется частичным смещением общей электронной плотности к более электроотрицательному атому или частичной поляризацией.

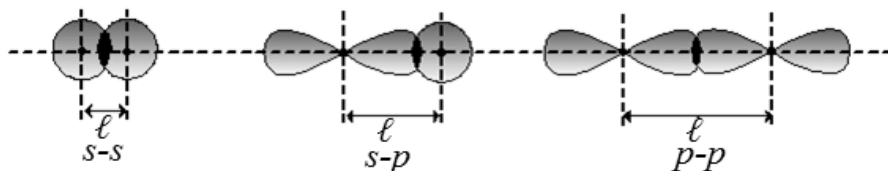
Ионную связь можно рассматривать как ковалентную полярную связь с полной односторонней поляризацией, при которой общая электронная плотность практически полностью переходит к атому с более высокой отрицательностью.



Поляризуемость связи – способность ковалентной связи изменять свою полярность под действием внешнего электрического поля. Роль внешнего электрического поля могут выполнять другие молекулы или заряженные ионы. При такой поляризации, как правило, полярность связи увеличивается.

Направленность ковалентной связи обуславливает пространственную структуру молекулы, т. е. ее геометрию. Считается, что ковалентная связь возникает в направлении максимального перекрытия электронных облаков (орбиталей), при котором выполняется главное условие образования связи – уменьшение энергии системы взаимодействующих атомов. В зависимости от направления перекрытия облаков различают (сигма) σ - и (пи) π -связи.

σ -связь возникает при перекрытии электронных облаков вдоль оси, соединяющей ядра взаимодействующих атомов. Она образуется при перекрытии s - s , s - p , p - p облаков.



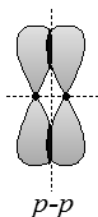
Все одинарные связи являются σ -связями. Наибольшее перекрытие электронных облаков достигается при s - s сигма-связи, такая связь является самой прочной, так как длина связи самая малая.

$$\ell_{s-s} < \ell_{s-p} < \ell_{p-p}$$

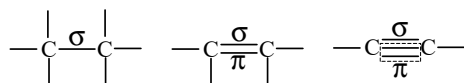
длина связи увеличивается

→
 прочность связи уменьшается

π -связь возникает при перекрытии электронных облаков по обе стороны от оси, соединяющей ядра атомов. Она образуется при перекрытии p - p , p - d -облаков.



Если между атомами образуются кратные связи, то одна из них σ -связь, остальные π -связи. π -связи менее прочные, чем σ -связи. Например:



Гибридизация электронных орбиталей

Гибридизация электронных орбиталей – это процесс изменения электронных плотностей близких по энергии орбиталей, который приводит к их полной равноценности по энергии и форме.

Условием образования гибридных орбиталей является наличие неспаренных электронов разных подуровней одного и того же валентного уровня.



При гибридизации происходит изменение формы и энергии атомных орбиталей и вместо неравноценных, например s - и p -орбиталей, образуются равноценные гибридные орбитали, которые имеют одинаковую энергию и форму.

Гибридные орбитали ассиметричны и сильно вытянуты по одну сторону от ядра. Степень перекрывания более вытянутых частей гибридных орбиталей, как правило, максимальная, поэтому химическая связь, образуемая электронами гибридных орбиталей более прочная. Подвергаться гибридизации могут орбитали, которые имеют близкие энергии. У атомов с малыми значениями заряда ядра для гибридизации пригодны только s - и p -орбитали. Это наиболее характерно для элементов второго периода. В группах с увеличением радиуса атомов способность образовывать ковалентные связи ослабевает, усиливается различие в энергиях s - и p -электронов и уменьшается возможность их гибридизации. Гибридные орбитали образуют только σ -связи.

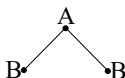
Пространственное строение молекулы

Пространственное (геометрическое) строение молекулы определяется направленностью и видом гибридизации валентных орбиталей центрального атома и числом неподеленных электронных пар, содержащихся в его валентном электронном слое.

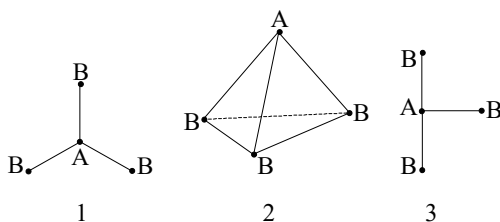
Гибридные облака располагаются в атоме так, чтобы взаимодействие между электронами было минимальным. Так при sp -гибридизации молекула AB_2 может иметь линейную структуру:



угловую:

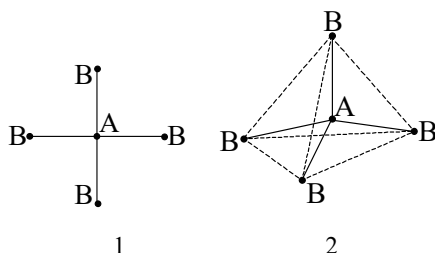


При sp^2 -гибридизации молекула AB_3 может быть построена в виде правильного треугольника, тригональной пирамиды или в Т-образной форме.



Возможные типы геометрического строения молекулы AB_3 : 1 – правильный треугольник; 2 – тригональная пирамида; 3 – Т-образная форма.

При sp^3 -гибридизации молекула AB_4 может иметь квадратную (1) или тетраэдрическую (2) форму молекулы.

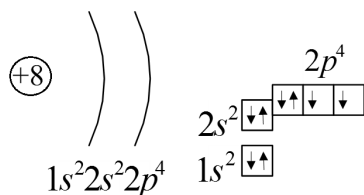


Понятие о валентности

Понятие о валентности элементов появилось ещё в 50-х годах XVIII столетия. Оно легло в основу теории строения химических соединений.

Валентность – это способность атома элемента образовывать различное число химических связей с другими атомами. Электроны, принимающие участие в образовании химических связей, называются *валентными*. У элементов главных подгрупп это электроны внешнего уровня. У элементов побочных подгрупп: у d -элементов они находятся на внешнем s -подуровне и на подстилающем d -подуровне, у f -элементов на третьем сверху f -подуровне. *Величина валентности элемента определяется числом химических связей, которые атом данного элемента образует с другими атомами.*

Валентность атома определяется числом его неспаренных электронов, способных участвовать в образовании химических связей, поэтому валентность выражается небольшими целыми всегда положительными числами и обозначается римской цифрой. Рассмотрим электронную конфигурацию атома кислорода. Имея на внешнем уровне (p -подуровне) два неспаренных электрона, атом кислорода двухвалентен.

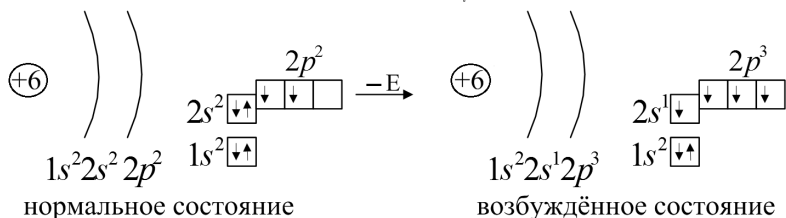


Число неспаренных электронов в атомах многих элементов при образовании химических связей может увеличиваться в результате перехода атомов из основного состояния в возбужденное.

Возбужденное состояние атома – это состояние с более высокой энергией, чем основное. Процесс перехода атома из основного состояния в возбужденное называется возбуждением атома. Возбуждение атома при образовании химических связей представляет собой разъединение спаренных электронов и переход одного из них с данного подуровня на свободную орбиталь другого подуровня. Как правило, этот переход происходит в пределах одного энергетического уровня.

Рассмотрим, например, процесс возбуждения атома углерода.

В основном состоянии атом углерода на p -подуровне имеет два неспаренных электрона и два спаренных в состоянии $2s$. При возбуждении атома происходит распаривание s -электронов и переход одного электрона на свободную p -орбиталь, число неспаренных электронов при этом увеличивается.



В основном состоянии атом углерода проявляет валентность, равную двум, в возбуждённом состоянии – четырёх.

Таким образом, переход электрона в возбужденное состояние обуславливает увеличение валентности элемента и является причиной существования *переменной валентности*.

Процесс распаривания электронов требует затраты энергии (ΔE). Однако энергия, затраченная на распаривание электронов в пределах одного энергетического уровня, как правило, полностью компенсируется энергией, выделенной при образовании дополнительных связей.

Если элемент образует ковалентные связи и по обменному, и по донорно-акцепторному механизму, то его валентность больше числа неспаренных электронов и определяется общим числом орбиталей на внешнем электронном уровне. К ним относятся:

- а) орбитали с неспаренными электронами;
- б) орбитали с неподеленными электронными парами;
- в) свободные орбитали.

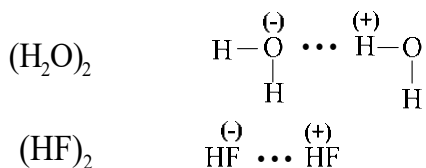
Так, валентность азота IV является максимальной. Внешний электронный слой атома состоит из четырех орбиталей.

Например, в молекуле азотной кислоты три ковалентные связи N–O образуются неспаренными электронами атома азота, а одна связь N→O образована неподеленной парой электронов атома азота по донорно-акцепторному механизму.

4.3. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Образование водородной связи обусловлено спецификой водорода как элемента, состоящего из протона и электрона. В соединениях с весьма электроотрицательными элементами (F, O, N, реже S, Cl) атом водорода приобретает положительный заряд, такой водород обладает очень малым размером, отсутствием электронов и может проникать в электронное облако электроотрицательного атома соседней молекулы, что приводит к образованию водородной связи. Водородная связь может быть межмолекулярной в неорганических соединениях и внутримолекулярной в органических. *Водородная связь* – это дополнительная связь, которая образуется между атомом водорода одной молекулы и сильно электроотрицательным атомом (F, O, N, S, Cl) другой молекулы. По современным представлениям, считается, что водородная связь обусловлена донорно-акцепторным механизмом. Водородная связь приводит к ассоциации молекул неорганических веществ и проявляется как в жидком, так и в твёрдом состояниях. Обозначают водородную связь тремя точками:

Например:



... – Водородная связь

Энергия водородной связи составляет 8–40 кДж/ моль. Чем больше электроотрицательность элемента, с которым образует связь водород, тем больше энергия водородной связи. Водородная связь имеет направленность и насыщенность. Длина её больше, чем у обычной ковалентной связи.

Наличие водородной связи оказывает влияние на свойства соответствующих веществ, увеличивая их температуру кипения, плотность, изменяя способность вещества к диссоциации и др. Она определяет структуру белков, нуклеиновых кислот, играет важную роль в химии жизненных процессов.

Металлическая связь проявляется в простых веществах – металлах. В соответствии с квантовой теорией принято, что у атомов металлов валентных электронов меньше, чем свободных орбиталей; кроме того, они обладают

большим радиусом и низкой энергией ионизации. При сближении атомов в результате образования кристаллической решётки валентные орбитали перекрываются, электроны свободно перемещаются из одной орбитали в другую, становятся общими и осуществляют связь между всеми атомами кристалла. Таким образом, положительные ионы металла окружены и связаны общим электронным облаком «электронного газа». *Связь между положительными ионами металлов и обобществлёнными валентными электронами в кристалле называется металлической связью.* Она характерна для металлов в твёрдом и жидком состояниях. Металлическая связь ненасыщенна, нелокализована и не имеет определённого направления в пространстве, однако прочность металлов наивысшая, больше чем при водородной направленной связи.

Типы кристаллических решёток

В зависимости от вида частиц, находящихся в узлах кристаллической решётки, и от характера связи между ними различают четыре типа кристаллических решёток: ионные, атомные, молекулярные и металлические.

Ионная кристаллическая решётка – в узлах находятся, чередуясь, положительно и отрицательно заряженные ионы, между которыми действуют электростатические силы притяжения. Ионную решётку имеют кристаллы большинства солей, некоторых оксидов и гидроксидов.

Атомная кристаллическая решётка – в узлах находятся атомы, которые связаны между собой ковалентными связями. Например, алмаз, графит, кремний, германий, а также кристаллы сложных веществ, таких как кварц, карбид кремния, нитрид алюминия и др.

Молекулярная кристаллическая решётка – в узлах находятся молекулы (неполярные, полярные), которые связаны между собой слабыми межмолекулярными силами. Молекулярную кристаллическую решётку образуют молекулы галогенов, благородные газы, H_2O , CO_2 , NH_3 и большинство органических соединений.

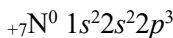
Металлическая кристаллическая решётка – в узлах находятся катионы металла, между которыми свободно движутся общие для этих ионов электроны, осуществляя связь между ними.

4.4. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ВЫПОЛНЕНИЮ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ И ПРАКТИЧЕСКОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ»

Пример 1. Составьте схему образования ионной связи нитрида калия.

Решение. Составим схему строения атомов калия и азота, определим валентные электроны:





Составим схемы образования ионов калия и азота.

$${}_{+19}\text{K}^0 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 4s^1 - e^- \rightarrow {}_{+19}\text{K}^+ 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6$$

атом калия
ион калия

$$\begin{array}{ccc} {}_{+7}\text{N}^0 1s^2 2s^2 p^3 & + 3e^- \rightarrow & {}_{+7}\text{N}^{-3} 1s^2 2s^2 p^6 \\ \text{атом азота} & & \text{ион азота} \end{array}$$
$$3\text{K}^+ + \text{N}^{3-} = \overset{+1}{\text{K}}_3 \overset{-3}{\text{N}}$$
$$\begin{array}{c} \text{K} \\ \cdot \\ \text{K}^{\bullet} + \cdot\ddot{\text{N}}: \\ \cdot \\ \text{K} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{K}_2 \\ \cdot \\ \text{K}:\ddot{\text{N}}: \\ \cdot \\ \text{K} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{K}^{+} \\ \left[\ddot{\text{N}}: \right]^{3-} \\ \text{K}^{+} \end{array}$$

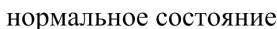
Атомы Ионы

Пример 2. Составьте схему образования ковалентной связи в молекуле CO_2 .

Электронная формула атома углерода:

$_{+6}\text{C}$ $1s^2 2s^2 p^2$ валентные электроны.

Электронно-графическая формула атома углерода:



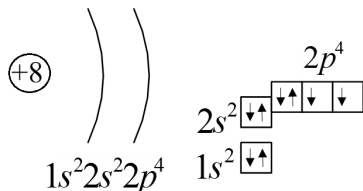
возбуждённое состояние

87

Электронная формула атома кислорода:

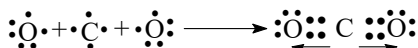
${}_{+8}\text{O } 1s^2 2s^2 2p^4$ валентные электроны.

Электронно-графическая формула атома кислорода:



В нормальном состоянии у атома кислорода два неспаренных электрона, следовательно, кислород двухвалентен, но, в отличие от атомов углерода, атомы кислорода на втором уровне не имеют свободных орбиталей, и распариваться электроны не могут, поэтому атомы кислорода образуют только две связи.

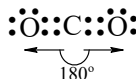
Составим электронную и структурную формулы образовавшейся молекулы CO_2 :



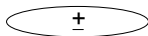
Структурная формула молекулы CO_2 :



Связь между атомами углерода и кислорода ($\text{C} = \text{O}$) ковалентная полярная, общие электронные пары смещены в сторону более электроотрицательного атома кислорода:



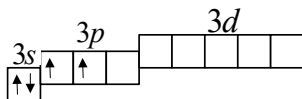
Молекула имеет симметричное строение, центры положительных и отрицательных зарядов совпадают, поэтому молекула неполярная:



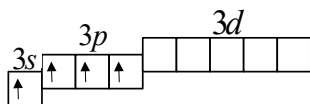
неполярная молекула

Пример 3. Объясните механизм образования молекулы SF_4 и иона SiF_6^{2-} .

Решение. Электронная конфигурация атома кремния $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Электронное строение его валентных орбиталей в невозбужденном состоянии может быть представлено следующей графической схемой:

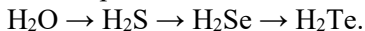


При возбуждении атом кремния переходит в состояние $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$, а электронное строение его валентных орбиталей соответствует схеме:



Четыре неспаренных электрона возбужденного атома кремния могут участвовать в образовании четырех ковалентных связей по обменному механизму с атомами фтора ($1s^2 2s^2 2p^5$), имеющими по одному неспаренному электрону, с образованием молекулы SiF_4 . Для образования иона SiF_6^{2-} к молекуле SiF_4 должны присоединиться два иона F^- ($1s^2 2s^2 2p^6$), все валентные электроны которых спарены. Связь осуществляется по донорно-акцепторному механизму за счет пары электронов каждого из фторид-ионов и двух вакантных $3d$ -орбиталей атома кремния.

Пример 4. Как изменяется прочность связи $\text{H}-\text{Э}$ в ряду:



Решение. В указанном ряду размеры валентных электронных облаков элементов (O, S, Se, Te) возрастают, что приводит к уменьшению степени их перекрывания с электронным облаком атома водорода и к возрастающему удалению области перекрывания от ядра атома соответствующего элемента. Это вызывает ослабление притяжения ядер взаимодействующих атомов к области перекрывания электронных облаков, т. е. ослабление связи. К этому же результату приводит возрастающее экранирование ядер рассматриваемых элементов в ряду $\text{O} - \text{S} - \text{Se} - \text{Te}$ вследствие увеличения числа промежуточных электронных слоев. Таким образом, при переходе от кислорода к теллуру прочность связи $\text{H}-\text{Э}$ уменьшается.

Пример 5. Длина диполя молекулы HCl равна $0,22 \cdot 10^{-8}$ см. Вычислить дипольный момент молекулы.

Решение. $q = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл, $l = 2,2 \cdot 10^{-11}$ м.

$$\mu = q \cdot l = 1,60 \cdot 10^{-19} \cdot 2,2 \cdot 10^{-11} = 3,52 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м} = \frac{3,52 \cdot 10^{-30}}{3,33 \cdot 10^{-30}} \text{ D} = 1,06 \text{ D}.$$

Пример 6. Дипольный момент молекулы аммиака равен 1,48 D. Вычислить длину диполя. Можно ли предположить, что молекула имеет форму правильного треугольника?

$$\begin{aligned} \text{Решение. } \mu &= 1,48 \text{ D} = 1,48 \cdot 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м} = 4,93 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}, \\ q &= 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}. \end{aligned}$$

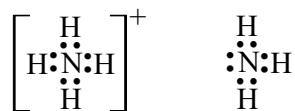
Отсюда

$$l = \frac{\mu}{q} = \frac{4,93 \cdot 10^{-30}}{1,60 \cdot 10^{-19}} = 3,08 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 0,0308 \text{ нм}.$$

Молекула NH_3 не может иметь форму правильного треугольника, так как в этом случае ее дипольный момент был бы равен нулю. В действительности она построена в форме тригональной пирамиды, в вершине которой расположен атом азота, а в вершинах основания находятся атомы водорода.

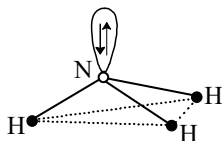
Пример 7. Каким типом гибридизации АО азота описывается образование иона NH_4^+ и молекулы NH_3 ? Какова пространственная структура этих частиц?

Решение. Как в ионе аммония, так и в молекуле аммиака валентный электронный слой атома азота содержит четыре электронные пары:



Поэтому в обоих случаях электронные облака атома азота будут максимально удалены друг от друга при sp^3 -гибридизации, когда их оси направлены к вершинам тетраэдра. При этом в ионе NH_4^+ все вершины тетраэдра заняты атомами водорода, так что этот ион имеет тетраэдрическую конфигурацию с атомом азота в центре тетраэдра.

При образовании молекулы аммиака атомы водорода занимают только три вершины тетраэдра, а к четвертой вершине направлено электронное облако не-поделенной электронной пары атома азота. Это можно представить следующей схемой:



Образовавшаяся фигура – тригональная пирамида с атомом азота в ее вершине и атомами водорода в вершинах основания.

4.5. ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ «ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ» ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. На каких уровнях и подуровнях располагаются валентные электроны у различных атомов?
2. Что такое длина связи? От чего зависит длина связи?
3. Почему при образовании связи выделяется энергия? Как зависит прочность связи от длины и энергии связи?
4. Чем различаются нормальное и возбуждённое состояние атома, возбуждённое и валентное?
5. Сформулируйте два условия, которым должны удовлетворять орбитали, для того чтобы можно было рассматривать их гибридизацию.
6. Объясните, от чего зависит межъядерное расстояние? Почему при сближении атомов их ядра не сливаются?
7. Почему использование гибридных орбиталей предпочтительнее, чем обычных орбиталей при образовании химической связи?
8. Напишите электронные конфигурации основных и возбуждённых состояний атомов B, Si, P.
9. Объясните донорно-акцепторный механизм ковалентной связи на примере образования ионов фосфония $[\text{PH}_4]^+$ и гидроксония $[\text{H}_3\text{O}]^+$.

10. Определите взаимосвязь между такими параметрами, как направленность связи и гибридизация орбиталей, энергия и полярность связи, энергия связи и гибридизация орбитали.
11. За счет какой химической связи образуются молекулы CO, CO₂, HBr, Br₂? Ответ мотивируйте.
12. Почему некоторые молекулы, имеющие полярные связи, в целом являются неполярными?
13. Объясните причины и приведите примеры сходства и отличия ионной связи от ковалентной при рассмотрении K₂S, H₂S, S₂.
14. Какой тип связи характерен для следующих соединений: NaI, SO₂, KF, CO₂? Составьте схемы образования химической связи в соединениях с ковалентной связью.
15. Почему при растворении HCl в воде образуются ионы, хотя связь в молекуле не ионная?
16. Почему молекула Cl₂ неполярна, а ICl полярна?
17. В чём отличия ковалентной, ионной и металлической связей? Почему металлическая связь выделена в особый вид?
18. Почему в металлах химическая связь делокализована?
19. В металлах возможно образование «электронного газа», а в неметаллах – нет. Почему?
20. В чём сходство и отличие водородной связи от других связей? Ответ мотивируйте на примерах: NH₃ и (NH₃)₂, HF и (HF)₂, H₂O и [H₃O]_n⁺.
21. Можно ли считать, что водородная связь образуется по донорно-акцепторному механизму? Ответ мотивируйте.
22. Назовите вещества, способные к образованию водородной связи.
23. Составьте валентную схему молекулы хлороформа (CHCl₃) и укажите: а) какая связь наиболее полярна; б) в каком направлении смещено электронное облако этой связи.
24. Как изменяется прочность связи в ряду: HF – HCl – HBr – HI? Укажите причины этих изменений.
25. Опишите с позиций метода валентных связей электронное строение молекулы BF₃ или иона BF₄⁻.
26. Сравните способы образования ковалентных связей в молекулах CH₄, NH₃ и в ионе NH₄⁺. Могут ли существовать ионы CH₅⁺ и NH₅²⁺?
27. Объясните с позиций метода валентных связей способность оксидов NO₂, CO₂ образовывать димерные молекулы.
28. Вычислите разность относительных электроотрицательностей атомов для связей: H–O; H–As; O–As. Какая из связей более полярна? К какому классу гидроксидов относится As(OH)₃?
29. Объясните, почему при обычных условиях ионные соединения существуют в виде ионных кристаллов, а не в виде отдельных молекул?
30. Объясните, почему при переходе CsF к CsI *t*_{пл.} кристаллов уменьшается?
31. Составьте схему образования ионной связи между атомами магния и иода, лития и азота, калия и серы.

32. Составьте схемы образования химических связей для молекул Br_2 , AsH_3 , Cl_2O , NO_2 , S_2 . Укажите тип связи и валентность каждого элемента.
33. Выпишите из предложенного ряда веществ ионные соединения: C_2H_4 , CaS , O_2 ; Mg , Na_2S , BaCl_2 . Составьте схемы образования ионной связи.

4.6. ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА ПО ТЕМЕ «ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ»

Задание 1. а) Определите типы химических связей в молекулах следующих соединений: S_2 ; SiH_4 ; C_2H_4 ; BaO ; N_2 ;

б) в соединениях с ионной связью изобразите процессы образования ионов из атомов и схему образования ионного вещества;

в) в соединениях с ковалентной связью составьте электронные схемы образования молекул;

г) покажите, какие орбитали атомов принимают участие в образовании связи;

д) определите полярные и неполярные связи, σ - и π -связи, тип гибридизации гибридных связей;

е) определите валентность и степень окисления элементов.

Задание 2. Покажите механизм образования:

а) иона гидроксония $(\text{H}_3\text{O})^+$ из иона H^+ и молекулы H_2O , укажите валентность и степень окисления атома кислорода. Изобразите схему перекрывания атомных орбиталей в ионе гидроксония;

б) иона $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ из молекул $\text{Be}(\text{OH})_2$ и гидроксид-ионов (OH^-) , укажите валентность и степень окисления атомов в тетрагидроксобоериллате $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Задание 3. Даны электронные конфигурации валентных электронов двух химических элементов: $\dots 4s^2 4p^4$ и $1s^1$.

а) Определите элементы, которым соответствуют данные электронные конфигурации валентных электронов;

б) напишите формулу молекулы, образованной атомами этих элементов;

в) определите тип химической связи в этой молекуле, составьте её электронную формулу и изобразите схему перекрывания атомных орбиталей;

г) укажите тип молекулы.

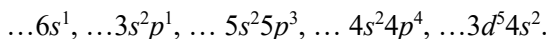
Задание 4. Составьте электронные формулы атомов: фтора, азота, брома, железа, никеля, кальция.

а) Валентные электроны распределите по орбиталям;

б) определите возможные валентности и степени окисления этих элементов;

в) объясните, почему высшая степень окисления атомов фтора, азота, железа и никеля не соответствует номеру группы?

Задание 5. Даны электронные конфигурации валентных электронов химических элементов:



а) Определите элементы, которым соответствуют данные электронные конфигурации валентных электронов;

б) составьте электронные формулы атомов, распределите электроны по орбиталям, определите возможные валентности и степени окисления;

в) составьте формулы оксидов и гидроксидов, назовите их, укажите типы связей между атомами в молекулах;

г) расположите высшие гидроксиды в порядке увеличения кислотных свойств.

Задание 6. Определите изменение полярности связи в рядах молекул:

а) PH_3 ; H_2S ; HCl ;

б) H_2O ; H_2S ; H_2Se ;

в) HF ; HCl ; HBr ; HI .

Задание 7. Расположите представленные молекулы: Cl_2 ; H_2S ; HBr ; CO ; NH_3 ; BeH_2 в порядке убывания полярности связи. Укажите, в молекуле какого соединения имеет место *sp*-гибридизация. Составьте электронную формулу этой молекулы, изобразите перекрывание атомных орбиталей в молекуле, укажите тип молекулы.

Глава V

КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ИХ СВОЙСТВА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Химические вещества делятся на две группы: простые и сложные.

Простые – это вещества, молекулы которых состоят из одинаковых атомов.

Сложные – вещества, молекулы которых состоят из разных атомов.

Сложные вещества делятся на четыре важнейших класса: *оксиды металлов и неметаллов, основания* (гидроксиды металлов), *кислоты и соли*.

Классификация химических веществ представлена на следующей схеме:



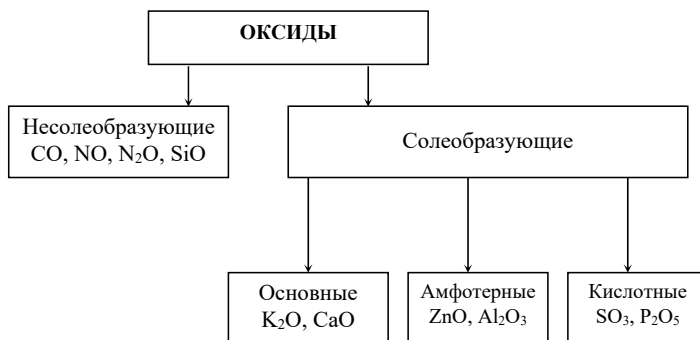
Рассмотрим подробнее отдельные классы неорганических соединений.

5.1. ОКСИДЫ

Оксидами называются соединения, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород.

Оксиды делятся на несолеобразующие и солеобразующие.

Классификация оксидов показана на следующей схеме:



Несолеобразующие – это оксиды, которые не взаимодействуют ни с кислотами, ни с основаниями и не образуют солей.

Несолеобразующие оксиды образуют атомы неметаллов. Это оксиды азота (I) и (II) – N_2O , NO ; углерода (II) – CO ; кремния (II) – SiO и др.

Солеобразующие – это оксиды, которые взаимодействуют с кислотами или со щелочами с образованием солей и воды.

Солеобразующие оксиды делятся на *основные, кислотные и амфотерные*.

Основные оксиды – это оксиды типичных металлов, им соответствуют гидроксиды, обладающие свойствами оснований.

Например:

основные оксиды		основания
оксид натрия	Na ₂ O	NaOH гидроксид натрия
оксид калия	K ₂ O	KOH гидроксид калия
оксид кальция	CaO	Ca(OH) ₂ гидроксид кальция
оксид бария	BaO	Ba(OH) ₂ гидроксид бария
оксид железа (II)	FeO	Fe(OH) ₂ гидроксид железа (II)
оксид железа (III)	Fe ₂ O ₃	Fe(OH) ₃ гидроксид железа (III)
оксид хрома (II)	CrO	Cr(OH) ₂ гидроксид хрома (II)

Кислотные оксиды – это оксиды неметаллов или оксиды переходных металлов с высокими степенями окисления (+5, +6, +7, +8), которым соответствуют гидроксиды – кислоты.

Например:

кислотные оксиды		кислоты
оксид серы (IV)	SO ₂	H ₂ SO ₃ сернистая
оксид серы (VI)	SO ₃	H ₂ SO ₄ серная
оксид азота (III)	N ₂ O ₃	HNO ₂ азотистая
оксид азота (V)	N ₂ O ₅	HNO ₃ азотная
оксид фосфора (V)	P ₂ O ₅	H ₃ PO ₄ ортофосфорная
оксид углерода (IV)	CO ₂	H ₂ CO ₃ угольная
оксид кремния (IV)	SiO ₂	H ₂ SiO ₃ кремниевая
оксид хрома (VI)	CrO ₃	H ₂ CrO ₄ хромовая
оксид марганца (VII)	Mn ₂ O ₇	HMnO ₄ марганцевая

Амфотерные оксиды – это оксиды, которым соответствуют гидроксиды, проявляющие свойства как оснований, так и кислот.

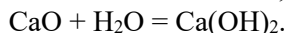
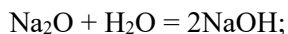
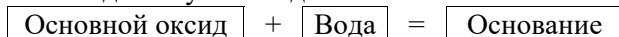
Амфотерные оксиды образуют только металлы со степенью окисления +3 и +4, а также оксиды BeO, ZnO, SnO, PbO.

Например:

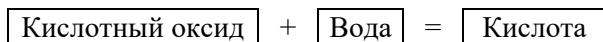
амфотерный оксид	основание	кислота
ZnO	Zn(OH) ₂	H ₂ ZnO ₂
Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃	H ₃ AlO ₃
Cr ₂ O ₃	Cr(OH) ₃	H ₃ CrO ₃
Mn ₂ O ₃	Mn(OH) ₃	H ₃ MnO ₃
MnO ₂	Mn(OH) ₄	H ₄ MnO ₄ (орто)
		H ₂ MnO ₃ (мета)

Химические свойства оксидов

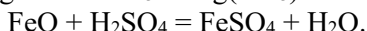
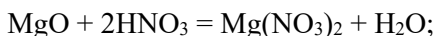
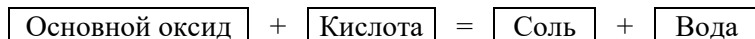
1. Оксиды взаимодействуют с водой:



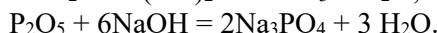
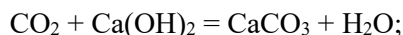
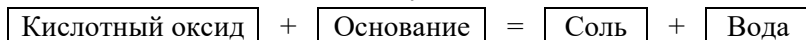
С водой взаимодействуют только оксиды щелочных и щелочноземельных металлов (исключение SiO_2).



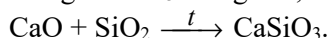
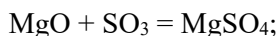
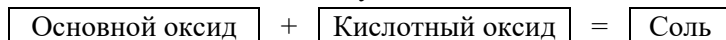
2. Основные оксиды взаимодействуют с кислотами:



3. Кислотные оксиды взаимодействуют с основаниями:

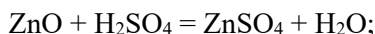
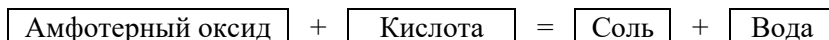


4. Основные оксиды взаимодействуют с кислотными оксидами:

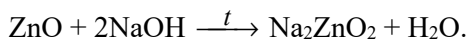
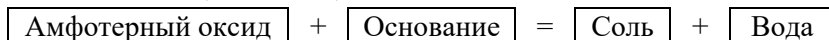


5. Амфотерные оксиды взаимодействуют:

а) с кислотами:



б) с основаниями (щелочами):

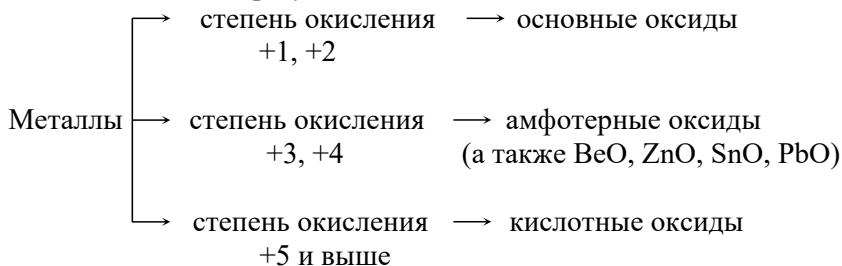


В растворе образуется комплексная соль



Таким образом, можно сделать вывод:

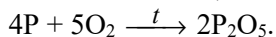
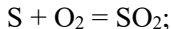
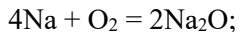
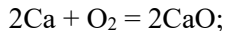
Неметаллы образуют кислотные оксиды.



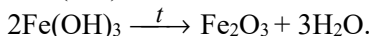
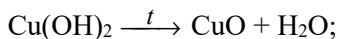
Получение оксидов

Оксиды получают:

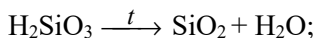
1. Непосредственным окислением металлов и неметаллов:



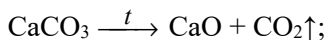
2. Разложением оснований:



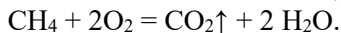
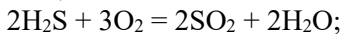
3. Разложением кислот:



4. Разложением солей:



5. Окислением сложных веществ:



5.2. ОСНОВАНИЯ (ГИДРОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ)

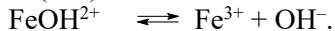
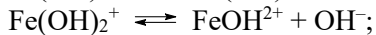
Основания – это сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов металла и гидроксогрупп.

По числу гидроксогрупп основания делятся на:

1. Однокислотные: NaOH , KOH , ZiOH , AgOH ,
диссоциируют в одну ступень: $\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$.

2. Двухкислотные: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$,
диссоциируют в две ступени: $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaOH}^+ + \text{OH}^-$;
 $\text{CaOH}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$.

3. Трёхкислотные: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, диссоциируют в три ступени:



По растворимости в воде различают:

а) *растворимые (щёлочи)*: LiOH , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – сильные электролиты;

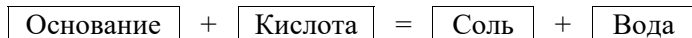
б) *нерастворимые*: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – слабые электролиты.

Химические свойства оснований

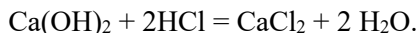
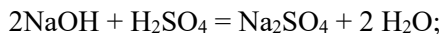
Общие химические свойства оснований обусловлены присутствием в молекулах гидроксогрупп OH^- .

Основания взаимодействуют:

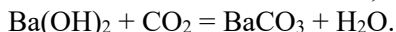
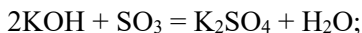
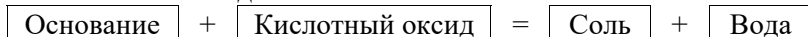
а) с кислотами:



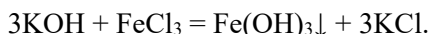
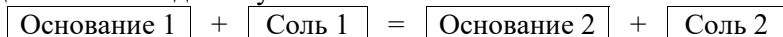
Реакция между кислотами и основаниями называется *реакцией нейтрализации*.



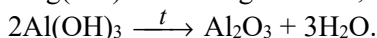
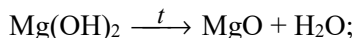
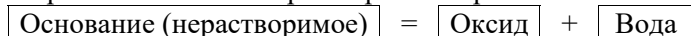
б) с кислотными оксидами:



в) щёлочи взаимодействуют с солями:

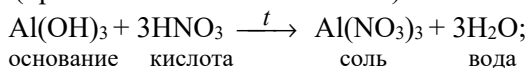


г) нерастворимые основания при нагревании разлагаются:

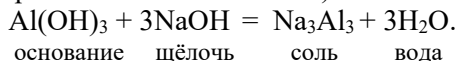


Амфотерные гидроксиды проявляют свойства оснований и свойства кислот. Амфотерные гидроксиды взаимодействуют:

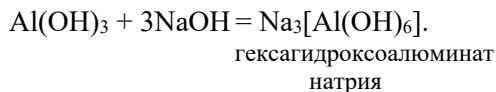
а) с кислотами (проявляя свойства оснований):



б) со щелочами (проявляя свойства кислот):

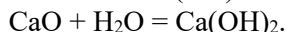
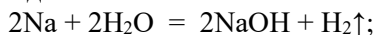


В растворе образуется комплексная соль:

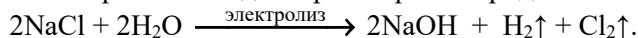


Получение оснований

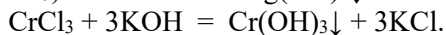
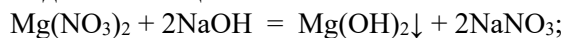
1. Щёлочи получают взаимодействием щелочных и щелочноземельных металлов или их оксидов с водой:



В технике – электролизом водных растворов хлоридов:



2. Нерастворимые основания получают из растворимых солей соответствующих металлов действием щелочей:



5.3. КИСЛОТЫ, ИХ СВОЙСТВА

Кислоты – это сложные соединения, молекулы которых состоят из катионов водорода и анионов кислотного остатка.

Классификация кислот

По химическому составу кислоты делятся на:

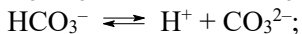
- а) бескислородные: HCl – хлороводородная (соляная);
 HBr – бромоводородная;
 HI – иодоводородная;
 HF – фтороводородная (плавиковая);
 H_2S – сероводородная;
- б) кислородсодержащие: H_2SO_3 – сернистая;
 H_2SO_4 – серная;
 H_2CO_3 – угольная;
 H_2SiO_3 – кремниевая;
 HNO_2 – азотистая;
 HNO_3 – азотная;
 H_3PO_4 – ортофосфорная;
 H_2CrO_4 – хромовая.

По основности кислоты делятся на:

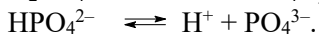
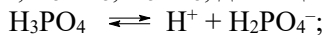
- а) одноосновные: HCl , HNO_2 , HNO_3 , HClO_4 , диссоциирующие в одну ступень:



- б) двухосновные: H_2CO_3 , H_2SO_4 , H_2SO_3 , диссоциирующие в две ступени:



- в) трёхосновные: H_3PO_4 , H_3BO_3 , H_3PO_3 , диссоциирующие в три ступени:



По степени диссоциации (силе) кислоты делятся:

- а) сильные $\alpha_d > 30\%$, HCl , HNO_3 , H_2SO_4 ;
б) слабые $\alpha_d < 3\%$, H_2CO_3 , H_2SiO_3 , H_2S ;
в) средние $30\% > \alpha_d > 3\%$, H_2SO_3 , H_3PO_4 .

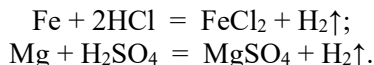
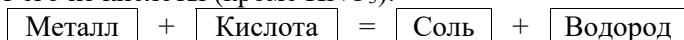
Химические свойства кислот

Химические свойства кислот обусловлены присутствием ионов водорода H^+ в молекулах кислот.

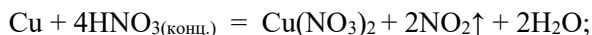
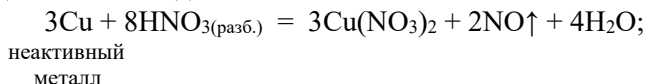
Кислоты взаимодействуют:

- а) с металлами:

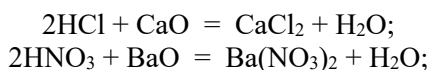
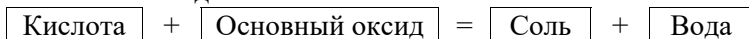
металл, стоящий в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода, вытесняет его из кислоты (кроме HNO_3):



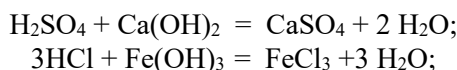
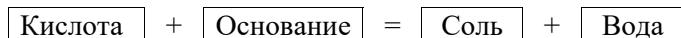
HNO_3 – кислота-окислитель, окисляет металлы как активные, так и неактивные с выделением оксидов азота:



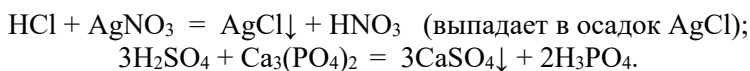
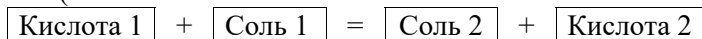
б) с основными оксидами:



в) с основаниями:

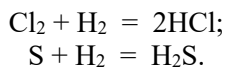


г) с солями (сильные кислоты вытесняют более слабые из их солей):



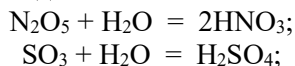
Получение кислот

1. Бескислородные кислоты получают непосредственным синтезом неметаллов с водородом:

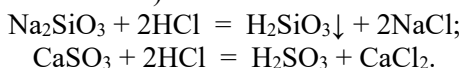


2. Кислородсодержащие кислоты получают взаимодействием:

а) кислотных оксидов с водой:



б) по реакции обмена между солями и другими кислотами (действием на соль более сильной кислотой):

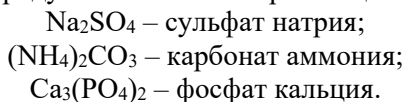


5.4. СОЛИ

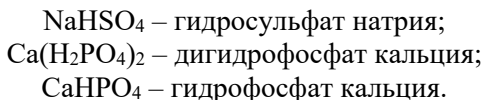
Соли – это сложные вещества, молекулы которых состоят из катионов металла, соединённых с анионами кислотного остатка.

По химическому составу класс солей делится на:

1. *Средние соли* – продукты полной нейтрализации кислоты и основания:

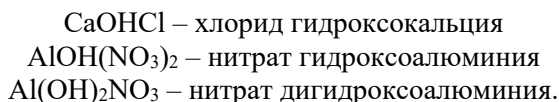


2. *Кислые соли* – продукты неполного замещения атомов водорода в кислоте металлом:



Кислые соли могут быть образованы двухосновными и многоосновными кислотами.

3. *Основные соли* – продукты неполного замещения гидроксогрупп основания кислотным остатком:

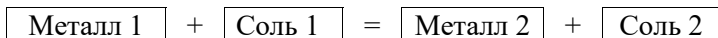


Основные соли могут быть образованы двухкислотными и многокислотными основаниями.

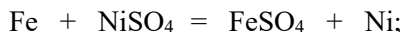
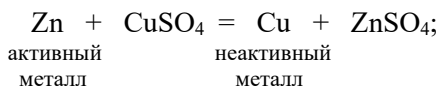
Химические свойства солей

Соли взаимодействуют:

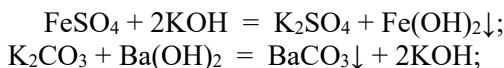
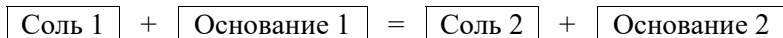
а) с металлами:



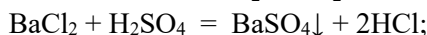
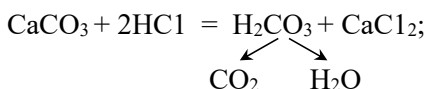
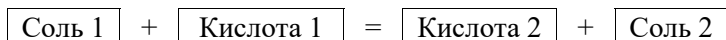
Более активный металл вытесняет менее активный из раствора его соли:



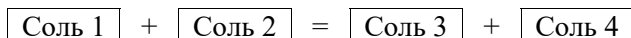
б) с основаниями (щелочами):

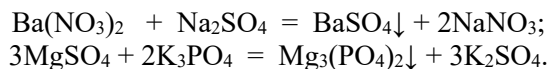


в) с кислотами:



г) соли взаимодействуют между собой, если одна из образующихся солей выпадает в осадок:



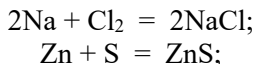


Получение солей

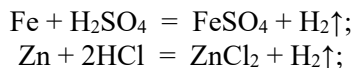
Способы получения солей основаны на химических свойствах представителей важнейших классов неорганических соединений.

Соли получают взаимодействием:

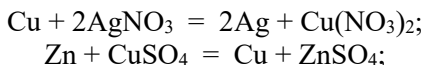
1) металла с неметаллом:



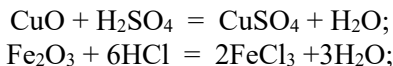
2) металла с кислотой:



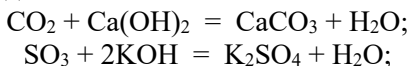
3) металла с солью:



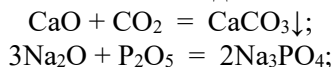
4) основного оксида с кислотой:



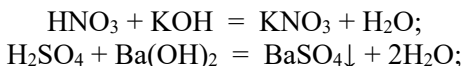
5) кислотного оксида с основанием:



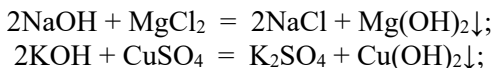
6) основного оксида с кислотным оксидом:



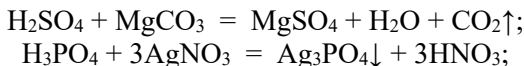
7) кислоты с основанием:



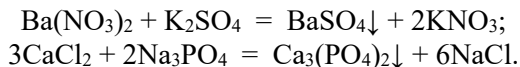
8) основания с солью:



9) кислоты с солью:

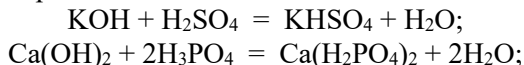


10) соли с солью:

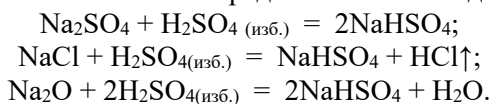


Кислые соли образуются при:

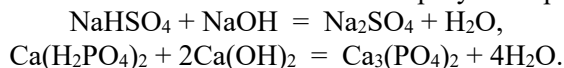
а) неполной нейтрализации кислоты:



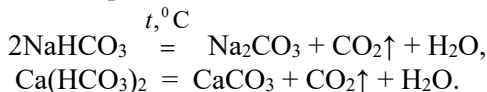
б) действии избытка кислоты на средние соли и оксиды:



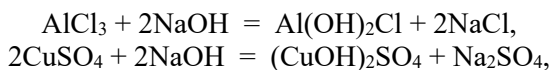
При прибавлении к кислой соли основания образуется средняя соль:



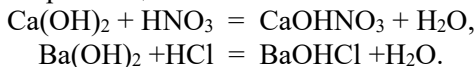
При нагревании многие кислые соли, образованные летучими кислотами, разлагаются с образованием средних солей:



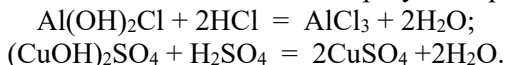
Основные соли образуются при осторожном добавлении небольших количеств щелочей к растворам средних солей металлов, имеющих малорастворимые основания:



а также при неполной нейтрализации основания:



При прибавлении к основной соли кислоты образуется средняя соль:



Многочисленные способы получения солей из веществ, принадлежащих к разным классам, говорят о том, что между классами неорганических соединений существует взаимосвязь, а класс солей является связующим звеном между ними.

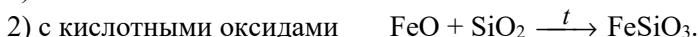
5.5. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ВЫПОЛНЕНИЮ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ИХ СВОЙСТВА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ»

Пример 1. Определите характер оксидов, напишите соответствующие гидроксиды, с помощью уравнений реакций докажете их свойства для следующих оксидов: N_2O , FeO , SO_2 , Al_2O_3 .

Решение.

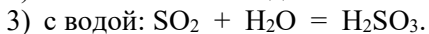
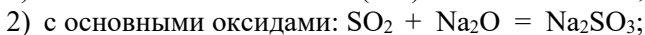
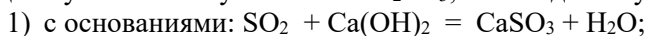
N_2O – несолеобразующий оксид.

Fe^{+2}O – основной оксид, так как металл железа имеет степень окисления +2, ему соответствует гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – основание; взаимодействует:

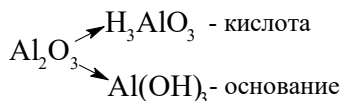


FeO с водой не взаимодействует, так как гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$ нерастворим в воде.

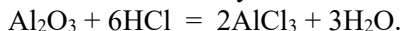
SO_2 – кислотный оксид, так как образован неметаллом, в качестве гидроксида ему соответствует кислота H_2SO_3 ; взаимодействует:



Al_2O_3 – амфотерный оксид, ему соответствует гидроксид, проявляющий свойства как основания, так и кислоты:

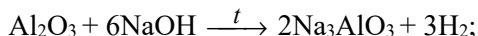


Как основной оксид Al_2O_3 взаимодействует с кислотами:

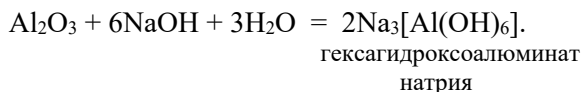


Как кислотный оксид Al_2O_3 взаимодействует со щелочами

1) при сплавлении:



2) в растворе:

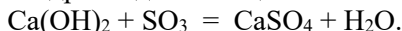


Пример 2. С какими из нижеперечисленных веществ может взаимодействовать гидроксид кальция: а) оксид магния; б) оксид серы (VI); в) гидросульфат кальция; г) нитрат меди; д) хлорид серебра?

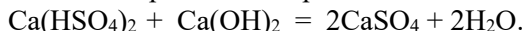
Решение. Гидроксид кальция Ca(OH)_2 – основание.

1. Оксид магния MgO – основной оксид, так как образован металлом. С основными оксидами основания не взаимодействуют, поэтому реакция в данном случае не идёт.

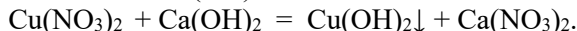
2. Оксид серы (VI) SO_3 – кислотный оксид, так как образован неметаллом, поэтому взаимодействует с гидроксидом кальция согласно уравнению



3. Гидросульфат кальция $\text{Ca(HSO}_4)_2$ – кислая соль. Взаимодействие кислой соли с основанием приводит к образованию средней соли:



4. Нитрат меди $\text{Cu(NO}_3)_2$ – средняя соль, при взаимодействии с гидроксидом кальция образуется осадок Cu(OH)_2 :

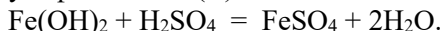


5. Хлорид серебра AgCl – нерастворимая соль, с гидроксидом кальция не взаимодействует.

Пример 3. Напишите уравнения реакций взаимодействия гидроксида железа (II) с серной кислотой, приводящих к образованию средней соли, кислой соли, основной соли. Назовите полученные соли.

Решение.

1. При полной нейтрализации гидроксида железа (II) серной кислотой образуется средняя соль – сульфат железа (II):



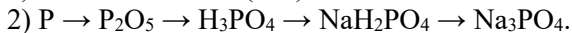
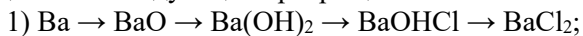
2. В избытке серной кислоты образуется кислая соль – гидросульфат железа (II):



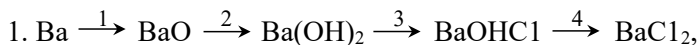
3. В избытке основания гидроксида железа (II) образуется основная соль – сульфат гидроксида Fe(II) :



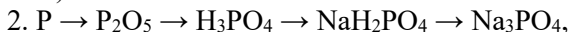
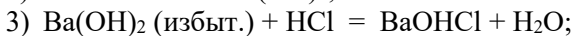
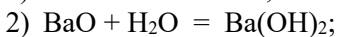
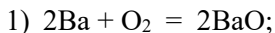
Пример 4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



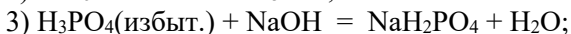
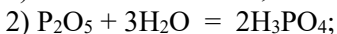
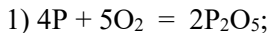
Решение. При выполнении задания необходимо определить класс соединений и на основании генетической связи между классами осуществить переход от одного вещества к другому с помощью химических реакций.



Металл \rightarrow основной оксид \rightarrow основание \rightarrow основная соль \rightarrow средняя соль:



Неметалл \rightarrow кислотный оксид \rightarrow кислота \rightarrow кислая соль \rightarrow средняя соль:



5.6. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ИХ СВОЙСТВА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ»

1. Назовите важнейшие классы неорганических соединений.

2. Какие соединения называются оксидами? На какие типы делятся оксиды? Приведите примеры.

3. Перечислите химические свойства солеобразующих оксидов.

4. Приведите способы получения оксидов.

5. Классифицируйте следующие оксиды и дайте им названия: SO_2 , K_2O , N_2O_5 , Al_2O_3 , MnO , Mn_2O_7 , N_2O , NO_2 , Ag_2O , ZnO , CO .

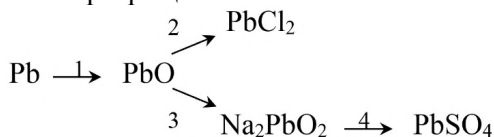
6. Напишите уравнения реакций всех способов получения: оксида углерода (IV), оксида кальция, оксида хрома (III).

7. Какие оксиды образуются при разложении следующих гидроксидов: CuOH , Fe(OH)_2 , H_2SiO_3 , Al(OH)_3 , H_2SO_3 ? Напишите уравнения реакций.

8. С какими из перечисленных веществ будет реагировать оксид бария: H_2O , HNO_3 , K_2O , CuO , H_3PO_4 , Ca(OH)_2 , SO_2 ? Подтвердите ответ уравнениями реакций.

9. С какими из следующих веществ будет реагировать оксид серы (VI): MgO , NaCl , KOH , AgNO_3 , ZnO , Na_2SO_4 (раствор), H_2O , CO_2 ? Напишите уравнения соответствующих реакций.

10. Как осуществить превращения:



Напишите соответствующие уравнения реакций.

11. Какие вещества называются кислотами? Как классифицируются кислоты?

12. Приведите примеры сильных и слабых кислот, одноосновных и многоосновных.

13. Перечислите химические свойства кислот и подтвердите соответствующими уравнениями реакций на примере серной и ортофосфорной кислот.

14. Напишите формулы и названия кислот, которые соответствуют следующим кислотным оксидам: CrO_3 , N_2O_5 , SO_2 , SiO_2 , Cl_2O_7 , P_2O_3 , CO_2 , MnO_3 , Mn_2O_7 .

15 С какими из приведённых веществ будет реагировать разбавленная серная кислота: Al , Al_2O_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, BaSO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Ag , CO_2 , MnCl_2 ?

Напишите соответствующие уравнения реакций.

16. Какие соединения называются основаниями? Приведите примеры сильных и слабых оснований, однокислотных и многокислотных, дайте им названия.

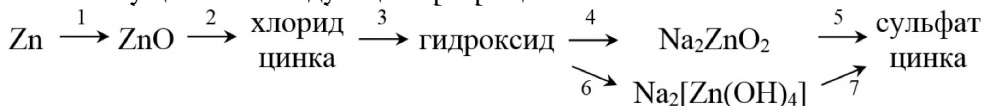
17. Приведите уравнения реакций получения $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

18. Опишите химические свойства оснований с помощью соответствующих уравнений реакций на примере $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_3$.

19. Какие оксиды и гидроксиды проявляют амфотерные свойства? Приведите примеры.

20. Напишите уравнения реакций, подтверждающие двойственный характер амфотерных оксидов и гидроксидов на примере $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

21. Осуществите следующие превращения:



22. С какими из следующих веществ будет реагировать гидроксид натрия: CaO , HNO_3 , CO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, CuSO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, P_2O_5 ?

23. Напишите уравнения реакций получения гидроксида хрома (III) и растворения его в серной кислоте и в гидроксиде калия.

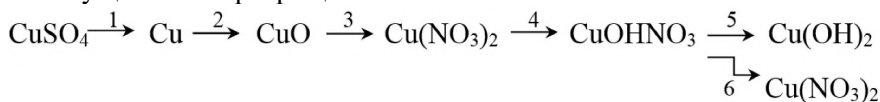
24. Какие соединения называются солями? Какова классификация солей? Приведите формулы различных видов солей и дайте им названия.

25. Какие химические свойства проявляют соли? Приведите примеры.

26. Составьте уравнения реакций получения кислых солей, используя ортофосфорную кислоту и гидроксиды калия и кальция.

27. Составьте уравнения реакций получения основных солей, используя гидроксид $\text{Fe}(\text{III})$, хлороводородную и серную кислоты.

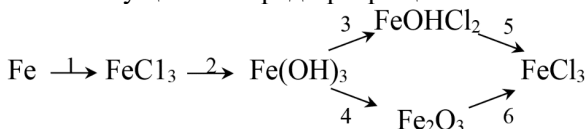
28. Осуществите превращения:



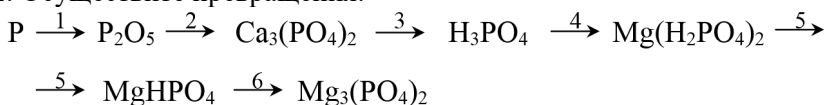
29. Напишите формулы следующих солей: а) сульфата кальция; б) хлорида гидроксиалюминия; в) гидрокарбоната калия; г) фосфата аммония; д) сульфата натрия; е) дигидрофосфата магния.

30. С какими из перечисленных ниже веществ будет реагировать хлорид железа (II): Cu, CaCO₃, NaOH, SiO₂, AgNO₃, Zn, Cu(OH)₂, H₂S?

31. Как осуществить ряд превращений:



32. Осуществите превращения:



5.7. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ИХ СВОЙСТВА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ»

О П Ы Т 1. Взаимодействие оксида меди (II) с кислотами

Выполнение работы. В две пробирки внесите 2–3 микрошпателя оксида меди (II) и прибавьте 5–6 капель 2 н. кислот, в одну пробирку – соляной, в другую – серной. Наблюдайте в обоих случаях появление окраски раствора.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций взаимодействия оксида меди (II) с HCl и H₂SO₄. Какие свойства проявляет оксид меди (II)?

О П Ы Т 2. Получение нерастворимых оснований

Выполнение работы. В две пробирки внесите по 3–4 капли растворов солей: хлорида магния и хлорида железа(III). В каждую пробирку прилейте 3–4 капли гидроксида натрия. Наблюдайте выпадение осадков и отметьте их цвет.

Запись данных опыта. Напишите соответствующие уравнения реакций. Сделайте вывод о способе получения нерастворимых оснований. Напишите уравнения реакций получения растворимых оснований.

О П Ы Т 3. Получение амфотерного гидроксида алюминия и исследование его свойств

Выполнение работы. В две пробирки внесите по 2–3 капли раствора соли алюминия и по 2–3 капли 2 н. раствора едкого натра до образования осадка гидроксида алюминия. В одну пробирку к полученному осадку прибавьте 3–5 капель 2 н. раствора соляной кислоты, в другую столько же 2 н. раствора едкого натра. Что происходит в обоих случаях?

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций: получения гидроксида алюминия и его взаимодействия с соляной кислотой и гидроксидом натрия, учитывая, что в щелочной среде образуется комплексный анион $[Al(OH)_4]^-$. Укажите названия полученных соединений алюминия. Сделайте вывод о свойствах гидроксида алюминия.

Опыт 4. Получение гидроксида меди (II) и исследование его свойств
а) Получение гидроксида меди (II) и разложение его при нагревании.

Выполнение работы. Внесите в пробирку по 3–4 капли раствора сульфата меди (II) и 2 н. раствора щёлочи. Отметьте цвет выпавшего осадка гидроксида меди (II). Осторожно нагрейте пробирку с полученным осадком. Как изменился цвет осадка при превращении гидроксида меди (II) в оксид?

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций образования гидроксида меди (II) и его разложения при нагревании.

б) Отношение гидроксида меди (II) к кислотам и щелочам.

Выполнение работы. В двух пробирках получите гидроксид меди (II). К полученным осадкам прибавьте в одну пробирку 5–6 капель 2 н. раствора серной кислоты, в другую – столько же 2 н. раствора щелочи.

Запись данных опыта. В каком случае происходит растворение осадка? Какой вывод можно сделать из этого опыта о свойствах гидроксида меди (II)?

Опыт 5. Получение средних солей

а) Взаимодействием двух солей.

Выполнение работы. Налейте в пробирку 3–4 капли раствора хлорида бария, добавьте 3–4 капли раствора сульфата калия или натрия. Наблюдайте выпадение осадка и отметьте цвет.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции.

б) Взаимодействием металла с солью.

Выполнение работы. Налейте в пробирку 3–4 капли раствора сульфата меди, бросьте кусочек цинка и нагрейте на водяной бане до обесцвечивания раствора.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции.

в) Взаимодействием основания с кислотным оксидом.

Выполнение работы. Налейте в пробирку до 1/3 объёма раствора гидроксида кальция (известковая вода) и пропустите через него оксид углерода (IV) (углекислый газ) из аппарата Киппа до появления белого осадка.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции.

Опыт 6. Получение кислой соли

Выполнение работы. Налейте в пробирку 1/3 объёма гидроксида кальция и пропустите из аппарата Киппа оксид углерода (IV) до растворения образовавшегося осадка. Напишите уравнение реакции. Дайте название кислой соли. Полученный раствор оставьте для следующего опыта.

Запись данных опыта. Сделайте вывод о способах получения кислых солей.

О п ы т 7. Перевод кислой соли в среднюю

Выполнение работы. Полученный в опыте 6 раствор гидрокарбоната кальция разделите на две пробирки: в одну прибавьте по каплям раствор гидроксида кальция, другую нагрейте. Наблюдайте образование осадка, отметьте цвет.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций. Сделайте вывод о способах перевода кислых солей в средние.

О п ы т 8. Получение основной соли

Выполнение работы. Налейте в пробирку 3–4 капли раствора сульфата меди и прибавляйте по каплям гидроксид аммония, наблюдайте образование осадка основной соли. Пробирку с осадком оставьте для следующего опыта.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции, дайте название основной соли. Сделайте вывод о способах получения основных солей.

О п ы т 9. Перевод основной соли в среднюю

Выполнение работы. В пробирку с осадком основной соли добавьте по каплям раствор серной кислоты до растворения осадка.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции. Сделайте вывод о способах перевода основных солей в средние.

О п ы т 10. Получение основной и комплексной солей

Выполнение работы. Налейте в пробирку 3–4 капли раствора сульфата меди и прибавляйте по каплям раствор гидроксида аммония, встряхивая пробирку после каждой капли. Образуется голубоватый осадок основной соли.

В ту же пробирку прилейте ещё несколько капель раствора гидроксида аммония до исчезновения осадка. При этом нерастворимая основная соль превращается в растворимую комплексную соль сине-фиолетового цвета – сульфат тетрааминмеди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции получения комплексной соли.

О п ы т 11. Получение двойной соли

Выполнение работы. Налейте в пробирку одинаковые количества (по 5 капель) насыщенных растворов K_2SO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Пробирку охладите водой под краном и сильно встряхните. Наблюдайте выпадение кристаллов алюминиевокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции получения двойной соли.

Г л а в а VI

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Вопросы энергетики химических процессов являются предметом изучения отдельного раздела химии, называемого химической термодинамикой.

Химическая термодинамика – это наука, изучающая взаимосвязь и взаимные переходы различных видов энергии в ходе химических и физико-химических процессов. В узком смысле – это учение о взаимосвязи теплоты и работы, что находит отражение в самом термине «термодинамика», происходящем из двух греческих слов: *thermos* – тепловой и *dynamickos* – силовой. В более широкой трактовке *термодинамика охватывает все виды энергии, и потому ее называют энергетикой.*

Эта теоретическая область химии была создана более 115 лет назад американским физиком Дж. У. Гиббсом, а в 1930 г. существенно дополнена Дж. У. Льюисом. Большой вклад в развитие химической термодинамики внесли профессор Горного университета в Санкт-Петербурге термохимик Г. И. Гесс (1802–1860), немецкие физики Р. Гельмгольц (1882) и Р. Клаузиус, профессор Санкт-Петербургского государственного университета А. И. Русанов и др.

Задачи и практическое значение химической термодинамики.

1. Химическая термодинамика позволяет экспериментально и расчетным путем определять тепловые эффекты, сопровождающие химические и физико-химические процессы. Расчет тепловых эффектов особенно важен для процессов, труднореализуемых на практике.

2. С помощью термодинамических расчетов можно определить возможность самопроизвольного протекания того или иного химического процесса в данных условиях и выявить наиболее рациональные условия его осуществления.

3. Изучая зависимость различных термодинамических характеристик, в том числе теплот сгорания и образования химических веществ от их состава, структуры молекул, а также условий существования, можно сделать важные выводы об устойчивости веществ, энергии их химической связи и реакционной способности, т. е. предвидеть поведение веществ в тех или иных условиях.

Основное содержание термодинамики составляют три закона, являющиеся логическим и математическим обобщением многовекового опыта человечества. Перед рассмотрением законов термодинамики остановимся на основных термодинамических понятиях и величинах.

6.1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ И ВЕЛИЧИНЫ

Термодинамическая система – это тело или совокупность взаимодействующих тел, мысленно выделенных от других тел и окружающей среды реально существующей или воображаемой поверхностью (оболочкой). Основным условием принадлежности системы к термодинамической является наличие в ней внутренних энергетических процессов.

Понятие *химическая система* включает дополнительную особенность, а именно наличие изменений в химической природе компонентов в результате внутренних процессов, происходящих в системе. Например, раствор реагентов, претерпевающих химическое взаимодействие, сопровождающееся тепловым эффектом, является термодинамической химической системой; а смесь веществ, претерпевающих лишь изменение агрегатного состояния, представляет собой физическую термодинамическую систему.

Классификация термодинамических систем. Системы делят на изолированные и неизолированные (открытые).

Неизолированные, или открытые, системы обмениваются с окружающей средой и другими телами и массой (веществом), и энергией. Примером открытых систем являются растения и живые организмы, питание, дыхание и развитие которых сопровождается энергетическими процессами и невозможно без участия окружающей среды. Если химические реакции между реагентами протекают в открытых колбах – это также открытые системы.

Изолированные системы не обмениваются с окружающей средой и другими телами ни массой (m), ни энергией (E). Энергия (E) и объём (V) для них постоянны. Если системы не обмениваются лишь массой (веществом), они называются *материально изолированными, или закрытыми*. Теплота в закрытую систему может поступать и выделяться из неё, а химические вещества – нет.

В зависимости от агрегатного состояния различают *газообразные и конденсированные (жидкие и твердые)*.

Свойства, функции состояния системы. Термодинамическая система характеризуется рядом присущих ей свойств: объёмом V , давлением P , температурой T , плотностью ρ , концентрацией c и др.

Совокупность свойств системы определяет ее состояние. Изменение хотя бы одного свойства системы влечёт изменение её состояния. Любое изменение состояния системы называется *термодинамическим процессом*.

Свойства, характеризующие состояние системы, называют *термодинамическими параметрами состояния*. Свойства, величина которых зависит от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути достижения этого состояния, называются *функциями состояния*. Функциями состояния системы являются внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S и свободная энергия Гиббса G , речь о которых пойдет далее.

Внутренняя энергия. Каждое вещество обладает определённым запасом энергии, которая называется *внутренней*. С точки зрения строения вещества *внутренняя энергия U* – это совокупность всех видов кинетической и потенциальной энергии частиц, составляющих систему, без учёта кинетической энергии движения и потенциальной энергии положения системы в пространстве в целом. Величина U складывается из энергий поступательного и вращательного движения молекул, колебательного движения атомов, вращательного движения электронов, ядерной энергии и других, а также потенциальной энергии взаимодействия частиц, составляющих систему.

Определить абсолютное значение внутренней энергии U невозможно, так как человечество не обладает для этого достаточным уровнем знаний и техни-

ки. Поэтому изучают изменение внутренней энергии ΔU в процессе химических реакций и физико-химических превращений. Изменение U , как и любой другой термодинамической характеристики, обозначается значком дельта – Δ и равно разности внутренних энергий конечного U_2 и начального U_1 состояния.

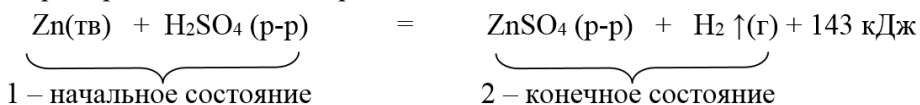
$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (6.1)$$

Для любой химической реакции начальным состоянием является совокупность реагирующих веществ, а конечным – совокупность продуктов реакции.

Если $U_2 > U_1$, $\Delta U > 0$, то имеет место рост внутренней энергии.

Если $U_2 < U_1$, $\Delta U < 0$, то наблюдается убыль внутренней энергии.

Например, для химической реакции:



под величинами U_1 и U_2 подразумеваются соответственно суммы внутренних энергий всех исходных реагирующих веществ и конечных продуктов реакций:

$$\Delta U = U_{\text{прод.}} - U_{\text{исх. вещ.}}$$

Такая запись приведенного выше химического уравнения с указанием теплового эффекта (+143 кДж) называется *термохимической*.

Знак «плюс» перед тепловым эффектом в правой части уравнения обозначает выделение теплоты в ходе процесса, а знак «минус», наоборот, означает поглощение теплоты. Данная реакция сопровождается выделением теплоты.

Термодинамическая запись химических уравнений с тепловыми эффектами отличается тем, что *тепловые эффекты с соответствующим знаком пишут отдельно после записи химического уравнения*.

Если теплота Q выделяется, она отрицательна $Q < 0$, если теплота поглощается, она положительна $Q > 0$. Для данной химической реакции $Q = -143$ кДж, так как она протекает с выделением тепла.

В связи с тем, что запас энергии системы зависит не только от природы реагирующих веществ, но и от их агрегатного состояния, массы и температуры, в термохимической и термодинамической записях уравнений рядом с химическими формулами веществ указывается в скобках их агрегатное состояние.

Энтальпия. Для удобства расчетов тепловых эффектов в термодинамике вводится особая тепловая характеристика термодинамических систем – энтальпия (H). Её изменение ΔH при физико-химических процессах может быть определено опытным путём.

Термин «энтальпия» впервые ввел в термодинамику голландский физик Камерлинг-Оннес, и происходит это название от греческого слова «enthalpo» – нагрев.

Энтальпия (H) выражает полный запас энергии системы с учётом, кроме внутренней энергии U , потенциальной энергии PV , так как система при этом окружена упругой средой атмосферы воздуха и жидкости.

U и H являются функциями состояния системы:

$$H = U + PV, \quad (6.2)$$

где V – объём системы; P – внешнее давление.

В начальном (1) состоянии $H_1 = U_1 + P_1 V_1$;

в конечном (2) состоянии $H_2 = U_2 + P_2 V_2$.

Для конденсированных (жидких и твердых) систем объём не зависит от давления P , и в изобарных условиях $P_1 V_1 = P_2 V_2$,

$$H_2 - H_1 = U_2 - U_1 \text{ или } \Delta H = \Delta U.$$

Отличительные особенности U и H в том, что U – энергия системы в изохорном процессе, а H – в изобарном.

6.2. ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон термодинамики и следствие из него

Первый закон термодинамики является частным случаем и количественной формой выражения общего закона сохранения и превращения энергии. Он гласит: «Невозможно создать такую машину, которая совершала бы работу без затраты энергии извне».

Вторая формулировка первого закона: «Тепло Q , подведенное к системе, расходуется на увеличение внутренней энергии ΔU и совершение работы A ».

Математическое выражение первого начала термодинамики:

$$Q = \Delta U + A. \quad (6.3)$$

В термодинамике принято, что работа A , производимая самой системой, – положительна ($A > 0$). Если же работа производится над системой, она отрицательна ($A < 0$). Теплота, подведённая к системе, положительная ($Q > 0$), а выделяемая – отрицательная ($Q < 0$). Теплота и работа являются лишь формами передачи энергии, а не самой энергией.

Теплота – форма передачи энергии, происходящая под действием разности температур взаимодействующих тел. Теплота передаётся от более нагретых тел к менее нагретым.

Работа – форма передачи энергии, происходящая под действием силы и сопровождающаяся изменением движения взаимодействующих тел.

Так, газ, объём которого увеличивается, совершает работу, преодолевая давление окружающей среды (поршня или атмосферы): $A = P(V_2 - V_1)$.

Увеличение внутренней энергии может проявляться в повышении температуры, изменении агрегатного состояния вещества и др. Работа A во многих системах при изотермических процессах совершается только против внешнего давления: $A = P\Delta V$.

В этом случае первый закон термодинамики можно записать так:

$$Q = \Delta U + P\Delta V \quad (6.3a)$$

Как следует из этого выражения, при $Q = 0$ и $A = P\Delta V = 0$, $\Delta U = 0$, т. е. $U = \text{const}$.

В изолированных системах внутренняя энергия постоянна, $U = \text{const}$. При $\Delta V = 0$ для изохорических процессов выражение (6.3a) принимает вид (6.4):

$$Q_v = \Delta U. \quad (6.4)$$

Для изобарических процессов при $P = \text{const}$:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 - PV_1) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H, \\ Q_p = \Delta H \quad (6.4a)$$

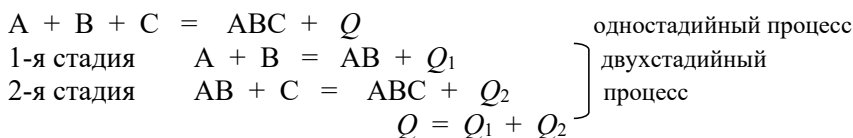
Математические выражения (6.4) и (6.4a) представляют **закон Г. И. Гесса**, согласно которому: «Тепловой эффект реакции, происходящей при P или $V = \text{const}$, есть функция состояния системы».

Другими словами, «Тепловой эффект реакции не зависит от пути, т. е. от ее промежуточных стадий, а определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов».

Этот закон был открыт в 1840 г. Г. И. Гессом и позднее был назван в его честь. Он является прямым следствием первого закона термодинамики и дает возможность определять расчетным путем тепловые эффекты реакций по теплотам образования исходных веществ и продуктов или по теплотам их сгорания. Рассмотрим следствия из закона Г. И. Гесса, позволяющие определять тепловые эффекты реакций, которые трудно осуществить, а иногда и невозможно.

Следствия из закона Г. И. Гесса

Первое следствие. Сумма тепловых эффектов перехода системы из данного состояния в другое при заданных условиях по любому термохимическому пути есть величина постоянная.



Второе следствие. Тепловой эффект химической реакции (х.р.) при $P = \text{const}$ ($\Delta H_{\text{х.р.}}$) равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции ($\Delta H_{\text{обр.}}$)_{прод.} и суммой теплот образования исходных веществ ($\Delta H_{\text{обр.}}$)_{исх.вещ.} с учётом стехиометрических коэффициентов i в уравнении реакции.

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum i (\Delta H_{\text{обр.}})_{\text{прод.}} - \sum i (\Delta H_{\text{обр.}})_{\text{исх.вещ.}}, \quad (6.5)$$

где i – стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

$$aA + bB = cC + dD + \Delta H, \\ \Delta H_{\text{х.р.}} = (c\Delta H_{\text{обр.С}} + d\Delta H_{\text{обр.Д}}) - (a\Delta H_{\text{обр.А}} + b\Delta H_{\text{обр.В}}).$$

Третье следствие. Тепловой эффект реакции при $P = \text{const}$ (ΔH реакции) равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ ($\Delta H_{\text{сгор.}}$)_{исх.вещ.} и суммой теплот сгорания продуктов реакции ($\Delta H_{\text{сгор.}}$)_{прод.} с учётом стехиометрических коэффициентов i в уравнении реакции.

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum i (\Delta H_{\text{сгор.}})_{\text{исх.вещ.}} - \sum i (\Delta H_{\text{сгор.}})_{\text{прод.}} \quad (6.6)$$

Так, для реакции $aA + bB = cC + dD + \Delta H$
 $\Delta H_{\text{х.р.}} = (a\Delta H_{\text{сгор.А}} + b\Delta H_{\text{сгор.В}}) - (c\Delta H_{\text{сгор.С}} + d\Delta H_{\text{сгор.Д}}).$

Теплота образования химического соединения $\Delta H_{\text{обр.}}$ – это тепловой эффект реакции образования данного соединения из простых веществ, отвечающих наиболее устойчивому состоянию рассматриваемого элемента при данной тем-

пературе. При этом теплота образования простых веществ принимается равной нулю.

Необходимые для расчетов теплоты образования различных соединений собраны в фундаментальных химических справочниках и приводятся при стандартных условиях при 25°C (298 К) и 1 атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па). Для обозначения того, что соответствующая величина теплоты относится к стандартным условиям, её снабжают с правой стороны верхним индексом «нуль» и нижним «298» (ΔH^0_{298}). Если вещество существует в нескольких модификациях, то стандартным состоянием считается самое устойчивое из них. В случае газовых систем в стандартном состоянии находится идеальный газ. Например, при стандартных условиях образование метана можно показать следующим образом:



Графит является наиболее устойчивой модификацией структуры углерода и стандартным его состоянием, а для серы – её ромбическая кристаллическая модификация.

Теплота сгорания химического вещества $\Delta H_{\text{сгор}}$ – это тепловой эффект реакции окисления этого вещества кислородом до его высших оксидов, а в случае органических веществ – до H_2O и CO_2 .

В справочниках приводят $\Delta H_{\text{сгор}}$ при стандартных условиях, когда жидкие вещества в устойчивом состоянии, а твердые – в устойчивой аллотропной модификации.

Направленность процессов в природе. Второй закон термодинамики

На основе первого начала термодинамики невозможно установить, в каком направлении и до какого предела будет протекать тот или иной процесс, связанный с превращением энергии. Второе начало термодинамики определяет направление превращения энергии, т. е. указывает, какой процесс и в каком направлении может протекать без сообщения энергии извне при данных условиях (температура T , давление P и концентрация c).

Из повседневных наблюдений естественных процессов в природе известно, что многие из них происходят самопроизвольно без всяких внешних воздействий только в определенном направлении. Так, вода стекает по склону только вниз, а не наоборот, газ распространяется из области высокого давления в область низкого, теплота передается от более нагретого тела к менее нагретому. В обратном же направлении указанные процессы сами собой идти не могут, и потому в этом случае они являются *несамопроизвольными*. Опыт показывает, что всякий самопроизвольный процесс можно использовать для получения полезной работы. Например, падающая со склона или уступа вода может вращать мельничное колесо или турбину, расширяющийся газ – двигать поршень машины, химическая реакция может использоваться как источник энергии. *Несамопроизвольные переходы энергии* могут происходить только при введении в систему энергии извне. Так, чтобы перекачать воду вверх, перенести теплоту из холодной системы в горячую, сжать газ, необходимо затратить энергию. Поскольку во время протекания процесса всегда имеют место невосполнимые по-

тери энергии в виде теплоты, работа, произведенная системой при самопроизвольном процессе, всегда меньше работы, затраченной на возвращение системы в исходное состояние.

Второй закон термодинамики даёт ответ на вопрос: возможен или нет процесс при данных условиях в изолированной системе?

Согласно *второму закону термодинамики*, «переход тепла от более холодных тел к более горячим невозможен. Процесс теплопроводности необратим».

Для оценки возможности протекания процессов в изолированных системах немецким физиком Рудольфом Клаузиусом в 1856 г. была введена специальная термодинамическая функция состояния, называемая энтропией S . Молекулярную природу энтропии раскрыл австрийский физик Людвиг Больцман (1844–1906). *Энтропией вещества, или системы S называют такое её свойство, которое характеризует степень хаотичности расположения молекул в веществе или тел в системе.* Чем хаотичнее расположены молекулы в веществе, тем больше энтропия системы в таком состоянии. Всякая изолированная система с течением времени переходит от неравновесного состояния к термодинамически равновесному, характеризующемуся большей степенью хаотичности расположения молекул в ней. Следовательно, *самопроизвольные (необратимые) процессы в изолированной системе протекают только в направлении возрастания энтропии, и в равновесном устойчивом состоянии система характеризуется максимальным значением S .*

Изменение энтропии $\Delta S = S_2 - S_1$ не зависит от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным ее состоянием, *энтропия является функцией состояния.*

Если $\Delta S = S_2 - S_1 > 0$ (т. е. энтропия изолированной системы в конечном состоянии 2 больше, чем в начальном 1), возможен только процесс $1 \rightarrow 2$, т. е. переход системы из начального состояния в конечное, так как такой переход отвечает возрастанию энтропии системы.

Если $\Delta S = S_2 - S_1 < 0$, то возможен процесс $2 \rightarrow 1$.

Если $\Delta S = S_2 - S_1 = 0$, то состояние системы равновесное; при этом односторонние процессы невозможны, а возможен лишь термодинамический обратимый процесс, при котором термодинамическое равновесное состояние системы не нарушается и энтропия ее не изменяется.

Абсолютная величина ΔS указывает на термодинамическую отдаленность изолированной системы от равновесия. *Чем больше абсолютная величина $\Delta S = S_2 - S_1$, тем больше термодинамические возможности процесса в данном направлении в изолированной системе.*

Для термодинамически обратимых и необратимых процессов согласно второму закону термодинамики:

$$\Delta S \geq Q/T. \quad (6.7)$$

Знак равенства в данном выражении относится к обратимым процессам.

Отношение сообщенной системе теплоты к абсолютной температуре Q/T называется *приведенной теплотой*. Поэтому ΔS есть *мера приведенной теплоты*.

При фазовых переходах (ф.п.), например плавлении, испарении и др.:

$$\Delta S = Q_{\text{ф.п.}}/T. \quad (6.8)$$

При переходе вещества в состояние с большей энергией энтропия растет:

$$S_{(\text{тв})} < S_{(\text{ж})} < S_{(\text{г})}.$$

Энтропия скачкообразно изменяется при фазовых переходах вещества. Она повышается при плавлении, так как разрушается упорядоченная кристаллическая решетка. Процессы же конденсации и кристаллизации вещества приводят к уменьшению его энтропии. Снижается она и при охлаждении газов, жидкостей и твёрдых тел. *В идеально правильном кристалле при температуре абсолютного нуля (-273°C) энтропия равна нулю. Это утверждение – суть третьего закона термодинамики.*

Статистическая физика связывает величину энтропии S с термодинамической вероятностью системы W в уравнении австралийского физика Л. Больцмана (1872)

$$S = k \ln W, \quad (6.9)$$

где k – постоянная Больцмана; W – термодинамическая вероятность состояния системы.

Отсюда с точки зрения статистической физики S – *мера вероятности осуществления процесса, и энтропия имеет статистический характер*. Поэтому процесс, сопровождающийся ростом энтропии S , является наиболее вероятным, а не единственно возможным.

Второй закон термодинамики и живые организмы

Живые организмы, являясь системами природы, подчиняются всем ее основным законам. К ним полностью применим закон сохранения и превращения энергии, а также и второе начало термодинамики. В процессе жизнедеятельности любой организм (растительный и животный) осуществляет постоянный обмен веществ с окружающей средой. Он поглощает в качестве пищи разнообразные вещества, ассимилирует и трансформирует их в составные части своего тела, а затем в процессе диссимиляции разрушает и удаляет в виде отработанных продуктов во внешнюю среду. Многочисленными экспериментами установлено, что все эти процессы строго подчиняются закону сохранения материи. Однако ряд ученых утверждают, что, в отличие от неживых систем, организмы являются накопителями энергии – следовательно, в них идут процессы, противоречащие второму началу термодинамики, иными словами, рассматривают живые организмы как системы эктопические (накопители свободной энергии). Ошибочность подобных взглядов обусловлена тем, что живой организм рассматривается вне связи со средой его обитания. На самом деле организм необходимо рассматривать в тесной и неразрывной связи с окружающей средой. Действительно, необходимую для процессов жизнедеятельности энергию живой организм черпает из пищевых продуктов, которые являются носителями химической энергии высокого потенциала. При распаде этих веществ в организме эта энергия высвобождается и используется им на производство тепла, механическую работу, на различные реакции синтеза. Продукты распада живого

го организма содержат значительно меньше химической энергии, и с этой точки зрения применение второго начала термодинамики к органическому миру не вызывает сомнений. Но, с другой стороны, живые организмы являются системами открытыми, поэтому, используя энергию обмена, могут сами заряжаться до более высокого потенциала, и с этой точки зрения имеет место противоречие второму началу термодинамики. Так, зеленые растения для повышения энергетического потенциала используют солнечную энергию, а животные – энергию, поступающую с пищей. Таким образом, хотя энтропия самого организма может изменяться в любом направлении, т. е. она может уменьшаться за счет непрерывного поглощения свободной энергии из окружающей среды, энтропия системы «организм – среда», взятой в целом, будет увеличиваться. Это позволяет сделать общий вывод: для живых организмов, как и для тел неживой природы, полностью выполняются законы термодинамики.

Термодинамический изобарный потенциал Гиббса как критерий направленности процессов в неизолированных системах

Для необратимых изобарно-изотермических процессов в неизолированных системах критерием направленности процесса служит энергия Гиббса G. Эту величину в 1874 г. ввел американский ученый Гиббс. Она выводится из объединенного уравнения двух начал термодинамики:

$$T\Delta S = \Delta U + A; \quad (6.10)$$

$$T\Delta S = \Delta U + P\Delta V + A', \quad (6.10a)$$

где A' – полезная работа,

$$- A' = \Delta G = \Delta U + H\Delta V - T\Delta S. \quad (6.11)$$

Полезная работа совершается за счёт убыли изобарно-изотермического потенциала G : $A' = -\Delta G$;

$$G = U + PV - TS; \quad G = H - TS; \quad (6.12)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (6.13)$$

G – термодинамический изобарный потенциал, величина которого связана с работой A ; это часть энергии, которая переходит в работу.

Если $A' = 0$, $\Delta G = 0$, процесс обратимый и равновесный.

Если $\Delta G = G_2 - G_1 < 0$ ($G_2 < G_1$), процесс $1 \rightarrow 2$ протекает самопроизвольно с убылью величины энергии, которая расходуется на производство при этом полезной работы.

Значения ΔG для любой химической реакции можно рассчитать как разность между суммой ΔG продуктов реакции ($\Delta G_{\text{прод.}}$) и суммой ΔG исходных веществ ($\Delta G_{\text{исх.вещ.}}$) с учётом их стехиометрических коэффициентов i :

$$\Delta G_{\text{х.р.}} = \sum i \Delta G_{\text{прод.}} - \sum i \Delta G_{\text{исх.вещ.}} \quad (6.14)$$

Например, для химической реакции $aA + bB = cC + dD$ ΔG можно рассчитать по формуле:

$$\Delta G_{\text{х.р.}} = (c\Delta G_C + d\Delta G_D) - (a\Delta G_A + b\Delta G_B).$$

Как видно из уравнения (6.13), уменьшение величины ΔH и увеличение ΔS приводит к уменьшению ΔG и наоборот.

Итак, направление, в котором самопроизвольно протекают химические реакции, определяется действием двух факторов:

1) тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией (или *наименьшей энтальпией*);

2) тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния, которое может быть реализовано наибольшим числом равновероятных способов (микросостояний), т. е. *наибольшей энтропией*.

Мерой первой для изобарных процессов будет отрицательный знак ΔH ($\Delta H < 0$), т. е. уменьшение H . Мерой второй – положительное значение ΔS ($\Delta S > 0$), т. е. увеличение энтропии S .

При P и $T = \text{const}$ химические реакции самопроизвольно могут протекать только в том направлении, при котором энергия Гиббса уменьшается, т. е. $\Delta G < 0$.

Направленность протекания реакций при разных знаках ΔH и ΔS показана в виде таблицы:

Знак изменения функций состояния			Возможность самопроизвольного протекания процесса	Пример реакции
ΔH	ΔS	ΔG		
–	+	–	Возможно при любых T	$\text{C}_6\text{H}_{6(\text{ж})} + 7,5\text{O}_{2(\text{г})} = 6\text{CO}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
+	–	+	Невозможно при любых T	$\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$
–	–	\pm	Возможно при достаточно низких T	$3\text{H}_{2(\text{г})} + \text{N}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$
+	+	\pm	Возможно при достаточно высоких T	$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{ж})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$

Вывод: 1) при низких температурах наиболее вероятно протекание экзотермических процессов, даже если энтропия S уменьшается; 2) При высоких температурах наиболее вероятно протекание процессов, сопровождающихся ростом S , в том числе и эндотермических.

Связь изменения энергии Гиббса с константой равновесия реакции

По значению стандартной энергии Гиббса реакции можно рассчитать числовое значение константы равновесия K :

$$\Delta G_{\text{х.р.}} = -RT \ln K, \quad (6.15)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Большим отрицательным значениям изменения энергии Гиббса соответствуют большие величины констант равновесия, свидетельствующие о том, что в реакционной смеси больше продуктов реакции, чем реагентов. В этом случае, когда $\Delta G_{\text{рекции}} \ll 0$ и $K \gg 1$, имеет место сдвиг равновесия в сторону образования продуктов реакции. В свою очередь, по числовому значению K можно рассчитать равновесные концентрации при любых начальных концентрациях. Тем самым можно прогнозировать эффективность промышленных химических процессов. Кроме того, числовые значения K позволяют объяснить возможность протекания природных процессов, в том числе процессов с малыми кон-

стантами равновесия. К числу важнейших природных реакций с $K \ll 1$ относятся многие геохимические реакции выветривания горных пород и почвообразующих минералов, порождающие природные круговороты биогенных элементов: углерода, азота, фосфора, кальция и др.

Третий закон термодинамики. Принцип минимума свободной энергии

Третий закон термодинамики (или тепловая теорема Нернста, 1907) позволяет вычислить значение свободной энергии, зная тепловой эффект реакции, и таким образом определить направление реакции. Тепловая теорема Нернста имеет следующую формулировку: *«при абсолютном нуле энтропия любого одnorodного тела равна нулю»*:

$$S_{T=0} = 0. \quad (6.16)$$

В 1907 г. Эйнштейн доказал, что теплоёмкость твёрдых тел при абсолютном нуле ($T = 0$) должна быть равна нулю. Благодаря тепловой теореме Нернста оказалось возможным определять абсолютную величину энтропии на основании измерения теплоёмкостей при разных температурах. На основании этой теоремы можно вывести известные соотношения, которые позволяют по тепловому эффекту реакции вычислять её свободную энергию, а зная последнюю, предсказать и направление реакции.

Любая термодинамическая система находится в устойчивом состоянии в том случае, если она имеет минимум свободной энергии, максимум энтропии и минимум различий в интенсивности. При изменении этих условий равновесие смещается, а в системе самопроизвольно возникают процессы, которые вновь приводят свободную энергию к минимальному для данных условий уровню. Таким образом, состояние системы, соответствующее минимуму свободной энергии, является *состоянием устойчивого равновесия* при данных условиях:

$$G = \min \quad \text{и} \quad \Delta G = 0 \quad (\text{при } T = \text{const}).$$

Из вышесказанного можно сделать вывод: *в изолированных системах самопроизвольно могут протекать только процессы, направленные в сторону понижения свободной энергии системы.*

Зная теплоту реакции ΔH , легко рассчитать изменение свободной энергии ΔG : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Максимальная работа и химическое сродство

Опыт показывает, что способность различных веществ вступать во взаимодействие друг с другом неодинакова. Эту способность веществ вступать в химическое взаимодействие друг с другом с образованием качественно новых веществ называют *химическим сродством*. *Химическое сродство реагирующих веществ определяет их реакционную способность.*

Бертло (1867) сформулировал принцип, согласно которому всякая система, способная к химическим превращениям, будет преобразована в такую, образование которой сопровождается наибольшим выделением теплоты (так называемый принцип наибольшей работы). Если бы это было так, то тепловой эффект мог бы являться мерой химического сродства реагирующих веществ.

Однако существование реакций, протекающих с поглощением теплоты, противоречит принципу Бертло. Он имеет ограниченное значение и, в частности, подтвердился только для эндотермических реакций. Таким образом, тепловой эффект реакции не может служить мерой химического сродства.

В 1888 г. Вант-Гофф предложил принять в качестве меры химического сродства, проявляемого в данной реакции, максимальную работу, иными словами, свободную энергию, выделяющуюся при данном процессе. Максимальная работа (имеется в виду максимально полезная работа химической реакции, т. е. максимальная работа химического процесса за вычетом работы расширения) есть наибольшая работа, которую может дать химическая реакция, осуществляемая в условиях полной обратимости. Такие условия на практике трудноосуществимы, но к ним можно приблизиться.

В самом деле, с одной стороны, направление любой химической реакции определяется наличием сил химического сродства. С другой, согласно второму началу термодинамики, любой самопроизвольный процесс (в том числе и химический) идет в направлении, при котором система совершает максимальную работу, т. е. в направлении максимальной убыли свободной энергии. Сопоставляя оба эти положения, можно сделать следующий вывод: *максимальная работа A_{\max} , совершаемая химической системой и равная убыли ее свободной энергии ($-\Delta G = G_1 - G_2$), является мерой химического сродства L .*

Математически этот принцип можно записать в виде уравнения:

$$G_1 - G_2 = L = A_{\max}.$$

Химическое сродство выражают в механических или тепловых единицах. Зная максимальную работу процесса, можно определить направление течения химической реакции. Если $A_{\max} > 0$, т. е. если сродство $L > 0$, реакция идёт в прямом направлении. Если $A_{\max} = 0$, система находится в состоянии равновесия. Если $A_{\max} < 0$, т. е. если сродство $L < 0$, реакция идёт в обратном направлении.

Вопросы для самоконтроля

1. Сформулируйте и напишите математическое выражение первого закона термодинамики, указав физический смысл входящих в него величин.

2. Дайте понятие внутренней энергии системы U .

3. Как связана внутренняя энергия с энтальпией H ?

4. В каком соотношении находятся величины H и U для химической реакции, протекающей в газовой среде и конденсированных системах?

5. Сформулируйте и напишите математическое выражение закона Г. И. Гесса.

6. Какие следствия из закона Г. И. Гесса известны и какое практическое значение они имеют?

7. Напишите формулы для расчёта теплового эффекта химической реакции по теплотам образования и теплотам сгорания исходных веществ и продуктов реакции.

8. Напишите математическое выражение второго закона термодинамики для необратимого и обратимого процессов, указав физический смысл входящих в него величин.

9. Как изменяется энтропия S при самопроизвольных процессах, протекающих в изолированных системах?

10. Как связана величина энтропии S с термодинамической вероятностью системы W в уравнении Л. Больцмана и какой физический смысл энтропии вытекает из этого уравнения?

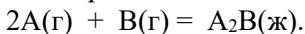
11. В каком соотношении находятся величины энтропии трёх агрегатных состояний одного и того же вещества?

12. Какой существует критерий направленности изобарных процессов в неизолированных системах, как он связан с величинами энтальпии H и энтропии S ?

13. Как по знаку изменения величины энергии Гиббса G можно судить о самопроизвольности химической реакции в прямом направлении?

14. Какие знаки должны иметь изменения функций состояния ΔH , ΔS и ΔG , чтобы самопроизвольное протекание химической реакции было возможно при любых температурах? Ответ обоснуйте.

15. Определите знак изменения энтропии для реакции



Возможно ли самопроизвольное протекание этой реакции в стандартных условиях в прямом направлении и почему?

16. Исходя из знака изменения энтропии в реакции $2NO_2(г) = N_2O_4(ж)$, определите, в каком направлении реакция происходит при стандартных условиях, и как будет влиять повышение температуры на ход процесса?

17. В реакции $A \rightarrow B$ энтальпия H убывает и энтропия S уменьшается. При каких условиях может быть возможным самопроизвольное протекание этой реакции? Ответ обоснуйте.

18. В реакции $A \rightarrow B$ энтальпия H возрастает и энтропия S увеличивается. При каких условиях может быть возможным самопроизвольное протекание этой реакции? Ответ обоснуйте.

19. Сформулируйте третий закон термодинамики, указав его значение.

20. Выполняются ли законы термодинамики для живых организмов? Ответ обоснуйте.

21. Что такое химическое сродство? Какова мера химического сродства по Вант-Гоффу?

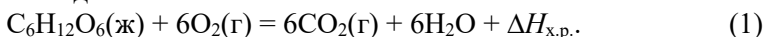
22. При каких условиях должна протекать химическая реакция, чтобы осуществляемая при этом работа была максимальной?

6.3. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ВЫПОЛНЕНИЮ РАСЧЁТНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ»

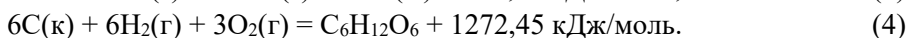
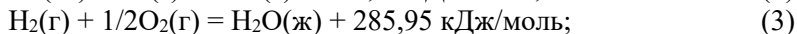
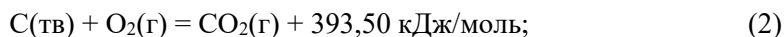
Примеры решения типовых задач

Задача 1

Условие. При хранении происходит медленное окисление моносахаридов кислородом воздуха с выделением тепла:



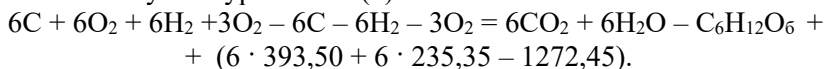
Найти тепловой эффект этой реакции $\Delta H_{\text{х.р.}}$, если известны теплоты образования соединений:



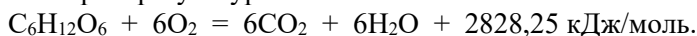
Решение. Эту задачу можно решить двумя способами.

1-й способ основан на том положении, что с термохимическими уравнениями можно производить те же математические действия, что и с обычными алгебраическими уравнениями (их можно складывать, вычитать, переносить члены).

Умножим все члены уравнений (2) и (3) на 6, затем сложим эти уравнения и вычтем из этой суммы уравнение (4):



Упростим и преобразуем уравнение



Ответ. $\Delta H_{\text{х.р.}} = 2828,25 \text{ кДж/моль}.$

2-й способ основан на применении следствия из закона Г. И. Гесса.

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum (iH_{\text{обр.}})_{\text{прод.}} - \sum (i\Delta H_{\text{обр.}})_{\text{исх.вещ.}}$$

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = 6\Delta H_{\text{обр.}}(\text{CO}_2) + 6\Delta H_{\text{обр.}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{обр.}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 6 \cdot 393,5 + \\ + 6 \cdot 285,35 - 1272,45 = 2828,25 \text{ кДж/моль}.$$

Задача 2

Условие. Определить теплоту образования метана, если теплота его сгорания $\Delta H_{\text{сгор.}}(\text{CH}_4) = -890,964 \text{ кДж/моль}$. Теплоты сгорания водорода и углерода соответственно равны $\Delta H_{\text{сгор.}}(\text{H}_2) = -286,043 \text{ кДж/моль}$, а $\Delta H_{\text{сгор.}}(\text{C графит}) = -353,796 \text{ кДж/моль}$.

Решение. Согласно следствию из закона Г. И. Гесса:

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum (i \Delta H_{\text{сгор.}})_{\text{исх.вещ.}} - \sum (i \Delta H_{\text{сгор.}})_{\text{прод.}}$$

Для реакции $\text{C}_{\text{графит}} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \Delta H_{\text{сгор.}}(\text{C}_{\text{графит}}) + 2\Delta H_{\text{сгор.}}(\text{H}_2) - \Delta H_{\text{сгор.}}(\text{CH}_4) = -353,796 + 2(-286,043) - \\ - (-890,964) = -353,796 - 2 \cdot 286,043 + 890,964 = -34,918 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ. $\Delta H_{\text{обр.}}(\text{CH}_4) = -34,918 \text{ кДж/моль}.$

Задача 3

Вопрос. В каком агрегатном состоянии (кристаллическом или парообразном) при одинаковой температуре энтропия 1 моль вещества больше?

Ответ. Энтропия – мера неупорядоченности состояния вещества. В кристалле частицы (атомы, ионы) расположены упорядоченно и могут находиться лишь в определённых точках пространства, а для газа таких ограничений нет. Объём 1 моль газа гораздо больше, чем объём 1 моль кристаллического вещества, так как возможность хаотичного движения молекул газа больше. Рассматривая энтропию как количественную меру хаотичности атомно-молекулярной

структуры вещества, можно заключить, что энтропия 1 моль паров вещества больше энтропии 1 моль его кристаллов при одинаковой температуре.

Задача 4

Вопрос. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе: $\text{CH}_{4(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})}$?

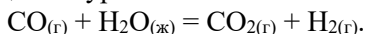
Ответ. Для ответа на данный вопрос следует вычислить ΔG_{298}^0 прямой реакции, используя справочные значения ΔG_{298}^0 реагирующих веществ, приведенные в таблице 6.2. Зная, что G есть функция состояния и для простых веществ, находящихся при стандартных условиях в устойчивых агрегатных состояниях, $\Delta G_{298}^0 = 0$, находим ΔG_{298}^0 процесса:

$$\Delta G_{298}^0 = 2(-137,27) + 2(0) - (-50,83 - 394,38) = +170,67 \text{ кДж.}$$

То, что $\Delta G_{298}^0 > 0$, указывает на невозможность самопроизвольного протекания прямой реакции при $T = 298 \text{ К}$.

Задача 5

Условие. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий S^0 веществ (табл. 6.2) вычислите ΔG_{298}^0 химической реакции (х.р.), протекающей по уравнению



Решение:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0; \quad H \text{ и } S - \text{функции состояния};$$

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = \sum(i \Delta H_{\text{обр.}}^0)_{\text{прод.}} - \sum(i \Delta H_{\text{обр.}}^0)_{\text{исх. вещ.}};$$

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = \sum(i S^0)_{\text{прод.}} - \sum(i S^0)_{\text{исх. вещ.}};$$

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = (-393,51 + 0) - (-110,52 - 285,95) = +2,96 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = (213,65 + 130,59) - (197,91 + 69,94) = 76,39 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{градус}};$$

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = +2,96 - 298(76,39 \cdot 10^{-3}) = -19,81 \text{ кДж};$$

$$\text{Ответ: } \Delta G_{\text{х.р.}}^0 = -19,81 \text{ кДж.}$$

Индивидуальные задания для самостоятельной работы по теме «Энергетика химических реакций»

1. Используя справочные данные таблицы 6.2, определите изобарный тепловой эффект ΔH_{298}^0 химической реакции (вариант из табл. 6.1 по заданию преподавателя) при условии, что все вещества, участвующие в реакции, находятся в идеальном газообразном состоянии. Сделайте вывод о выделении или поглощении теплоты в процессе реакции.

2. Определите изменение энтропии ΔS_{298}^0 химической реакции, протекающей при стандартных условиях в идеальном газообразном состоянии. Объясните знак изменения ΔS_{298}^0 , в результате данной реакции.

3. Напишите уравнение, связывающее изменение энергии Гиббса ΔG_{298}^0 при химической реакции с её тепловым эффектом ΔH_{298}^0 и изменением энтропии ΔS_{298}^0 и, подставив значения ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 , определите ΔG_{298}^0 в ходе реакции.

4. Определите изменение энергии Гиббса ΔG_{298}^0 химической реакции, используя табличные данные по ΔG_{298}^0 продуктов реакции и исходных веществ, сравнив вычисленное значение ΔG_{298}^0 с рассчитанным в п. 3.

5. По знаку изменения энергии Гиббса ΔG_{298}^0 в ходе реакции сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания прямой реакции при стандартных условиях.

Таблица 6.1 – Варианты химических реакций

№ Варианта	Химические реакции
1	$4\text{NH}_{3(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 4\text{NO}_{(\text{г})}$
2	$\text{CO}_{(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
3	$4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})}$
4	$2\text{CO}_{(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$
5	$2\text{CH}_{4(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{г})} + 4\text{H}_{2(\text{г})}$
6	$\text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{г})} + 4\text{H}_{2(\text{г})}$
7	$\text{CH}_{4(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})}$
8	$4\text{NH}_{3(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{N}_{2(\text{г})}$
9	$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
10	$4\text{NH}_{3(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 4\text{NO}_{(\text{г})}$
11	$2\text{CH}_{4(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{г})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
12	$\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$
13	$\text{CH}_{4(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})}$
14	$2\text{CH}_{4(\text{г})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})}$
15	$2\text{CO}_{(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$

Таблица 6.2 – Стандартные теплоты образования ΔH_{298}^0 , энергии Гиббса ΔG_{298}^0 и абсолютные энтропии ΔS_{298}^0 некоторых химических веществ

Химические вещества	Состояние	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль · К
C_2H_2	г	226,750	209,200	200,820
NO	г	90,370	86,690	210,200

C ₂ H ₄	г	52,280	68,173	219,450
H ₂ S	г	-20,150	-33,044	205,640
NH ₃	г	-46,190	-16,647	192,500
CH ₄	г	-74,850	-50,830	186,190
C ₂ H ₆	г	-84,670	-32,910	229,660
SO ₂	г	-297,110	-300,585	248,709
CO	г	-110,520	-137,270	197,910
CO ₂	г	-393,510	-394,380	213,650
H ₂ O	г	-241,830	-228,590	188,720
H ₂ O	ж	-285,950	-237,190	69,940
SO ₃	г	-395,800	-371,200	256,700
NO ₂	г	33,500	51,500	240,200
N ₂ O ₄	г	9,600	98,400	303,800
HCl	г	-92,310	-95,334	186,680
HF	г	-270,700	-272,800	178,700
HI	г	26,600	1,800	206,500
N ₂	г	0,000	0,000	200,000
C	тв(графит)	0,000	0,000	5,690
C	тв(алмаз)	1,828	2,833	2,360
H ₂	г	0,000	0,000	130,590
O ₂	г	0,000	0,000	205,030
Cl ₂	г	0,000	0,000	222,950
Fe	тв	0,000	0,000	192,500
S	тв(ромбическая)	0,000	0,000	31,910
P	г	314,640	278,280	163,100

6.4. ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ ЗНАНИЙ ПО ТЕМЕ «ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ»

1. Открытая система обменивается с окружающей средой:

а) энергией; б) веществом; в) работой; г) энергией и веществом.

2. Энтальпия – это энергия, которой обладает система при постоянстве:

а) давления; б) температуры; в) объема; г) массы.

3. Стандартной теплотой образования называют тепловой эффект образования 1 моль данного вещества из элементов при давлении:

а) $P < 0$; б) $P > 0$; в) $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па; г) $P = 3,045 \cdot 10^5$ Па.

4. Выражение первого закона термодинамики:

а) $Q = \Delta U + A$; б) $A = U - TS$; в) $PV = nRT$; г) $G = H - TS$.

5. Термодинамическая характеристика, не являющаяся функцией состояния:

- а) внутренняя энергия; б) энтальпия; в) энтропия; г) работа.

6. Основной закон термохимии открыл:

- а) Клаузиус; б) Карно; в) Клапейрон; г) Гесс.

7. Энергия Гиббса выражается равенством:

- а) $A = U - TS$; б) $G = H - TS$;

- б) $Q = \Delta U + P\Delta V$; г) $dS = \frac{\delta Q}{T}$.

8. Тепловой эффект химической реакции выражают в единицах:

- а) н/м; б) кг/м³; в) кДж/моль; г) кДж / м³.

9. Статистический характер второго закона термодинамики выражает уравнение:

- а) $dS = \frac{\delta Q}{T}$; б) $S = k \ln W$;

- в) $\Delta S = S_{\text{кон.}} - S_{\text{нач.}}$; г) $(\Delta S)_{\text{и,в}} \geq 0$.

10. Определение полного запаса внутренней энергии вещества:

- а) возможно экспериментально; б) невозможно экспериментально;
в) возможно расчётным способом; г) невозможно расчётным способом.

11. Формулировка закона Гесса:

- а) тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути реакции;
б) теплота, поглощаемая системой при постоянном объеме, равна изменению внутренней энергии системы;
в) теплота, поглощаемая системой при постоянном давлении, равна изменению энтальпии системы;
г) тепловой эффект реакции не зависит от начального и конечного состояния системы, а зависит от пути реакции.

12. Реакция в закрытой системе при $\Delta G < 0$ протекает:

- а) в прямом направлении; б) в прямом и обратном направлении;
в) в обратном направлении; г) не протекает реакция.

13. Объединённое уравнение первого и второго начал термодинамики:

- а) $TdS \geq dU + pdV$; б) $\delta Q = dU + pdV$;
в) $\Delta H = U_{\text{кон.}} - U_{\text{нач.}}$; г) $\Delta S = S_{\text{кон.}} - S_{\text{нач.}}$.

14. Изолированная система:

- а) обменивается с окружающей средой энергией;
б) обменивается с окружающей средой веществом;

- в) обменивается с окружающей средой работой;
г) не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом.

15. Самопроизвольными называются процессы:

- а) не требующие энергии извне; б) требующие энергии извне;
в) протекающие при высоком давлении; г) протекающие при низких температурах.

16. Равновесному процессу свойственны:

- а) максимальная работа и обратимость; б) максимальная работа и необратимость;
в) минимальная работа и обратимость; г) минимальная работа и необратимость.

17. Энтропия является как критерием возможности, направления и предела протекания процессов для систем:

- а) изолированных; б) закрытых;
в) открытых; г) адиабатно изолированных.

18. Математическим выражением второго закона термодинамики для любого произвольного обратимого процесса является уравнение:

- а) $\eta = Q_1 - Q_2 / Q_2$; б) $dS = \delta Q / T$;
в) $G = H - TS$; г) $A = U - TS$.

19. Для экспериментального определения тепловых эффектов химических реакций используется:

- а) поляриметр; б) спектрометр; в) калориметр; г) кондуктометр.

20. Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называют:

- а) кинетикой; б) катализом; в) электрохимией; г) термохимией.

21. Основным законом термохимии является закон:

- а) Ньютона; б) Гесса; в) Вант-Гоффа; г) Авогадро.

22. Верхний индекс в обозначении стандартных теплот образования и сгорания (ΔH^0_{f298} , ΔH^0_{c298}) означает:

- а) стандартные условия; б) критические условия;
в) нормальные условия; г) нестандартные условия.

23. Стандартные теплоты образования простых веществ (элементов) в устойчивом агрегатном состоянии равны:

- а) единице; б) нулю; в) бесконечности; г) десяти.

24. Стандартные теплоты образования относят к базисной температуре:

- а) 350; б) 273; в) 298; г) 500.

25. Стандартные теплоты сгорания относят к базисной температуре:

- а) 273; б) 350; в) 500; г) 298.

26. Обозначение стандартных теплот образования:

- а) ΔH_{c298} ; б) ΔG ; в) δW ; г) ΔH^0_{f298} .

27. В качестве стандартной принимают базисную температуру:

- а) 273; б) 298; в) 300; г) 500.

28. Размерность энтропии:

- а) Дж / (моль · К); б) Дж / моль; в) Дж / К; г) Дж / (г · К).

29. Самопроизвольный химический процесс в изолированной системе при $\Delta S > 0$ будет протекать:

- а) в прямом направлении; б) в прямом и обратном направлении;
в) обратном направлении; г) не будет протекать.

30. Для вычисления теплового эффекта реакции при стандартных условиях с использованием стандартных теплот образования участников реакции применяют формулу:

- а) $\Delta H^0_{298} = \sum i \Delta H^0_{298(\text{прод})} - \sum i \Delta H^0_{298(\text{исх})}$; б) $\delta Q = dU + PdV$;
в) $\Delta H^0_{298} = \sum \varphi_i \Delta H^0_{298(\text{исх})} - \sum \varphi_i \Delta H^0_{298(\text{прод})}$; г) $TdS \geq dU + PdV$.

31. Для вычисления теплового эффекта реакции при стандартных условиях с использованием стандартных теплот сгорания участников реакции применяют формулу:

- а) $\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \sum i \Delta H^0_{298(\text{прод})} - \sum i \Delta H^0_{298(\text{исх})}$; б) $\delta Q = dU + PdV$;
в) $\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \sum i \Delta H^0_{298(\text{исх})} - \sum i \Delta H^0_{298(\text{прод})}$; г) $TdS \geq dU + PdV$.

32. Самопроизвольный химический процесс в изолированной системе при $\Delta S < 0$ будет протекать:

- а) в прямом направлении; б) в обратном направлении;
в) в прямом и обратном направлении; г) не будет протекать.

33. Самопроизвольный химический процесс в изолированной системе при $\Delta S = 0$ будет протекать

- а) в состоянии химического равновесия; б) в прямом направлении;
в) в обратном направлении; г) не будет протекать.

34. Функция состояния системы энтропия S была введена:

- а) Г. Гессом; б) Р. Клаузиусом; в) Д. Менделеевым; г) П. Вааге.

35. Самопроизвольный химический процесс при $\Delta G > 0$ будет протекать в системе:

- а) в прямом направлении; б) когда в системе установилось равновесие;
в) в обратном направлении; г) процесс не возможен.

36. Критерием самопроизвольного протекания химической реакции в условиях постоянства давления и температуры является изменение:
- а) энергии Гельмгольца (ΔF); б) энергии Гиббса (ΔG);
 в) энтропии (ΔS); г) химического потенциала (μ).
37. Энтропия вещества при его плавлении, испарении и сублимации:
- а) не изменяется; б) увеличивается; в) уменьшается; г) равна нулю.
38. Энтропия вещества при его кристаллизации, конденсации и десублимации:
- а) увеличивается; б) не изменяется; в) равна нулю; г) уменьшается.
39. При нагревании системы величина её энтропии:
- а) уменьшается; б) не изменяется; в) увеличивается; г) равна нулю.
40. При охлаждении системы величина её энтропии:
- а) уменьшается; б) не изменяется; в) увеличивается; г) равна нулю.
41. С ростом величины термодинамической вероятности W системы значение её энтропии:
- а) уменьшается; б) не изменяется;
 в) увеличивается; г) сначала увеличивается, затем уменьшается.
42. При уменьшении величины термодинамической вероятности W системы значение её энтропии:
- а) уменьшается; б) не изменяется; в) увеличивается; г) равно нулю.
43. Величина энтропии S больше у веществ:
- а) газообразных; б) жидких; в) твердых; г) коллоидных.
44. Изменение величины стандартной энтропии рассчитывают по формуле:
- а) $\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$; б) $\Delta S^0_{298} = \sum (i S^0_{i298})_{\text{прод}} - \sum (i S^0_{i298})_{\text{исх}}$;
 в) $\Delta S \geq Q/T$; г) $\Delta S_{\text{ф.п}} = \Delta H_{\text{ф.п}} / T_{\text{ф.п.}}$.
45. Изменение величины энтропии одного моль вещества при его фазовом переходе рассчитывают по формуле:
- а) $\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$; б) $\Delta S^0_{298} = \sum (i S^0_{i298})_{\text{прод}} - \sum (i S^0_{i298})_{\text{исх}}$; в) $\Delta S \geq Q/T$;
 г) $\Delta S_{\text{ф.п}} = \Delta H_{\text{ф.п}} / T_{\text{ф.п.}}$.
46. Единицы измерения энергии Гиббса G :
- а) Дж/моль; б) Дж; в) Дж/моль·К; г) кДж.

47. Необратимыми называют процессы, протекающие:

- а) в прямом и обратном направлении; б) в одном направлении;
- в) при повышенных давлениях; г) при повышенных температурах.

48. Неупорядоченность системы характеризует термодинамическая функция:

- а) H ; б) S ; в) U, H ; г) G, A .

49. Экзотермическими называют процессы, протекающие:

- а) с увеличением объема; б) с выделением теплоты;
- в) с поглощением теплоты; г) с уменьшением объема.

50. Эндотермическими называют процессы, протекающие:

- а) с увеличением объема; б) с поглощением теплоты;
- в) с выделением теплоты; г) при постоянной температуре.

51. ΔH экзотермического процесса в термодинамике имеет знак:

- а) $-$; б) $+$; в) не имеет знака; г) \pm .

52. ΔH эндотермического процесса в термодинамике имеет знак:

- а) $+$; б) $-$; в) не имеет знака; г) \pm .

53. Величины энтропии трех агрегатных состояний одного и того же вещества находятся в следующем соотношении:

- а) $S_{\text{г}} > S_{\text{ж}} > S_{\text{т}}$; б) $S_{\text{ж}} > S_{\text{г}} > S_{\text{т}}$;
- в) $S_{\text{т}} > S_{\text{г}} > S_{\text{ж}}$; г) $S_{\text{т}} > S_{\text{ж}} > S_{\text{г}}$.

54. Критерием направленности изобарно-изотермического процесса в неизолированной системе является:

- а) энтропия; б) свободная энергия Гиббса; в) энергия Гельмгольца;
- г) энтальпия.

55. Критерием направленности процесса в изолированной системе является:

- а) энтропия; б) свободная энергия Гиббса; в) энергия Гельмгольца;
- г) энтальпия.

56. В самопроизвольном процессе величина свободной энергии Гиббса:

- а) только уменьшается; б) только увеличивается;
- в) может и увеличиваться и уменьшаться; г) равна нулю.

57. В самопроизвольном процессе тепловой эффект:

- а) только уменьшается; б) только увеличивается;
- в) может и увеличиваться и уменьшаться; г) равен нулю.

58. Все перечисленные свойства являются функциями состояния:

- а) U, S, A, H ; б) G, H, P, S ; в) S, H, G, U ; г) U, S, Q, V .

59. Приведённые параметры являются функциями процесса:

- а) A, H ; б) Q, H ; в) S, G ; г) Q, A .

60. При термохимической записи уравнения реакции показывают:

- а) тепловой эффект в самом уравнении реакции; б) численное значение температуры реакции; в) наличие катализатора; г) тепловой эффект после записи уравнения реакции.

61. Химическое сродство реагирующих веществ определяет:

- а) тепловой эффект реакции; б) обратимость реакции; в) реакционную способность веществ; г) агрегатное состояние веществ.

62. Мера химического сродства это:

- а) тепловой эффект; б) энтропия; г) максимальная полезная работа; д) внутренняя энергия.

63. Максимальная полезная работа, совершаемая химической системой, равна:

- а) начальному значению G ; б) конечному значению G ; в) убыли G ; г) росту G .

64. Реакция идёт в прямом направлении при:

- а) положительном значении химического сродства; б) отрицательном значении химического сродства; в) положительном значении максимальной полезной работы; г) отрицательном значении максимальной полезной работы.

65. Живые организмы являются системами:

- а) открытыми; б) закрытыми; г) изолированными; д) неравновесными.

66. Второй закон термодинамики применим для:

- а) Вселенной; б) одной молекулы; в) живого организма; г) системы реагирующих веществ.

67. Формулировка «при абсолютном нуле энтропия любого однородного тела равна нулю» составляет суть:

- а) первого закона термодинамики; б) второго; в) третьего; г) закона Гесса.

68. Научное положение «процесс теплопроводности необратим» составляет суть:

- а) первого закона термодинамики; б) второго; в) третьего; г) закона Гесса.

69. Для состояния устойчивого равновесия системы:

- а) значение G минимально; б) значение S максимально; в) значение S минимально; г) значение G максимально.

70. В равновесной системе:

- а) $\Delta S = 0$; б) $\Delta S > 0$; в) $\Delta G > 0$; г) $\Delta G = 0$.

Глава VII

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. КАТАЛИЗ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

7.1. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Основные понятия химической кинетики

Химическая кинетика (по греч. kinetikos – способный двигать) – учение о скоростях химических реакций. Это раздел химической науки, изучающий скорость и механизм химических реакций, а также зависимость их от различных факторов.

Знание механизма химических реакций и факторов, влияющих на них, позволяет решить основную задачу химической кинетики – управление химическими процессами с целью обеспечения их наибольшей скорости и максимально высокого выхода целевых продуктов.

Скорость химической реакции (v) – это число элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени в единице объема (в гомогенных реакциях) или на единице поверхности раздела фаз (в гетерогенных реакциях).

Гомогенными называются реакции, в которых вещества и продукты реакции находятся в одной фазе (газовой или жидкой).

Если реагирующие вещества находятся в разных фазах (твердая и жидкая, газовая и жидкая, твердая и газовая), реакции называются *гетерогенными*.

Количественное выражение скорости химической реакции (v) – изменение концентрации какого-либо реагента или полученного продукта в единицу времени (τ) при неизменном объеме системы V . Размерность скорости v [моль/л·с], иногда [моль/л·мин] и [моль/л·ч].

Скорость реакции в течение времени меняется, поэтому определяют среднее значение скорости за определенный промежуток времени.

Средняя скорость химической реакции ($v_{\text{ср}}$) равна отношению изменения концентрации одного из веществ (реагентов или продуктов) $\Delta c = c_2 - c_1$ к промежутку времени $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$, в течение которого это изменение происходит:

$$v_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1}. \quad (7.1)$$

Величина скорости всегда положительна $v > 0$. Поэтому, когда изучается концентрация одного из исходных веществ, которая в ходе химической реакции уменьшается $\Delta c < 0$, в правой части выражения (7.1) ставится знак «минус». Знак «плюс» в выражении (7.1) относится к случаю, когда рассматривается концентрация одного из полученных продуктов, для которых $c_2 > c_1$ и $\Delta c > 0$.

В ходе химических реакций концентрации веществ меняются непрерывно. Средняя скорость реакции неодинакова в интервале времени $\Delta \tau$ и не отражает истинное её значение в данный момент времени. Поэтому находят величину *скорости реакции в данный момент времени*, называемой мгновенной скоростью.

Мгновенная скорость – первая производная концентрации по времени:

$$v_{\text{мгн}} = \pm \frac{dc}{d\tau}. \quad (7.2)$$

Для определения мгновенной скорости $v_{\text{мгн}}$ пользуются графической зависимостью концентрации одного из продуктов от времени $c = f(\tau)$ (рис. 7.1). Как видно из рисунка 7.1, в момент времени τ_i (точка В) мгновенная скорость $v_{\text{мгн}}$ равна тангенсу угла наклона касательной AD, проведенной в точке В ($\text{tg } \alpha$): $dc/d\tau = \text{tg } \alpha$.

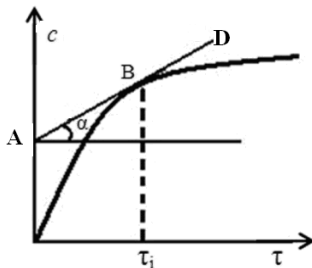
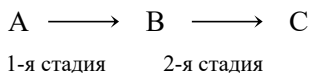


Рис. 7.1. Графическое определение мгновенной скорости реакции:

τ_i – момент времени, для которого определяется мгновенная скорость реакции; В – точка на кривой, соответствующая моменту времени реакции τ_i ; AD – касательная к кривой в точке В.

В большинстве химических реакций превращение реагентов в продукты происходит через ряд промежуточных стадий, которые называются *элементарными стадиями*. Полную последовательность всех элементарных стадий химической реакции называют ее *механизмом*. Например, двустадийный процесс протекает по схеме:



В данном случае вторая стадия следует после первой. Стадии, следующие одна за другой, называются *последовательными*.

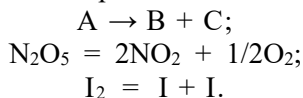
Если из одного вещества А одновременно образуются два разных вещества В и С, то такие стадии называются *параллельными*. Схема параллельных стадий:



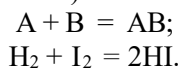
Та элементарная стадия, которая протекает медленнее, чем другие, называется *лимитирующей*. Лимитирующая стадия определяет скорость реакции в целом.

Молекулярность реакций. В элементарном акте химической реакции могут принимать участие одна, две или три молекулы. Число молекул, одновременно участвующих в акте химического превращения, называется *молекулярностью*. По этому признаку различают мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции.

Мономолекулярные – реакции разложения:

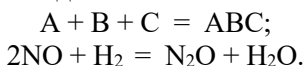


Бимолекулярные – реакции, в элементарном акте которых участвуют две молекулы (различные или одинаковые):



Реакции бимолекулярные встречаются наиболее часто.

Тримолекулярные – реакции, в элементарном акте которых участвуют три молекулы одного или разных видов:



По кинетической теории *условием взаимодействия молекул* является *одновременное столкновение их друг с другом*. Вероятность одновременного столкновения трёх молекул определенного вида очень мала, поэтому тримолекулярные реакции немногочисленны. *Тетрамолекулярные* маловероятны.

Если реакция сложная, можно говорить лишь о молекулярности её отдельных стадий; представление о молекулярности сложной реакции не имеет смысла.

Факторы, влияющие на скорость химических реакций

1. *Природа реагентов* (внутримолекулярные химические связи в молекулах реагирующих веществ и межмолекулярные или ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия). Более сильным является взаимодействие между полярными молекулами, что обеспечивает большую скорость реакции между ними. Ионогенные гетерополярные вещества в водных растворах находятся в виде ионов и потому реагируют между собой очень быстро. Химическая природа реагентов является одним из определяющих факторов кинетики химических реакций.

2. *Физическое состояние реагирующих веществ*, в том числе агрегатное состояние и внутреннее, например возбуждённое, степень дисперсности или раздробленности веществ (площадь поверхности твёрдофазных реагентов).

3. *Среда*, в которой протекает реакция, *природа растворителя*.

4. *Концентрация реагирующих веществ*.

5. *Внешние условия* (температура, давление, присутствие катализаторов).

Зависимость скорости химических реакций от концентрации реагирующих веществ

Выражается *законом действующих масс*, установленным в 1864–1967 гг. К. Гульбергом и П. Вааге. Это *основной закон химической кинетики*. Согласно *закону действующих масс*, при постоянной температуре скорость реакции пря-

мо пропорциональна произведению молярных концентраций всех реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, стоящим перед этими веществами в термохимическом уравнении химической реакции.

Следует отметить, что закон действующих масс справедлив лишь для простейших реакций, термохимическая запись которых соответствует механизму данного химического процесса.

Применительно к обратимой реакции $2A + B \rightleftharpoons A_2B$ математические выражения закона действующих масс или кинетические уравнения реакций для прямого и обратного процессов имеют вид:

$$\bar{v} = \bar{k} c^2(A) \cdot c(B), \quad (7.3)$$

$$\bar{v} = \bar{k} c(A_2B), \quad (7.4)$$

где \bar{k} и \bar{k} – коэффициенты пропорциональности, называемые константами скорости соответственно прямой и обратной химических реакций; c – концентрации веществ в данный момент времени.

Кинетическим уравнением называется математическое выражение зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Как следует из кинетических уравнений (7.3) и (7.4), *константа скорости реакции* k численно равна скорости реакции при концентрациях каждого из реагирующих веществ, равных единице:

$$\bar{k} = \bar{v} \text{ при } c(A) = c(B) = 1 \text{ моль/л;}$$

$$\bar{k} = \bar{v} \text{ при } c(A_2B) = 1 \text{ моль/л.}$$

Численная величина k зависит от выбора единиц измерения концентрации и времени, природы реагирующих веществ, температуры среды, в которой протекает реакция, наличия посторонних примесей.

Чем больше константа скорости k , тем быстрее протекает реакция. Уравнения, представляющие собой математические выражения закона действующих масс, или кинетические уравнения данной химической реакции, применимы только к идеальным растворам. При применении этих соотношений к реальным системам концентрации (c) нужно заменить активностями (a).

Порядок реакции. Показатель степени при концентрации данного вещества в кинетическом уравнении химической реакции называется *частным порядком химической реакции по данному веществу*.

Сумма показателей степеней при концентрациях всех реагирующих веществ, входящих в кинетическое уравнение, называется *общим порядком реакции*. *Общий порядок n* равен сумме частных порядков по соответствующим веществам. Например, для приведенной выше химической реакции частный порядок по веществу А: $n(A) = 2$, по веществу В: $n(B) = 1$. Общий порядок n для данной реакции:

$$n = n(A) + n(B) = 2 + 1 = 3.$$

Если общий порядок реакции равен единице ($n = 1$), то эта реакция – первого порядка, если $n = 2$ – второго порядка и т. д.

Порядок в большинстве случаев меньше молекулярности или равен ей.

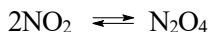
Причины различия порядка реакции и её молекулярности

1. *При условии большого избытка одного из реагирующих веществ по сравнению с другими* (в этом случае его концентрация остается практически постоянной в течение реакции). В таком случае порядок реакции получается на единицу меньше, чем следовало бы ожидать по стехиометрическому уравнению.

2. *Если реакция сложная*, т. е. протекает в несколько стадий, общая скорость реакции определяется скоростью наиболее медленной стадии и порядок реакции равен молекулярности самой медленной стадии реакции.

3. *Порядок зависит от условий протекания реакции*. Меняя их, можно изменить порядок (например, снизить его путём изменения концентрации или давления).

Кинетические уравнения составляют в результате экспериментального изучения механизма химических реакций и определения частных порядков по каждому из реагентов. Вследствие многостадийности большинства химических процессов *порядок реакции часто не совпадает с её молекулярностью и не соответствует стехиометрическим коэффициентам*. Молекулярность и порядок совпадают только для простейших реакций или отдельных элементарных стадий химических реакций. Например, для одностадийной обратимой химической реакции:



кинетические уравнения имеют вид:

$$\bar{v} = \bar{k} c^2(\text{NO}_2). \quad (7.5)$$

Порядок $n(\text{NO}_2) = 2$:

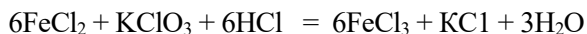
$$\bar{v} = \bar{k} c(\text{N}_2\text{O}_4). \quad (7.6)$$

Порядок $n(\text{N}_2\text{O}_4) = 1$.

Прямая реакция – бимолекулярная 2-го порядка, а обратная реакция – мономолекулярная 1-го порядка.

Скорость сложной многостадийной реакции будет описываться кинетическим уравнением ее лимитирующей стадии, протекающей с наименьшей скоростью.

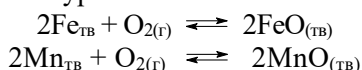
В одностадийных процессах, протекающих в газовой фазе, порядок процесса, как правило, совпадает с его молекулярностью. В большинстве же случаев порядок процесса не совпадает с его молекулярностью и может равняться нулю, дробному или целому числу. Порядок сложных процессов может изменяться в пределах от нуля до трех, принимая в одних случаях одно значение, а в других (при других условиях) – другое дробное или целое значение. Для большинства реакций порядок всегда отличается от суммы стехиометрических коэффициентов в их уравнении. Например, в термохимическом уравнении окислительно-восстановительной реакции:



сумма стехиометрических коэффициентов прямой реакции равна 13, а порядок ее, по опытным данным, равен трем.

Применение закона действующих масс к гетерогенным реакциям

Если в реакции наряду с газами участвуют твердые или жидкие вещества, то концентрации последних в ходе реакции не изменяются, так как давление насыщенного пара над каждым твердым или жидким веществом при постоянной температуре остается неизменным. Возможен также случай, когда одно из реагирующих веществ взято в большом избытке по сравнению с другими веществами, тогда его концентрация в ходе реакции практически не изменяется. Если концентрация какого-либо вещества в ходе реакции не изменяется, то в математическом выражении закона действующих масс эта концентрация не пишется, а входит в константу скорости реакции. Например, математические выражения закона действующих масс для прямой и обратной реакций, протекающих по термохимическим уравнениям:



имеют вид:

$$\vec{v} = \vec{k} c(\text{O}_2) \quad \text{и} \quad \vec{v} = \vec{k} . \quad (7.7)$$

Однако константы скоростей прямых, как и константы скоростей обратных реакций, при одних и тех же условиях не равны между собой, поскольку природа твердых веществ, участвующих в этих реакциях, различна.

Влияние температуры на скорость реакций

С повышением температуры скорость эндотермических химических реакций возрастает. В уравнении химической кинетики влияние температуры сказывается лишь на изменении константы скорости химической реакции k . С возрастанием температуры растет k и, следовательно, увеличивается скорость v химической реакции. Количественно влияние температуры на скорость химической реакции определяется приближенным правилом Вант-Гоффа и уравнением Аррениуса.

Согласно *правилу Вант-Гоффа*, при повышении температуры на каждые 10° при $P = \text{const}$ константа скорости реакции увеличивается в 2–4 раза.

Правило Вант-Гоффа математически можно записать в следующих формулах:

$$\begin{aligned} \frac{v_{T+10}}{v_T} &= \frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma = 2-4 \approx 3; \\ \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} &= \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \end{aligned} \quad (7.8)$$

где γ – температурный коэффициент скорости химической реакции, показывающий, во сколько раз увеличивается константа скорости реакции при повышении температуры на каждые 10° .

Согласно Вант-Гоффу, величина γ является величиной постоянной. В действительности же этот коэффициент резко уменьшается при повышении температуры. Поэтому правило Вант-Гоффа дает удовлетворительные результаты лишь в сравнительно узком интервале температур. В широком интервале температур оно не пригодно.

Более точная зависимость константы скорости химической реакции от температуры установлена немецким ученым Вант-Гоффом и шведским ученым Аррениусом исходя из общих термодинамических положений путем анализа уравнения изохоры Вант-Гоффа. Полученное ими математическое выражение представляет дифференциальную зависимость скорости реакции от температуры и носит название уравнения Аррениуса и Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (7.9)$$

где k – константа скорости реакции; T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная; E – энергия активации реакции.

В интегральной форме уравнение Аррениуса имеет вид:

$$\begin{aligned} \ln k &= -\frac{E}{RT} + \text{const}; & \lg k &= -\frac{E}{2,3RT} + \text{const}; \\ \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} &= -\frac{E}{R}; & \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} &= -\frac{E}{4,575} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right). \end{aligned} \quad (7.10)$$

В экспоненциальной форме:

$$k = Ae^{-E/RT}, \quad (7.11)$$

где e – основание натурального логарифма; A – предэкспоненциальный множитель.

Согласно теории соударений

$$A = pZ,$$

где p – стерический фактор, учитывающий пространственное расположение молекул в момент их химического взаимодействия; Z – общее число столкновений между молекулами в единицу времени в единице объема.

Величина p зависит от природы реагирующих веществ и может изменяться в пределах от 10^{-8} до 1. Этот фактор учитывает, что не всегда при столкновении активных молекул между ними происходит реакция. Необходимо, чтобы молекулы были ориентированы друг к другу своими наиболее реакционноспособными атомами. При этом соударение должно быть достаточно длительным для перераспределения химических связей внутри молекул. Коэффициент p не может быть рассчитан на основании теории соударений и для каждой реакции определяется экспериментально. Поэтому необходимость его введения является основным недостатком теории соударений. С помощью уравнения (7.11) можно показать, что эмпирическое правило Вант-Гоффа справедливо только для тех реакций, для которых энергия активации составляет 50–100 кДж/моль.

Энергия активации

Согласно теории активных соударений Аррениуса, необходимыми условиями взаимодействия двух частиц являются: 1) столкновение их; 2) активное состояние их в момент столкновения; 3) благоприятная ориентация их друг относительно друга, что особенно важно для поверхностно-активных веществ и асимметричных молекул.

Избыточная энергия молекулы по сравнению со средней ее величиной, которая необходима для осуществления акта химического взаимодействия, называется *энергией активации* E . Энергия активации необходима для преодоления сил отталкивания (энергетического барьера), возникающих между электронными оболочками взаимодействующих атомов. Величина энергии активации E находится по экспериментальным данным на основании уравнения Аррениуса или с помощью графической зависимости $\ln k = f(1/T)$ (рис. 7.2). Как видно из рисунка 7.2, функция $\ln k = f(1/T)$ представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен:

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{E}{R}.$$

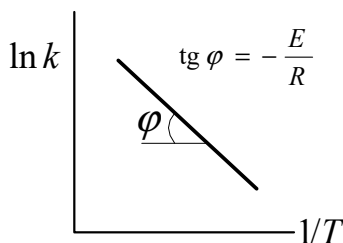


Рис. 7.2. Зависимость $\ln k$ от $1/T$

Группировку частиц, находящихся в процессе их взаимодействия, называют *активным комплексом*. Если переход системы из одного состояния в другое не связан с образованием активного комплекса, то энергия активации такого перехода равна нулю и процесс протекает практически мгновенно. Например, реакции между ионами в растворах, диффузия в идеальных газах и др. Согласно теории переходного состояния или активного комплекса, энергия, необходимая для образования активного комплекса, называется *энергией активации реакции*. *Активным комплексом* называется переходное, промежуточное состояние реагирующих веществ, при котором становится возможным перераспределение химических связей, а именно ослабление старых химических связей и укрепление новых. Изменение энергии реагирующей системы $A_2 + B_2 = 2AB$ с переходным промежуточным активированным комплексом представлено на рисунке 7.3.

Рассмотрим реальный пример реакции образования HI из H_2 и I_2 . Активный промежуточный комплекс в этой реакции имеет пространственную конфигурацию в виде равнобедренной трапеции, так как при этом тратится наименьшее количество энергии. Данная реакция протекает по схеме:

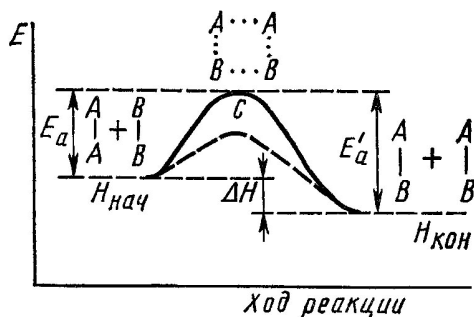
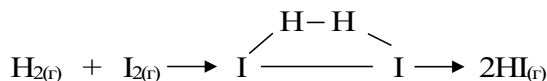


Рис. 7.3. Изменение энергии реагирующей системы $\text{A}_2 + \text{B}_2 = 2\text{AB}$, где $H_{\text{нач}}$ – энергия начального состояния (исходного вещества); $H_{\text{кон}}$ – энергия конечного состояния (продукта реакции); E_a – энергия активации прямой реакции; E_a' – энергия активации обратной реакции; C – активированный комплекс; ΔH – тепловой эффект реакции.

Старые связи в активном комплексе (Н–Н) и (I–I) ослабевают, а новые связи (Н–I) укрепляются.

Графически изменение энергии системы в ходе экзотермической реакции, идущей с выделением тепла ΔH , показано на рисунке 7.4.

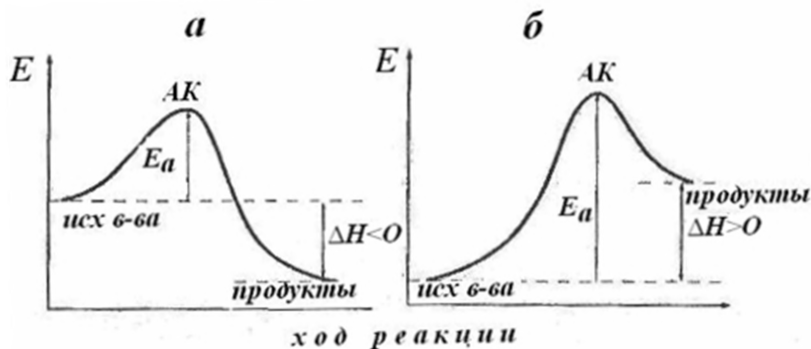


Рис. 7.4. Энергетические диаграммы экзотермических (а) и эндотермических (б) реакций (АК – активный комплекс)

При переходе из исходного начального состояния в конечное система преодолевает энергетический барьер, для чего необходима энергия активации E_a . Разность энергии конечного и начального состояний будет равна тепловому эффекту реакции ΔH . Степень активации молекул по отношению к тому или иному процессу может увеличиваться при воздействии температуры. Поэтому

при повышении температуры энергия активации для эндотермических реакций уменьшается, а скорость растет.

Влияние температуры на скорость биологических процессов

Биологическая жизнь может существовать в пределах интервала температур от -100 до $+100^{\circ}\text{C}$. Для биологических процессов большое значение имеет не только уровень температуры, но и определенный температурный интервал. Если бы средняя годовая температура на Земле неожиданно повысилась или понизилась на 10° , основные формы жизни на ней погибли бы. Температурные границы активной жизнедеятельности большинства живых организмов еще более узки (примерно от $+1$ до $+45^{\circ}\text{C}$). Лишь немногие организмы могут длительно существовать при более высоких или более низких температурах. Так, на Аляске водится насекомое «каменная муха», которая вполне нормально развивается при 0°C . Треска проявляет максимум биологической активности при температуре морской воды ниже 0°C . Кроме того целая группа живых существ – светящиеся бактерии, споры мха, семена некоторых злаков – оживают даже после охлаждения при температуре жидкого гелия (-269°C).

Биологические процессы имеют свои температурные границы, за пределами которых происходит резкое уменьшение скорости и наступает их полное прекращение – смерть.

В известной степени тепло повышает жизнедеятельность и ускоряет жизненные процессы, благотворно влияя на рост и размножение организмов. Но если температура превысит определенный предел, эти процессы быстро подавляются. На биологической кривой можно установить три характерные точки: минимальная температура (около 0°C), оптимальная и максимальная. В интервале от минимума до максимума температур интенсивность биологического процесса растет, и здесь наблюдается подчинение правилу Вант-Гоффа. При дальнейшем повышении температуры организм погибает. Это положение хорошо иллюстрирует рисунок 7.5, где показана зависимость энергии дыхания зерна пшеницы от температуры.

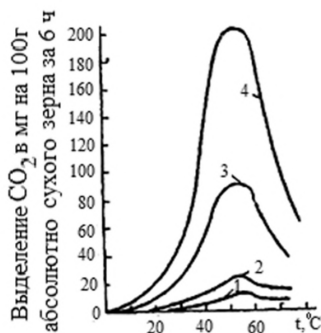


Рис. 7.5 Иллюстрация зависимости активности фермента в зерне пшеницы от температуры: 1– влажность зерна 14%, 2– 16%, 3 – 18%, 4–22%

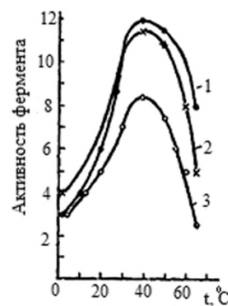


Рис. 7.6. Зависимость активности трипсина у различных животных от температуры: 1 – собака, 2 – окунь, 3 – треска.

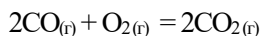
Температура тела у большинства животных организмов колеблется в пределах 35–40°C, однако и здесь имеются отступления. Так, температура тела некоторых певчих птиц равна 45°C. Один вид холоднокровных, но «тепlostойких» рыб прекрасно себя чувствует в горячих источниках острова Цейлон при температуре около 50°C. Самые «жаростойкие» организмы можно найти в мире бактерий и растений. Как известно, некоторые бактерии выживают при 70°C и выше, убить их удается только при длительном кипячении. В качестве примера можно назвать водоросль хлореллу, которая выдерживает 85°C. Она водится в горячих источниках Йеллоустонского заповедника в США. Есть бактерии, способные вести нормальную жизнь и при температурах выше 100°C.

Основными причинами гибели организмов под влиянием высоких температур является распад белков протоплазмы, а также образование токсичных промежуточных и конечных продуктов распада. При распаде белков нарушается субмикроскопическая структура протопласта и соответственно координация физико-биологических процессов, регулируемых системой сопряженно действующих ферментов. Помимо распада белков, при повышенных температурах происходит дезактивация ферментов, которая также губительна для организмов. Если проследить зависимость активности любого фермента от температуры, можно заметить ту же закономерность, что и на рисунке 7.5, т. е. те же характерные температурные точки: минимум, оптимум и максимум. В качестве примера на рисунке 7.6 приведены кривые активности фермента трипсина у различных животных в зависимости от температуры. Аналогичную картину дают и другие ферменты. В основе жизненных процессов лежит целый ряд последовательных органически связанных друг с другом биохимических реакций, регулируемых большим числом различных ферментов. Поэтому достаточно вывести из строя хотя бы один из этих ферментов (или даже нарушить гармонию их действия), как наступает дезинтеграция жизненных процессов и, как результат, гибель организма.

7.2. КАТАЛИЗАТОРЫ. КАТАЛИЗ

Основные понятия и определения катализа

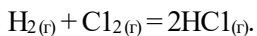
Вещество, изменяющее скорость реакции и восстанавливающее свои химические свойства к концу реакции, называется *катализатором*. Катализатор, увеличивающий скорость реакции, называется *положительным*. Например, реакция



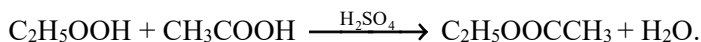
в отсутствие катализатора даже при сравнительно высоких температурах протекает медленно. В присутствии катализаторов MnO_2 , Ag_2O , Co_2O_3 эта реакция протекает с большой скоростью даже при 243 К. Следовательно, вещества MnO_2 , Ag_2O , Co_2O_3 являются положительными катализаторами по отношению к данной реакции.

Катализатор, уменьшающий скорость реакции, называется *отрицательным катализатором*, или *ингибитором*. Например, кислород O_2 и хлористый

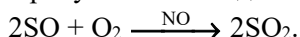
азот NCl_3 являются отрицательными катализаторами, или ингибиторами, по отношению к реакции



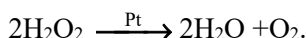
Процесс изменения скорости реакции под действием катализатора называется **катализом**. Катализ делится на три вида: гомогенный, гетерогенный и биологический (ферментативный). Если катализатор и вещества, участвующие в реакции, находятся в одной фазе, катализ называется *гомогенным*. Например, реакция образования уксусноэтилового эфира из этилового спирта и уксусной кислоты в присутствии серной кислоты, протекающая в жидкой фазе:



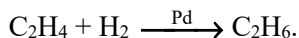
Примером гомогенной реакции, протекающей в газовой фазе, является окисление сернистого газа в присутствии оксида азота NO :



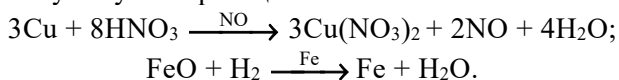
Если катализатор и вещества, участвующие в реакции, находятся в разных фазах, катализ называется *гетерогенным*. Например, реакция разложения пероксида водорода, протекающая в присутствии раздробленной платины (платиновой черни):



Частным случаем гетерогенного катализа является микрогетерогенный катализ, осуществляемый на катализаторах, раздробленных до коллоидного состояния. Например, реакция гидрирования этилена, протекающая в присутствии коллоидной дисперсии палладия:



Если катализатор образуется в процессе реакции, то она называется *автокаталитической*. Примерами положительного гетерогенного автокаталитического процесса могут служить реакции:



Первая реакция самоускоряется оксидом азота NO , а вторая – свободным железом Fe . Время, в течение которого накапливается такое количество катализатора, при котором скорость реакции становится измеримой, называется *периодом индукции* автокаталитической реакции.

Особенности катализаторов

Все катализаторы, применяющиеся в лабораториях и промышленности, характеризуются следующими особенностями.

1. Катализаторы изменяют скорость лишь тех реакций, которые термодинамически возможны при данных условиях. Поэтому, прежде чем подбирать катализатор для той или иной реакции, нужно определить, возможна ли эта реакция при данных условиях или нет.

2. Катализаторы непосредственно участвуют в реакциях образования промежуточных продуктов, изменяя тем самым число и вид элементарных стадий

процесса. При этом катализатор к концу каждого цикла восстанавливает свои химические свойства. Следствием изменения числа и вида элементарных стадий процесса является уменьшение энергии активации и, следовательно, увеличение скорости реакции в случае положительного катализа.

3. Величина теплового эффекта реакции в присутствии катализатора не изменяется.

4. Катализаторы в случае обратимых реакций не смещают химического равновесия, а изменяют лишь время его достижения. Катализатор не изменяет термодинамических характеристик реакции. Он изменяет лишь кинетические ее характеристики (энергию активации E и предэкспоненциальный множитель pZ).

5. Катализаторы действуют специфически, селективно (избирательно). Это означает, что данный катализатор действует не на всякую реакцию, а лишь на одну или небольшую группу определенных реакций. Если данные вещества могут реагировать по различным термохимическим направлениям, то один катализатор изменяет скорость по одному пути, другой – по другому. Так, этиловый спирт в присутствии медного катализатора при 473–523 К, распадается преимущественно на ацетальдегид и водород:



в присутствии Al_2O_3 или ThO_2 при 623–633 К – на этилен и водяной пар:



а при 413–523 К – на диэтиловый эфир и водяной пар:



Теория гомогенного катализа

Для объяснения катализа предложено несколько различных теорий: химическая (теория промежуточных соединений), физическая (различные варианты адсорбционных теорий), электронная и цепная.

В гомогенном катализе наибольшее распространение получила теория промежуточных соединений, предложенная французским ученым П. Сабатье и развитая в работах Н. Д. Зелинского и его учеников. Основные положения этой теории:

1) катализатор активно вступает в химические реакции с исходными веществами, образуя неустойчивые промежуточные соединения, последующее превращение которых приводит к образованию нужных продуктов реакции и регенерации (восстановления) катализатора;

2) химическое взаимодействие катализатора с исходными веществами изменяет термохимический путь реакции, вследствие чего уменьшается энергия активации и увеличивается скорость реакции в случае положительного катализа и увеличивается энергия активации и уменьшается скорость реакции в случае отрицательного катализа. В общем виде это можно представить следующими схемами.

Одно исходное вещество:

а) $\text{A} \rightarrow \text{B}$ (некаталитическая реакция);

б) $\text{A} + \text{K} \rightarrow \text{AK}$ (первая стадия каталитического цикла превращений);

в) $\text{AK} \rightarrow \text{B} + \text{K}$ (вторая стадия каталитического цикла превращений).

Два исходных вещества:

а) $A + B \rightarrow C + D$ (некаталитическая реакция);

б) $B + K \rightarrow BK$ (первая стадия каталитического цикла превращений);

в) $BK + A \rightarrow C + D + K$ (вторая стадия каталитического цикла превращений).

Сумма стадий (б) и (в) дает реакцию (а).

Примерами могут служить реакция разложения перекиси водорода в присутствии йода:

а) $2H_2O_2 \xrightarrow{I_2} 2H_2O + O_2$;

б) $H_2O_2 + I_2 \rightarrow 2HI + O_2$;

в) $H_2O_2 + 2HI \rightarrow 2H_2O + I_2$;

и реакция окисления сернистого газа в присутствии NO:

а) $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{NO_2} SO_3$;

б) $\frac{1}{2}O_2 + NO \rightarrow NO_2$;

в) $NO_2 + SO_2 \rightarrow SO_3 + NO$.

Теория гетерогенного катализа

1. Всякая гетерогенная каталитическая реакция начинается с адсорбции молекул исходных веществ на поверхности твердого катализатора. При этом лишь *обратимая активированная адсорбция приводит к реакции в поверхностном слое катализатора*. Необратимая активированная адсорбция вредна для катализа, так как блокирует поверхность катализатора (покрывает прочными поверхностными соединениями) и, следовательно, его дезактивирует.

2. При обратимой активированной адсорбции молекул исходных веществ на поверхности твердого катализатора ослабевают связи между атомами в молекулах (происходит деформация молекул), следствием чего является локализация реакции на поверхности раздела и увеличение ее скорости. Следовательно, катализ происходит в молекулярном поверхностном слое катализатора.

3. Каталитическая активность и селективные свойства катализатора определяются величиной его удельной поверхности, а также геометрической и энергетической неоднородностью активных центров, расположенных на этой поверхности.

Факторы, влияющие на активность катализаторов

Активность того или иного катализатора зависит от многих факторов. Изменяя эти факторы соответствующим образом, можно целенаправленно изменять активность (а также и селективность) катализатора. Основными факторами, влияющими на активность катализаторов являются следующие.

1. *Количество катализатора*. При неизменных условиях скорость каталитической реакции пропорциональна количеству катализатора.

2. *Степень дисперсности катализатора*. Активность катализатора пропорциональна степени его дисперсности δ и при некотором значении δ достигает максимума. Например, максимальную активность имеет платиновый катализатор при линейных размерах кристаллов $50 \cdot 10^{-10}$ м, никель-алюминиевый катализатор – $80 \cdot 10^{-10}$ м, оксид марганца (II) – $20 \cdot 10^{-10}$ м.

3. *Различные добавки к катализаторам.* Активность того или иного катализатора может быть резко повышена или понижена различными добавками.

Добавки, увеличивающие активность катализатора, называются *промоторами*, или *активаторами катализаторов*.

Промоторами являются в основном оксиды различных металлов, обладающие высокими температурами плавления и кипения. Поэтому промоторы не только стабилизируют структуру катализаторов, но и геометрически упорядочивают его поверхность, увеличивая тем самым число каталитически активных центров на этой поверхности.

Каталитические яды при адсорбции образуют с поверхностными атомами катализатора прочные поверхностные соединения, вследствие чего активная каталитическая поверхность катализатора уменьшается и активность его падает.

Добавки, дезактивирующие катализатор, называются *каталитическими ядами*. Отравление, после которого катализатор восстанавливает свою активность при внесении его в исходную смесь, не содержащую каталитических ядов, называется обратимым. Отравление, в результате которого катализатор «погибает», называется необратимым.

4. *Температура.* От температуры зависит не только скорость реакции, но и активность, селективность и долговечность катализатора. Каждый катализатор в зависимости от условий его приготовления проявляет по отношению к данной реакции максимальную активность при строго определенной температуре.

Современная химическая промышленность на 90% является каталитической. Катализ позволяет создавать различные вещества, необходимые для медицины, сельского хозяйства, пищевой, текстильной и других отраслей промышленности.

Ферменты как катализаторы

В процессе жизнедеятельности в любом живом организме совершаются сложнейшие и многообразные превращения химических веществ различной природы. Подавляющее большинство, а по некоторым данным, даже все химические реакции в живых организмах протекают с участием *биологических катализаторов – ферментов*. Этим и объясняется легкость течения этих реакций.

Ферментативный катализ существенно отличается от химического катализа. Эти отличия сводятся к следующему.

Высокая каталитическая активность. По своей активности биологические катализаторы в миллионы раз превосходят активность химических катализаторов. Например, 1 моль фермента сахарозы способен расщепить за 1 с 1000 моль свекловичного сахара.

Высокая химическая специфичность. В отличие от химических катализаторов, ферменты обладают значительно большей специфичностью: каждый из них действует лишь на строго определённую реакцию или группу реакций, протекающих в организме.

Специфичность ферментов подразделяется на абсолютную (или химическую) и стереохимическую.

Абсолютная специфичность – это действие каждого фермента на вещество строго определенного химического состава. Например, фермент уреазы катализирует только гидролиз мочевины, фермент пепсин – только расщепление белков.

Стереохимическая специфичность заключается в том, что ферменты действуют только на определенные стереоизомеры органических соединений. Например, фермент α -глюкозидаза действует только на α -глюкозиды, а β -глюкозидаза – на β -глюкозиды.

Строение ферментов. Каждый фермент содержит белок, которым и обусловлена высокая специфичность биологических катализаторов. По своему строению ферменты подразделяются на два больших класса: однокомпонентные и двухкомпонентные. *К однокомпонентным относятся ферменты, состоящие только из белковых тел, которые обладают каталитическими свойствами.* У этих ферментов роль активных групп выполняют определенные химические группировки, входящие в состав белковой молекулы и получившие название активных центров.

К двухкомпонентным относятся такие ферменты, которые состоят из белковой и небелковой части, называемой простетической группой. Было предложено активную простетическую группу называть *агон*, а белковый носитель – *ферон* или, иначе, апофермент. Исследования показали, что белковая часть двухкомпонентного фермента оказывает решающее влияние на специфичность его действия. Вместе с тем *соединение активной группы с белком приводит к огромному возрастанию ее каталитической активности.*

Влияние внешних условий. По своей природе ферменты значительно более чувствительны к изменению внешних условий по сравнению с неорганическими катализаторами. В частности, *ферменты «работают» в значительно более узком диапазоне температур. Температурный оптимум большинства растительных ферментов 40–60°C, животных ферментов 40–50°C.* Если температура превысит эти пределы, активность фермента очень быстро падает, а при 70–80°C происходит их необратимое разрушение, обусловленное денатурацией белка. Лишь очень немногие ферменты способны в определенных условиях выдерживать нагревание до 100°C без потери активности.

Ферменты проявляют свою активность в строго определенном диапазоне значений pH среды. Так, оптимальная активность пепсина наблюдается при pH 1,5–2,0; аргиназы – 9,5–9,9.

В настоящее время известно свыше 800 ферментов. В зависимости от типа катализируемых реакций все ферменты подразделяются на шесть основных групп: 1) оксидоредуктазы (окислительно-восстановительные ферменты); 2) трансферазы (ферменты переноса); 3) гидролазы (ферменты, осуществляющие гидролитическое расщепление субстрата); 4) лиазы (отщепление от субстрата отдельных групп с образованием двойных связей или присоединение групп к двойным связям); 5) изомеразы (ферменты, осуществляющие изомеризацию); 6) лигазы (ферменты, осуществляющие синтез).

Ферменты широко используются в технологии производства пищевой промышленности: хлебопечении, кондитерской промышленности, в производстве сыров, пива, при получении многих лекарственных препаратов и т. д.

Не менее важное значение имеет знание биологии ферментов и для агронома в целях получения наиболее высоких и устойчивых урожаев сельскохозяйственных культур.

Так, условия минерального питания растений также оказывают большое влияние на направление и скорость ферментативных процессов в них. Например, калий повышает активность ферментов, катализирующих образование и расщепление белков. Фосфорные удобрения в первую очередь сказываются на увеличении интенсивности синтеза крахмала и сахарозы, избыток азота в растении приводит к значительному снижению содержания в нем сахарозы и крахмала. Недостаток же азота, наоборот, стимулирует активность ферментов, катализирующих образование этих веществ. Агроном, сознательно изменяя условия выращивания и главным образом питания растений, может менять не только интенсивность, но и направленность действия биохимических процессов и таким образом формировать урожай.

7.3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Все химические реакции являются обратимыми, т. е. могут протекать в прямом и обратном направлении, что впервые было доказано Н. Н. Бекетовым. Однако если в системе продукты реакции вообще отсутствуют (в начальные моменты времени для любой реакции) или присутствуют в очень небольших количествах (выпадают в осадок, выделяются в виде газа, образуют малодиссоциированные соединения), а также если скорости прямой (v_1) и обратной (v_2) реакций несоизмеримы ($v_1 > v_2$), то такие реакции можно считать протекающими лишь в одном направлении, т. е. *необратимыми*. Например, в реакции

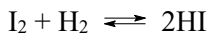
$$2\text{KNO}_3 + 3\text{C} + \text{S} = \text{K}_2\text{S} + 3\text{CO}_2\uparrow + \text{N}_2\uparrow$$

ни при каких условиях продукты реакции не прореагируют самопроизвольно обратно.

Реакции, которые при любых условиях могут идти в одном направлении, называются *необратимыми*. Необратимые реакции идут до конца.

Реакции, которые при одной и той же температуре в зависимости от соотношения реагентов могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении, называются *обратимыми*.

Например, реакция



при 350°C является обратимой, т. е. одновременно идут две противоположные реакции:

→ прямая реакция (образование HI);

← обратная реакция (распад HI).

Обратимые реакции не идут до конца, а приводят к состоянию химического равновесия.

Истинным химическим равновесием называют такое состояние в реакционной системе, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной.

При записи уравнений обратимых равновесных реакций вместо знаков равенства (=) или стрелки (\rightarrow) используют знак обратимости (\rightleftharpoons).

Неизменные при данных температуре и давлении концентрации компонентов системы, в которой установилось равновесие, называют *равновесными*. Обычно их обозначают при помощи квадратных скобок, например: $[I_2]$, $[H_2]$, $[HI]$, в отличие от неравновесных концентраций, обозначаемых: c_{I_2} ; c_{H_2} ; c_{HI} .

Основные признаки химического равновесия:

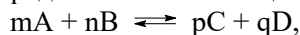
1. Химическое равновесие является подвижным – *динамическим равновесием*. Это означает, что при изменении параметров состояния системы (концентрации, температуры, давления и т. д.) она претерпевает изменения до тех пор, пока не установится новое равновесие, но уже при других условиях.

2. При установившихся условиях (т. е. при неизменных температуре, давлении и т. д.) соотношение концентраций составных частей системы остается неизменным во времени как следствие непрерывно идущих химических процессов.

3. Состоянию равновесия в системе соответствует минимум потенциальной энергии в ней.

Константа равновесия

Для обратимой реакции, представленной в общем виде:



применим закон действующих масс.

Запишем скорости прямой \bar{v} и обратной \bar{v} реакций:

а) скорость прямой реакции: $\bar{v} = \bar{k}_1 [A]^m \cdot [B]^n$;

б) скорость обратной реакции: $\bar{v} = \bar{k}_2 [C]^p \cdot [D]^q$.

После установления равновесия:

$$\bar{v}_1 = \bar{v}_2 ;$$
$$\bar{k}_1 [A]^m \cdot [B]^n = \bar{k}_2 [C]^p \cdot [D]^q$$

перенесем константы скорости \bar{k}_1 и \bar{k}_2 в одну сторону равенства, а выражение концентраций в другую:

$$\frac{\bar{k}_1}{\bar{k}_2} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}.$$

Отношение констант скорости прямой и обратной химических реакций $\frac{\bar{k}_1}{\bar{k}_2}$

также является постоянной величиной, называемой *константой химического равновесия*:

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

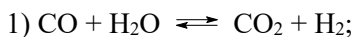
Индекс при K показывает, что K выражается через концентрации реагирующих веществ. В данной обратимой химической реакции при данной темпера-

туре отношение произведений концентраций продуктов реакции, взятых в степенях соответствующих стехиометрических коэффициентов, к произведению концентраций исходных веществ, также взятых в степенях стехиометрических коэффициентов, является величиной постоянной, называемой *константой химического равновесия*.

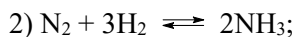
Каждое подвижное химическое равновесие характеризуется своей вполне определенной константой (при данной температуре), не зависящей от концентрации реагирующих веществ.

Константа химического равновесия K_c показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше обратной. Чем $K_c > 1$, тем эффективнее прямая реакция. Таким образом, величина K_c может служить мерой самопроизвольных химических реакций.

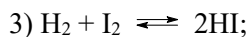
Например, для гомогенных систем с газообразными реагентами и продуктами:



$$K_c = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 1 \quad (t = 700^\circ\text{C});$$



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = 0,507 \quad (t = 700^\circ\text{C});$$



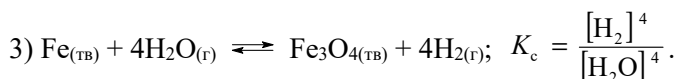
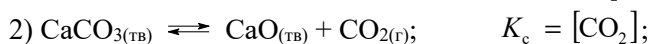
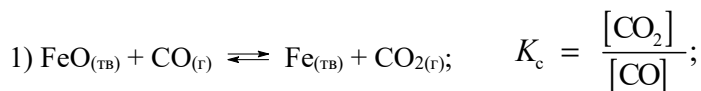
$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = 50,04 \quad (t = 448^\circ\text{C}).$$

Константа равновесия (K_c) зависит от температуры и природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентрации.

Действительно, если увеличить $[\text{C}]$, то должна уменьшиться $[\text{D}]$ и увеличиться $[\text{A}]$ и $[\text{B}]$, т. е. это поведет к смещению равновесия в сторону исходных веществ. Установится новое равновесие. Новые равновесные концентрации будут иметь другие числовые значения, однако отношение произведений этих концентраций, возведенных в степени стехиометрических коэффициентов, будет величиной постоянной.

При рассмотрении гетерогенной системы, компонентами которой являются газообразные и твердые или газообразные и жидкие вещества, концентрации твердых и жидких веществ в уравнение для расчета K_c не входят.

Например, константы равновесия в гетерогенных системах:



7.4. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

Истинное химическое равновесие может установиться только в закрытой системе. В гомогенных газовых системах или в водных растворах большинство реакций протекает с большой скоростью и равновесие устанавливается практически мгновенно. Если скорость реакции невелика, а это часто бывает в гетерогенных системах, равновесие иногда устанавливается за десятки и даже сотни часов. Выйти из состояния равновесия самопроизвольно система не может. Если изменить условия, то система перейдет в новое равновесное состояние.

Переход системы из одного равновесного состояния в другое называется *смещением* или *сдвигом равновесия*. Чаще всего приходится сталкиваться со смещением равновесия в результате изменения внешних условий:

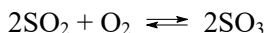
- 1) концентрации реагирующих веществ;
- 2) температуры;
- 3) давления (в газовых системах).

Направление смещения равновесия в результате изменения внешних условий определяется принципом Ле Шателье.

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, производится внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону той реакции, которая ослабляет это воздействие (в сторону противодействия).

Изменение концентраций

В результате обратимой реакции:



устанавливается равновесие:

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}.$$

а) Если увеличить концентрацию SO_2 или O_2 , то равновесие сместится в сторону образования SO_3 , т. е. в сторону прямой реакции, так как при сохранении постоянного значения константы равновесия увеличение знаменателя должно повлечь за собой увеличение числителя. Действительно, увеличение числа молекул SO_2 или O_2 в единице объема приводит к увеличению числа столкновений между ними, поэтому скорость прямой реакции станет больше скорости обратной, концентрация SO_3 возрастает. В соответствии с принципом Ле Шателье, внешнее воздействие, оказанное увеличением концентрации реагирующих веществ, будет ослаблено.

б) Если уменьшить концентрацию SO_3 , т. е. продукт реакции постоянно удалять из системы, то при сохранении постоянного значения константы равновесия уменьшение числителя должно повлечь за собой уменьшение знаменателя, т. е. равновесие сместится в сторону прямой реакции, все новые и новые порции SO_2 и O_2 вступят в реакцию, концентрация продукта реакции SO_3 увеличивается, что компенсирует его удаление, внешнее воздействие будет ослаблено в соответствии с принципом Ле Шателье.

Таким образом, можно сделать следующий вывод: в равновесной системе: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$.

Увеличение концентрации исходных веществ SO_2 или O_2	→	смещает равновесие в сторону прямой реакции
---	---	---

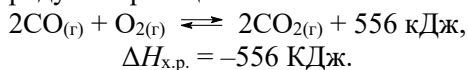
Увеличение концентрации продуктов реакции SO_3	←	смещает равновесие в сторону обратной реакции
---	---	---

Уменьшение концентрации исходных веществ SO_2 или O_2	←	смещает равновесие в сторону обратной реакции
---	---	---

Уменьшение концентрации продукта реакции SO_3	→	смещает равновесие в сторону прямой реакции
--	---	---

Изменение температуры

Константа равновесия с ростом температуры может и уменьшаться, и увеличиваться. Направление этого изменения определяется тепловым эффектом реакции. Из принципа Ле Шателье следует: повышение температуры смещает равновесие системы в сторону эндотермической реакции (ослабление внешнего воздействия), понижение – в сторону экзотермической реакции. Чтобы не ошибиться при определении направления смещения равновесия в результате изменения температуры, необходимо знать тепловой эффект реакции и рассматривать его как один из продуктов реакции.



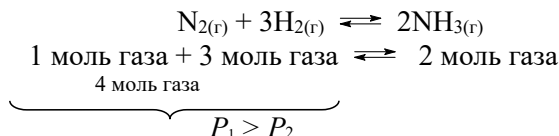
Прямая реакция является *экзотермической*, обратная – *эндотермической*.

- а) Если t повышается ← равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, т. е. в сторону обратной реакции.
- б) Если t понижается → равновесие смещается в сторону экзотермической реакции, т. е. в сторону прямой реакции.

Изменение давления

Изменение этого параметра вызывает смещение равновесия только в реакциях с участием газообразных веществ, когда количества молей газов в левой и правой частях уравнения реакции не равны.

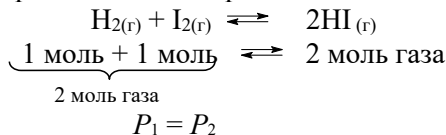
Например, если в результате реакции происходит уменьшение числа молей газа, значит, реакция идет с уменьшением давления:



Если P повышается, равновесие смещается в сторону меньшего давления, т. е. в сторону меньшего числа молей газа, в данном случае в сторону прямой реакции.

Если P понижается, равновесие смещается в сторону большего числа молей газа, т. е. в сторону большего давления, в данном случае в сторону обратной реакции.

Если в результате реакции не происходит изменения давления, когда общее число молей газов в левой и правой частях уравнения одинаково, то изменение давления не смещает равновесия этой реакции.



Следует отметить, что катализатор, заметно влияющий на скорость реакции, не вызывает смещения равновесия, так как одинаково ускоряет прямую и обратную реакции, он только способствует более быстрому достижению равновесного состояния системы.

Способы смещения равновесия в желаемом направлении, основанные на принципе Ле Шателье, имеют важную роль в химии. В технике обратимые реакции невыгодны. Поэтому различными методами химическое равновесие смещают в сторону образования конечных продуктов, при этом обратимая реакция становится необратимой.

7.5. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. КАТАЛИЗ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ»

Изучение скорости химических реакций

Приборы и реактивы: 1) метроном; 2) термостат для пробирок (водяная баня с тремя стаканами на 200–250 мл); 3) термометр на 100°C; 4) стеклянная палочка; 5) пипетки капельные; 6) фильтровальная бумага; 7) шпатель; 8) лучина; 9) щипцы тигельные; 10) ступка с пестиком; 11) сульфит натрия (кристаллический); 12) оксид марганца MnO_2 ; 13) карбонат кальция (мел); 14) алюминий (фольга и порошок); 15) иод (кристаллический); 16) иодат калия (раствор 0,02 н.); 17) тиосульфат натрия (1 н.); 18) серная кислота (2 н.); 19) крахмальный клейстер; 20) пероксид водорода (10%-ный раствор).

Опыт 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химических реакций в гомогенных системах

Цель работы. Изучение влияния концентрации реагирующих веществ (иодата натрия с сульфитом натрия и тиосульфата натрия с серной кислотой) на скорость соответствующих гомогенных химических реакций.

1.1. Взаимодействие иодата натрия с сульфитом натрия в кислой среде

Процесс окисления сульфита натрия иодатом натрия выражается общим уравнением: $5\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{NaIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + 6\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Данная реакция протекает ступенчато.

1-я ступень: $\text{NaIO}_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{NaI} + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$.

После полного окисления сульфита натрия (конец 1-й ступени) образовавшийся иодид натрия вступает во взаимодействие с непрореагировавшим иодатом натрия.

2-я ступень: $\text{NaIO}_3 + 5\text{NaI} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{I}_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Выделяющийся свободный молекулярный иод легко обнаруживается в присутствии крахмала по синей окраске соединения, образующегося в результате их взаимодействия. Появление синей окраски указывает на начало 2-й реакции и конец 1-й. Реакция окисления сульфита натрия иодатом протекает медленно, поэтому длительность её течения измеряют с помощью секундомера или метронома. При этом началом реакции считают момент приливания сульфита натрия к раствору иодата, а концом – момент появления в растворе свободного иода, т. е. появление синей окраски.

Выполнение работы. В двух сухих конических пробирках готовят одинаковые объемы растворов иодата натрия различной концентрации. Для этого в первую пробирку вносят 2 капли 0,02 н. раствора иодата натрия и 6 капель воды, во вторую пробирку – 4 капли этого же раствора иодата натрия и 4 капли воды. Таким образом, при одинаковом общем объеме растворов иодата натрия концентрация последнего во втором случае будет в два раза больше, чем в первом. Следовательно, если условно обозначим молярную концентрацию иодата в пробирке № 1 c , М, то в пробирке № 2 концентрация (в два раза больше, чем в пробирке № 1) $2c$, М. Растворы перемешивают стеклянными палочками, не вынимая их из пробирок. Приготавливают восстановительную смесь, для чего два микрошпателя сульфита натрия вносят в коническую пробирку и растворяют в десяти каплях воды. В раствор добавляют 10 капель свежеприготовленного крахмала и две капли 2 н. серной кислоты. Смесь размешивают стеклянной палочкой. Включают метроном. Вносят одну каплю приготовленной восстановительной смеси в пробирку № 1. Считая удары метронома, измеряют время от момента добавления восстановительной смеси до появления в растворе синей окраски.

Таким же образом вносят одну каплю восстановительной смеси в пробирку № 2, считая удары метронома. Сопоставляют различие в концентрации иодата

натрия с разницей времени завершения реакции (появления синей окраски) в пробирках № 1 и 2.

Запись данных опыта. Данные опыта записывают в виде таблицы, в которой указывают номер пробирки, концентрацию иодата натрия и время течения реакции (отсчеты метронома).

Выводы. Анализируя данные опыта, отмечают, как изменяется скорость реакции взаимодействия NaIO_3 с Na_2SO_3 в кислой среде при увеличении концентрации NaIO_3 .

№ пробирки	Количество капель раствора NaIO_3	Количество капель H_2O	Количество капель восстановительной смеси	Общий объем раствора (число капель)	Концентрация NaIO_3 с М	Время течения реакции (число ударов метронома)	Скорость реакции в усл. ед. $1/\tau$ (τ – число ударов метронома)
1	2	6	2	10	c		
2	4	4	2	10	2c		

1.2. Взаимодействие тиосульфата натрия с серной кислотой

Реакция тиосульфата натрия с серной кислотой протекает по уравнению

$$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$

Выполнение работы. Предварительно проводят качественный опыт, для чего в пробирку вносят 5–10 капель 1 н. раствора тиосульфата натрия и 3–5 капель 2 н. раствора серной кислоты. Наблюдают появление слабой опалесценции и дальнейшее помутнение раствора от выпавшей свободной серы.

Готовят три раствора тиосульфата натрия различной концентрации. Для этого в три сухие конические пробирки вносят: в первую – 4 капли 1 н. раствора тиосульфата натрия и 8 капель воды, во вторую – 8 капель 1 н. раствора тиосульфата натрия и 4 капли воды, в третью – 12 капель того же раствора тиосульфата натрия. (Первую и вторую пробирки осторожно встряхивают.) Таким образом, в одинаковых объемах полученных растворов будет содержаться различное число молей $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Если условно обозначить молярную концентрацию $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в пробирке № 1 с, М, то соответственно в пробирке № 2 концентрация будет 2 с, М, в пробирке № 3 – 3 с, М.

Включают метроном. В пробирку № 1 добавляют одну каплю 2 н. серной кислоты. Считая удары метронома, измеряют время от момента добавления кислоты до появления в растворе заметной опалесценции. Добавляют по одной капле 2 н. серной кислоты в пробирки № 2 и 3 и считают удары метронома до появления в растворе опалесценции.

Данные опыта заносят в таблицу:

№ пробирки (наблюдения)	Количество капель раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Количество капель H_2O	Количество капель H_2SO_4	Общий объем раствора (число капель)	Концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, М	Время течения реакции (число ударов метронома)	Скорость реакции в усл. ед. $1/\tau$ (τ – число ударов метронома)
1	4	8	1	13	c		
2	8	4	1	13	$2c$		
3	12		1	13	$3c$		

Экспериментальные данные представляют в виде графика, иллюстрирующего зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. При соблюдении масштаба на оси абсцисс – относительные концентрации тиосульфата натрия, на оси ординат – соответствующие им скорости (в условных единицах).

Выводы. Анализируя экспериментальные данные, указывают, как связаны между собой в данном опыте величины концентраций $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и соответствующие скорости реакции $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с H_2SO_4 . Проверяют соответствие результатов наблюдения закону действующих масс.

О п ы т 2. Влияние природы реагирующих веществ на скорость химической реакции

Приборы и реактивы: 1) пробирка с газоотводной трубкой; 2) кристаллизатор с водой; 3) секундомер или метроном; 4) цинк гранулированный; 5) кислота соляная (0,1 н. раствор); 6) уксусная кислота (0,1 н. раствор).

Цель работы. Изучение скорости взаимодействия кислот одинаковой концентрации, но различной активности (HCl , CH_3COOH) с цинком.

Выполнение работы. Для проведения опыта в штативе укрепляют пробирку с газоотводной трубкой, свободный конец которой опускают в кристаллизатор с водой. Другую пробирку, заполненную водой, переворачивают вверх дном и опускают в кристаллизатор с водой. Пробирку с газоотводной трубкой заполняют на 2/3 объема 0,1 н. раствором уксусной кислоты, затем в нее вносят 2–3 гранулы цинка, предварительно промытых водой и высушенных фильтровальной бумагой. Закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец которой под водой подводят под отверстие пробирки с водой (следят, чтобы в пробирку не попал воздух и чтобы из нее не вылилась вода). С помощью секундомера или метронома отмечают время заполнения пробирки газом.

После окончания опыта выливают уксусную кислоту из пробирки, промывают цинк, высушивают его фильтровальной бумагой. Проводят опыт снова, заполнив пробирку на 2/3 объема 0,1 н. раствором соляной кислоты.

Запись данных опыта. Записывают уравнения химических реакций. Данные опыта представляют в следующей таблице:

Применяемые кислоты	Время заполнения пробирки газом (число ударов метронома), τ	Скорость реакции в усл. ед., $v = 1/\tau$
Соляная кислота		
Уксусная кислота		

Выводы. Сравнивая скорости взаимодействия с цинком соляной и уксусной кислот одинаковой концентрации, объясняют наблюдаемые изменения различной активностью применяемых кислот.

О п ы т 3. Зависимость скорости реакции от температуры

Приборы и реактивы: 1) 3 термостата (водяные бани), отрегулированные на температуры: комнатную и превышающие комнатную соответственно на 10 и 20°C; 2) термометр на 50°C; 3) пробирки на 20 мл (6 шт.); 4) электрическая плита (1 шт.); 5) метроном; 6) серная кислота (2 н. раствор); 7) тиосульфат натрия (1 н. раствор).

Цель работы. Изучение влияния температуры на скорость реакции взаимодействия растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4 .

Выполнение работы. Наливают в три большие пронумерованные пробирки по 10 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в другие три пробирки – по 10 мл раствора серной кислоты и делят их на три пары: по пробирке с раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и с H_2SO_4 в каждой паре.

Отмечают температуру воздуха в лаборатории. Сливают вместе растворы первых двух пробирок, встряхивают и определяют время от момента добавления кислоты до помутнения раствора.

Две другие пробирки помещают в водяную баню и нагревают её до температуры на 10°C выше комнатной. За температурой следят по термометру, опущенному в воду. Сливают содержимое пробирок, встряхивают и отмечают время от слива до появления мути. Повторяют опыт с оставшимися двумя пробирками, обеспечив нагрев их до температуры на 20°C выше комнатной.

Данные опыта представляют в таблице:

№ пробирки	Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	Объем H_2SO_4 , мл	Температура, °C	Время до появления осадка, τ	Скорость реакции в усл. ед. $v = 1/\tau$
1	10	10	$t^\circ\text{C}$		
2	10	10	$t^\circ\text{C}+10$		
3	10	10	$t^\circ\text{C}+20$		

Зависимость скорости реакции от температуры в данном опыте для наглядности изображают графически. Для этого на ось абсцисс следует нанести в определенном масштабе значения температуры опытов, на ось ординат – величины скорости реакции $v = 1/\tau$.

Выводы. После завершения эксперимента делают выводы о том, как зависит скорость химической реакции от температуры. Какое значение принимает температурный коэффициент для большинства химических реакций?

О п ы т 4. Гомогенный катализ

Каталитическое окисление сульфата марганца пероксодисульфатом аммония

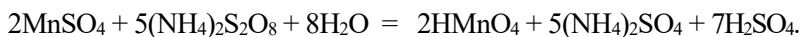
Приборы и реактивы: 1) пробирки на 10 мл (2 шт.); 2) водяная баня (стакан с кипящей водой на 200 мл); 3) пероксодисульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (кристаллический); 4) азотная кислота (2 н. раствор); 5) сульфат марганца или нитрат марганца (0,5 н. раствор); 6) нитрат серебра (0,1 н. раствор).

Цель работы. Исследование каталитического ускорения окисления соединений марганца (II) до марганца (VII).

Выполнение работы. Вносят в две пробирки по 3–4 мл раствора сульфата марганца (II) или нитрата марганца (II) (но не хлорида марганца (II), так как хлорид-ионы мешают проведению реакции) и подкисляют таким же объемом 2 н. раствора азотной кислоты. В одну из пробирок добавляют одну-две капли раствора нитрата серебра и в обе пробирки по щепотке кристаллического пероксодисульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Помещают обе пробирки в стакан с кипящей водой. В какой пробирке раньше появилось фиолетово-красное окрашивание?

Окисление соединений марганца (II) до марганца (VII) наблюдается легко, так как ионы Mn^{2+} практически бесцветны, а ионы MnO_4^- (в которых марганец имеет степень окисления +7) окрашены в фиолетово-красный цвет.

Запись данных опыта. Реакция выражается уравнением



Азотная кислота на реакцию не расходуется и добавляется для создания определенной кислотности среды в начале реакции. В качестве промежуточных быстро протекающих процессов может быть восстановление ионов серебра ионами марганца (II) и обратное окисление серебра пероксодисульфатом аммония.

Выводы. На основании результатов опыта делают вывод, какие ионы являются катализатором в данном процессе. Отмечают особенности действия катализаторов.

О п ы т 5. Гетерогенный катализ

Приборы и реактивы: 1) пробирки на 10 мл (3 шт.); 2) индигокармин (раствор красителя); 3) оксид марганца MnO_2 ; 4) оксид свинца PbO_2 ; 5) пероксид водорода (3%-ный раствор).

Цель работы. Исследование каталитического действия разных катализаторов на реакцию разложения пероксида водорода.

Выполнение работы. Наливают в три пробирки по десять капель раствора индигокармина. В первую пробирку добавляют щепотку оксида марганца MnO_2 , во вторую – столько же оксида свинца PbO_2 . Третью пробирку оставляют в качестве эталона.

В три пробирки добавляют несколько капель 3%-ного раствора пероксида водорода. Встряхивают все три пробирки. Сравнивают каталитическое действие взятых катализаторов.

Запись данных опыта. Реакцию разложения пероксида водорода: $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ наблюдают по скорости обесцвечивания индигокармина за счет окисления этого красителя выделяющимся кислородом. Записывают, через какой промежуток времени обесцвечивается краситель в каждой из трех пробирок.

Выводы. По результатам наблюдений делают вывод, действие какого из катализаторов (MnO_2 или PbO_2) более эффективно на реакцию разложения пероксида водорода.

О п ы т 6. Смещение химического равновесия обратимых реакций при изменении концентрации реагирующих веществ

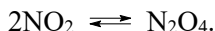
Выполнение работы. В четыре конические пробирки вносят по 5–7 капель 0,0025 н. растворов хлорида железа (III) и роданида калия. Растворы размешивают стеклянной палочкой и ставят в штатив. Одну пробирку с полученным раствором сохраняют для сравнения результатов опыта. В остальные пробирки добавляют следующие реактивы: в первую – 1 каплю насыщенного раствора хлорида железа (III), во вторую – 1 каплю насыщенного раствора роданида калия, в третью – несколько кристалликов хлорида калия. Сравнивают интенсивность окраски полученных растворов с интенсивностью окраски эталона.

Запись данных опыта. После записи наблюдений составляют уравнение соответствующей обратимой реакции и приводят выражение константы равновесия. Отвечают на следующие вопросы: 1) какие вещества находятся в исследуемом растворе при равновесии? 2) какое вещество придает раствору красную окраску? 3) как изменяется интенсивность окраски раствора и в каком направлении смещается равновесие данной равновесной системы при добавлении: а) хлорида железа (III); б) роданида калия; в) хлорида калия? 4) как изменяются при этом в каждом случае концентрации компонентов равновесной системы по сравнению с их концентрациями при установлении первоначального равновесия?

О п ы т 7. Влияние температуры на смещение равновесия

Выполнение работы. В цилиндрическую пробирку на 1/4 ее объема помещают кристаллический нитрат свинца и закрывают пробкой с изогнутой трубкой. Пробирку укрепляют в штативе и осторожно нагревают на электро-

плитке до полного разложения нитрата свинца. Выделившимся диоксидом азота заполняют две сухие микроколбочки, опуская в них поочередно газоотводную трубку прибора. Наполненные газом колбочки соединяют П-образной трубкой, на концы которой вместо пробок надевают маленькие кусочки резиновой трубки и плотно закрывают колбочки. Отмечают бурый цвет диоксида азота. Готовят два стакана: один – с горячей водой, другой – со льдом. Одновременно осторожно опускают в них обе микроколбочки. Наблюдают усиление окраски газа в горячей воде и обесцвечивание в холодной. В данном случае имеет место обратимая реакция полимеризации диоксида азота NO_2 бурого цвета, протекающая с образованием бесцветного димера азота N_2O_4 :



На основании принципа Ле Шателье и данных опыта отвечают на вопрос о тепловом эффекте прямой и обратной реакций и делают вывод о влиянии температуры на смещение равновесия.

7.6. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ВЫПОЛНЕНИЮ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. КАТАЛИЗ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ»

Пример 1. Напишите математические выражения закона действующих масс для реакций:

- а) $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{NOCl}_{(\text{г})}$;
- б) $\text{CaCO}_{3(\text{тв})} \rightarrow \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$;
- в) $2\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{тв})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{Fe}_{(\text{тв})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$.

Решение. По закону действующих масс скорость химической реакции пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведённых в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции

а) $\bar{v} = \bar{k} c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{Cl}_2)$;

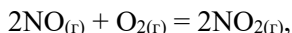
б) поскольку карбонат кальция – твердое вещество, концентрация которого практически не изменяется в ходе реакции, искомое выражение будет иметь вид

$$\bar{v} = \bar{k} ,$$

т. е. в данном случае скорость реакции при определенной температуре постоянна;

в) $\bar{v} = \bar{k} c^3(\text{H}_2)$, так как значение концентрации твёрдого вещества (Fe_2O_3) остаётся практически постоянным и входит в константу \bar{k} .

Пример 2. Как изменится скорость реакции



протекающей непосредственно между молекулами в закрытом сосуде, если увеличить давление в 3 раза?

Решение. Обозначим начальные концентрации реагирующих веществ $c(\text{NO}) = a$, $c(\text{O}_2) = b$. Скорость реакции равна: $\bar{v}_1 = \bar{k} a^2 b$.

При увеличении давления в 3 раза концентрация каждого из веществ также увеличивается в 3 раза: $c(\text{NO}) = 3a$; $c(\text{O}_2) = 3b$.

Скорость реакции равна: $\bar{v}_2 = \bar{k} (3a)^2 3b = 27a^2 b$.

Сравнивая \bar{v}_1 и \bar{v}_2 видим, что скорость реакции возрастает в 27 раз.

Пример 3. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 30 до 70°C, если температурный коэффициент реакции равен 2.

Решение. Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа:

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

$$v_{T_2} = v_{T_1} 2^{\frac{70 - 30}{10}} = v_{T_1} \cdot 2^4 = 16v_{T_1}.$$

Следовательно, скорость реакции v_{T_2} при температуре 70°C больше скорости реакции v_{T_1} при температуре 30°C в 16 раз.

Пример 4. Напишите математическое выражение константы равновесия для реакции: $4\text{NH}_{3(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 4\text{NO}_{(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$.

Решение. Система находится в состоянии химического равновесия, если v прямой реакции равна v обратной. К состоянию равновесия применим закон действующих масс:

$$\bar{v}_1 = \bar{k}_1 [\text{NH}_3]^4 \cdot [\text{O}_2]^5;$$

$$\bar{v}_2 = \bar{k}_2 [\text{NO}]^4 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^6;$$

$$\bar{v}_1 = \bar{v}_2;$$

$$K_c = \frac{\bar{k}_1}{\bar{k}_2} = \frac{[\text{NO}]^4 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^6}{[\text{NH}_3]^4 \cdot [\text{O}_2]^5}.$$

Пример 5. Рассчитайте равновесные концентрации водорода и йода в реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ при условии, что их начальные концентрации составляли 0,02 моль/л, а равновесная концентрация HI – 0,03 моль/л. Рассчитайте константу равновесия.

Решение: Из уравнения реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ следует, что на образование 0,03 моль HI потребовалось по 0,015 моль водорода и йода; их равновесные концентрации равны и составляют $0,02 - 0,015 = 0,005$ (моль/л).

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{(0,03 \text{ моль/л})^2}{0,005 \text{ моль/л} \cdot 0,005 \text{ моль/л}} = 36.$$

Равновесные концентрации водорода и йода равны 0,005 моль/л, константа равновесия $K_c = 36$.

Пример 6. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе: $2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{r})}$, если объем газовой смеси уменьшить в три раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

Решение. Обозначим концентрации реагирующих веществ: $[\text{SO}_2] = a$, $[\text{O}_2] = b$, $[\text{SO}_3] = c$. В соответствии с законом действующих масс запишем выражения скоростей прямой и обратной реакций до изменения объема:

$$\bar{v}_{\text{пр}} = k \cdot a^2 \cdot b; \quad \bar{v}_{\text{обр}} = k_1 \cdot c^2.$$

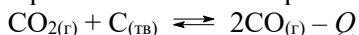
После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза: $[\text{SO}_2] = 3a$, $[\text{O}_2] = 3b$; $[\text{SO}_3] = 3c$. При новых концентрациях скорости прямой ($\bar{v}_{\text{пр}}$) и обратной реакции ($\bar{v}_{\text{обр}}$): $\bar{v}_{\text{пр}} = k(3a)^2 \cdot (3b) = 27ka^2 \cdot b$; $\bar{v}_{\text{обр}} = k_1(3c)^2 = 9k_1c^2$.

Отсюда:

$$\frac{v'_{\text{пр}}}{v_{\text{пр}}} = \frac{27ka^2b}{ka^2b} = 27; \quad \frac{v'_{\text{обр}}}{v_{\text{обр}}} = \frac{9k_1c^2}{k_1c^2} = 9.$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной – только в девять раз. Равновесие системы сместилось в сторону образования продукта реакции SO_3 .

Пример 7. В каком направлении сместится равновесие в системе



при повышении температуры и уменьшении давления?

Решение. Согласно принципу Ле Шателье:

- повышение температуры вызывает смещение равновесия в сторону эндотермической реакции, т. е. в сторону прямой реакции;
- уменьшение давления вызывает смещение равновесия в сторону большего числа молей газа, в данной системе в сторону прямой реакции.

7.7. ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. КАТАЛИЗ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ»

- Что такое скорость химической реакции? В каких единицах она измеряется? От каких факторов зависит скорость химической реакции?
- Сформулируйте закон действующих масс и напишите его математическое выражение на примере следующих реакций:

$$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}; \quad 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3.$$
- В чем состоит физический смысл константы скорости?
- Как зависит скорость реакции от температуры? Что такое температурный коэффициент скорости химической реакции? При $t = 30^\circ\text{C}$ реакция протекает за 25 мин, а при $t = 50^\circ\text{C}$ – за 4 мин. Рассчитайте температурный коэффициент реакции.
- Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры с 20 до 100°C , если температурный коэффициент равен 2? При повышении температуры с 20 до 80°C , если температурный коэффициент равен 4?
- Что называется энергией активации? Как зависит константа скорости от энергии активации?

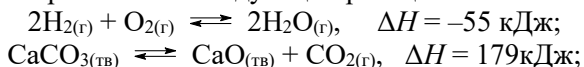
7. Что такое катализ? Какие вещества называются катализаторами? В чём заключаются особенности катализаторов?
8. Каков механизм действия гомогенного и гетерогенного катализатора? Приведите примеры.
9. Изменится ли значение константы скорости реакции при:
 - а) изменении концентрации реагентов;
 - б) замене одного катализатора другим?
10. Какие катализаторы называются ферментами? В чем состоят особенности ферментативного катализа?
11. Во сколько раз изменится скорость реакции $2A + B = A_2B$, если концентрацию вещества А увеличить в 2 раза; концентрацию вещества В уменьшить в 2 раза?
12. Найдите значение константы скорости реакции $A + B \rightarrow AB$, если при концентрациях вещества А и В, равных соответственно 0,5 и 0,1 моль/л, скорость реакции равна 0,005 моль/(л·мин).
13. Через некоторое время после начала реакции $3A + B \rightarrow 2C + D$ концентрации веществ составляли: $[A] = 3$ моль/л; $[B] = 1$ моль/л; $[C] = 0,8$ моль/л. Каковы исходные концентрации веществ А и В?
14. В системе $CO + Cl_2 = COCl_2$ концентрацию CO увеличили от 0,3 до 1,2 моль/л, а концентрацию хлора – от 0,2 до 0,6 моль/л. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции?
15. Как измениться скорость реакции $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2NO_{2(г)}$, если:
 - а) увеличить давление в 3 раза; б) увеличить объем системы в 2 раза;
 - в) повысить концентрацию NO в 3 раза?
16. Две реакции протекают при 25°C с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2,0, а второй – 2,5. Найдите отношение скоростей этих реакций при 90°C.
17. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 2,3. Во сколько раз увеличится скорость этой реакции, если повысить температуру на 25°?
18. Какие реакции называются обратимыми и необратимыми? Приведите примеры таких реакций.
19. Что такое химическое равновесие и почему оно называется динамическим?
20. Какие из перечисленных ниже факторов могут влиять на химическое равновесие: а) температура; б) давление; в) катализатор; г) концентрация реагирующих веществ; д) поверхность соприкосновения реагирующих твёрдых веществ?
21. Что называется константой равновесия и каков ее физический смысл? Напишите математическое выражение константы равновесия для обратимой реакции: $4NH_{3(г)} + 5O_{2(г)} \rightleftharpoons 4NO_{(г)} + 6H_2O_{(г)}$.
22. Напишите выражение констант равновесия для следующих реакций:
 - а) $2H_2O_{(г)} + 2Cl_{2(г)} \rightleftharpoons 4HCl_{(г)} + O_{2(г)}$;
 - б) $4NO_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2N_2O_{5(г)}$;
 - в) $Fe_2O_{3(тв)} + 3CO_{(г)} \rightleftharpoons 2Fe_{(тв)} + 3CO_{2(г)}$;
 - г) $2N_2O_{(г)} + 3O_{2(г)} \rightleftharpoons 4NO_{2(г)}$.

23. От каких факторов зависит константа равновесия? Как влияет катализатор на химическое равновесие?

24. В чем заключается принцип Ле Шателье? В какую сторону сместится равновесие системы: $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{тв})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{г})} - 72,6 \text{ кДж}$:

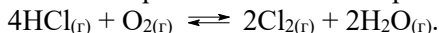
а) при повышении температуры; б) при повышении давления?

25. Как повлияет на равновесие следующих реакций:



а) повышение давления; б) понижение температуры?

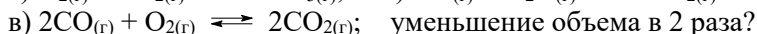
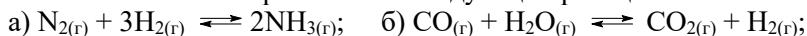
26. Напишите математическое выражение константы равновесия системы



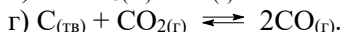
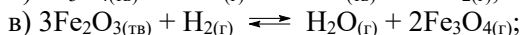
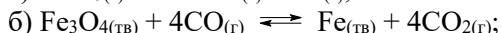
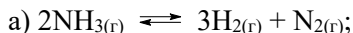
В какую сторону и почему сместится равновесие этой реакции, если:

а) уменьшить $[\text{O}_2]$; б) увеличить $[\text{HCl}]$; в) уменьшить $[\text{Cl}_2]$?

27. Как повлияет на равновесие следующих реакций:

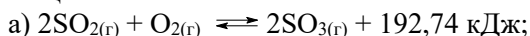


28. Напишите математические выражения констант равновесия для реакции:



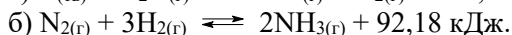
В каком направлении сместится равновесие в каждом случае при увеличении давления?

29. В каком направлении сместится равновесие следующих обратимых реакций:



при понижении температуры; при понижении давления?

30. Действием каких факторов можно сместить равновесие указанных реакций вправо?



31. Вычислите константу равновесия K реакции $2\text{HBr} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Br}_2$, если первоначальная масса бромоводорода была равна 0,809 г, а к моменту равновесия прореагировало 5% исходного вещества.

32. Определите исходные концентрации азота и водорода в моль/л и в г/л, если при наступлении равновесия системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ концентрации веществ были: азота – 0,5 моль/л, водорода – 0,3 моль/л, аммиака – 2 моль/л.

33. Опытным путем найдено, что начальная скорость реакции между веществами А и В в зависимости от концентраций веществ изменяется следующим образом:

C_A , моль/дм ³	C_B , моль/дм ³	Начальная скорость, моль/(дм ³ ·мин)
2	2	$4 \cdot 10^{-2}$
4	2	$8 \cdot 10^{-2}$
2	4	$8 \cdot 10^{-2}$

Напишите кинетическое уравнение для этой реакции. Чему равна константа скорости?

34. Реакция $A \rightarrow B$ является реакцией первого порядка. Начальная концентрация A равна $0,5 \text{ моль/дм}^3$. Начальная скорость реакции $v = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Чему равна константа скорости?

1. В ходе реакции: $2A_{(г)} \rightarrow A_{2(г)}$ давление в системе изменилось так:

Время, мин	Давление, мм рт. ст.
0	632
10	590
20	555
30	530
40	512
50	497
60	484
70	471

Определите порядок реакции и её константу скорости.

35. Реакция $A + B \rightarrow AB$ является реакцией второго порядка. Начальная концентрация обоих веществ равна $2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$. Начальная скорость реакции равна $4 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Чему равна константа скорости?

36. Реакция идет по уравнению $H_2 + I_2 = 2HI$. Константа скорости этой реакции при некоторой температуре равна $0,16$. Исходные концентрации реагирующих веществ: $[H_2] = 0,04 \text{ моль/л}$; $[I_2] = 0,05 \text{ моль/л}$. Вычислите начальную скорость реакции и её скорость, когда $[H_2] = 0,03 \text{ моль/л}$. *Ответ:* $3,2 \cdot 10^{-4}$; $1,92 \cdot 10^{-4}$.

37. Вычислите, во сколько раз уменьшится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от 120 до 80°C . Температурный коэффициент скорости реакции 3 .

38. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры на 60°C , если температурный коэффициент скорости данной реакции равен 2 ?

39. Константа скорости реакции разложения N_2O , протекающей по уравнению $2N_2O = 2N_2 + O_2$, равна $5 \cdot 10^{-4}$. Начальная концентрация H_2O равна $6,0 \text{ моль/л}$. Вычислите начальную скорость реакции и её скорость, когда разложится 50% N_2O . *Ответ:* $1,8 \cdot 10^{-2}$; $4,5 \cdot 10^{-3}$.

7.8. ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ТЕМЕ «ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. КАТАЛИЗ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ»

Вариант 1

1. Скорость химической реакции выражается в единицах:

а) $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; б) $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$; в) $\text{моль} \cdot \text{с}^{-1}$; г) $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{мин}$.

2. Наиболее медленно цинк будет растворяться в водном растворе кислоты (следует считать концентрацию кислот в водных растворах одинаковой):

а) соляной; б) серной; в) иодоводородной; г) уксусной.

3. Для реакции $A_{2(r)} + B_{2(r)} \rightleftharpoons 2AB_{(r)}$ математическое выражение закона действующих масс:

- а) $v = kc^2(A)$; б) $v = kc^2(A_2)c^2(B_2)$;
в) $v = kc(A_2)c(B_2)$; г) $v = kc^2(A_2)c(B_2)$.

4. Для простейшей реакции $mA + nB + qD \rightarrow$ продукт частный порядок по веществу В равен:

- а) m; б) n; в) m + n; г) q.

5. При увеличении концентрации вещества А в 3 раза скорость реакции $A_{2(r)} + B_{2(r)} = 2AB_{(ж)}$ увеличится в:

- а) 3 раза; б) 6 раз; в) 8 раз; г) 9 раз.

6. Зависимость скорости реакции v от температуры T (γ – температурный коэффициент реакции) описывается уравнением:

- а) $v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma$; б) $v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{T_2 - T_1}$;
в) $v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$; г) $v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$.

7. Выход аммиака по уравнению реакции $N_{2(r)} + 3H_{2(r)} \rightleftharpoons 2NH_{3(r)} + Q$ увеличится, если

- а) повысить температуру и концентрацию азота;
б) повысить давление, понизить температуру;
в) повысить давление и температуру;
г) понизить давление и температуру.

8. Повышение давления и понижение температуры в системе приводит к повышению выхода продукта реакции:

- а) $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2 - Q$; б) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + Q$;
в) $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI - Q$; г) $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO - Q$.

9. Энергией активации называется:

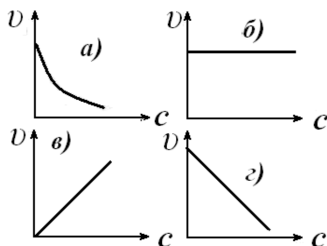
- а) дополнительная энергия сверх исходной молекулярно-кинетической, необходимая для совершения акта химического взаимодействия;
б) молекулярно-кинетическая энергия реагирующей системы;
в) энергия молекул реагирующих веществ при их столкновениях;
г) энергия, поглощаемая в ходе химической реакции.

10. Катализатор в ходе химической реакции:

- а) смещает равновесие системы в сторону продуктов;
б) не смещает химическое равновесие;
в) уменьшает время достижения равновесия;
г) смещает равновесие в сторону исходных веществ.

Вариант 2

1. График наиболее типичной зависимости скорости реакции $A + B = C$ от концентрации одного из исходных веществ имеет вид:



2. За 10 с концентрация вещества А изменилась от 3,10 до 3,05 моль/л. Среднее значение скорости реакции по веществу А равно:

- а) $0,003 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; б) $0,005 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;
 в) $0,300 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; г) $8,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

3. Зависимость скорости от концентрации описывается уравнением $v = k c (A_2)$ для реакции:

- а) $B_{2(r)} + A_{2(r)} = 2AB_{(r)}$; б) $2B_{2(r)} + A_{2(r)} = 2B_2A_{(r)}$;
 в) $B_{(к)} + A_{2(r)} = BA_{2(r)}$; г) $2BA_{(r)} + A_{2(r)} = 2A_2B_{(r)}$.

4. Для простейшей реакции $mA + nB + qD \rightarrow$ продукт частный порядок по веществу А равен:

- а) m ; б) n ; в) $m + n$; г) q .

5. Для увеличения скорости реакции $A_{(г)} + 2B_{(г)} = C_{(г)}$ в 125 раз необходимо увеличить внешнее давление в системе

- а) в 5 раз; б) в 25 раз; в) в 125 раз; г) в 100 раз.

6. Скорость химической реакции при 50°C составляет 5 моль/(л·с). Если температурный коэффициент равен 2, скорость при 100°C составляет:

- а) 160 моль/(л·с); б) 120 моль / (л·с); в) 124 моль/(л·с); г) 195 моль/(л·с).

7. Увеличение скорости реакции синтеза аммиака $N_{2(r)} + 3H_{2(r)} \rightleftharpoons 2NH_{3(r)} + Q$ возможно путём:

- а) повышения температуры;
 б) уменьшения концентрации азота;
 в) увеличения давления;
 г) уменьшения объема реакционной системы.

8. Повышение давления и понижение температуры в системе приводит к повышению выхода продукта в реакции:

- а) $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2 - Q$; б) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + Q$;
 в) $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI - Q$; г) $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO - Q$.

9. Экспериментальное определение энергии активации осуществляют с помощью графической зависимости:

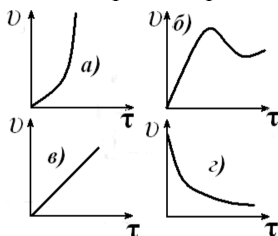
- а) $\lg k = f(1/T)$; б) $k = f(e^{-E/RT})$; в) $k = f(1/T)$; г) $E = f(T)$.

10. Катализатор изменяет скорость реакций:

- а) термодинамически возможных; б) термодинамически невозможных;
в) эндотермических; г) экзотермических.

Вариант 3

1. Типичный график зависимости скорости прямой реакции от времени:



2. Для гомогенной реакции, протекающей в объеме, равном 3 л, количество вещества реагента за 5 с изменилось с 5 до 2 моль. Среднее значение скорости реакции по этому реагенту равно:

- а) $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; б) $0,2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;
в) $0,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; г) $12 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

3. Кинетическое уравнение химической реакции $2\text{A}_{(к)} + 3\text{B}_{2(г)} = 2\text{AB}_{3(к)}$:

- а) $v = k c^2(\text{A}) \cdot c^3(\text{B}_2)$; б) $v = k c(\text{B}_2)$;
в) $v = k c(2\text{A}) \cdot c(3\text{B}_2)$; г) $v = k c^3(\text{B}_2)$.

4. Для простейшей реакции $m\text{A} + n\text{B} + q\text{D} \rightarrow \text{продукт}$ частный порядок по веществу D равен:

- а) m; б) n; в) m + n; г) q.

5. При увеличении давления в 4 раза скорость реакции $\text{A}_{(тв)} + \text{B}_{(г)} = \text{AB}_{(тв)}$:

- а) не изменится; б) возрастет в 8 раз;
в) возрастет в 16 раз; г) возрастет в 4 раза.

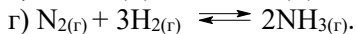
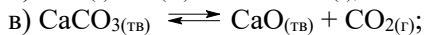
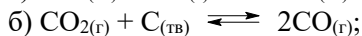
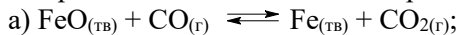
6. При повышении температуры на 30° скорость химической реакции возрастет в 64 раза, если температурный коэффициент реакции равен:

- а) 2; б) 3; в) 4; г) 5.

7. Скорость прямой реакции $\text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(г)} + Q$ возрастает при:

- а) увеличении концентрации азота;
б) уменьшении концентрации азота;
в) увеличении концентрации аммиака;
г) уменьшении концентрации аммиака.

8. При понижении давления скорость прямого процесса возрастает в реакциях:



9. Катализом называют:

а) процесс изменения скорости реакции под действием катализатора;

б) изменение теплового эффекта под действием катализатора;

в) каталитическое воздействие на реакцию с положительным изменением её свободной энергии $\Delta G > 0$.

10. Активность катализаторов зависит от:

а) их количества;

б) степени дисперсности;

в) внесения добавок;

г) температуры;

д) природы носителей катализатора;

е) всех перечисленных факторов.

Вариант 4

1. Средняя скорость равна:

а) отношению изменения молярной концентрации одного из реагентов или продуктов к промежутку времени, в течение которого это изменение происходит;

б) отношению изменения массы одного из реагентов или продуктов к промежутку времени, в течение которого это изменение происходит;

в) отношению изменения количества вещества к промежутку времени, в течение которого это изменение происходит.

2. Наибольшую скорость при комнатной температуре имеет реакция:

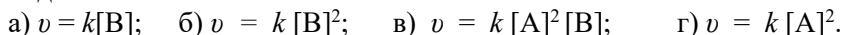
а) цинка с разбавленной серной кислотой;

б) магния с хлороводородной кислотой;

в) железа с кислородом;

г) нитрата серебра (р-р) с хлороводородной кислотой.

3. Математическое выражение скорости простейшей реакции $2\text{A} + \text{B} = \text{C}$ имеет вид:



4. Общий порядок химической реакции это:

а) общее число молекул, участвующих в акте химического превращения;

б) сумма стехиометрических коэффициентов перед молекулами реагирующих веществ в записи уравнения реакции;

в) число молекул в правой части уравнения реакции;

г) сумма показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ в кинетическом уравнении реакции.

5. Скорость прямой реакции $\text{SO}_{2(\text{г})} + 0,5\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{SO}_{3(\text{г})} + 99 \text{ кДж}$ при понижении температуры:

а) уменьшится; б) не изменится; в) увеличится.

6. Скорость реакции при повышении температуры на 20°C (при температурном коэффициенте 3) увеличивается в:

а) 3 раза; б) 6 раз; в) 9 раз; г) 90 раз.

7. Скорость реакции $2\text{AB}(\text{г}) + \text{B}_2(\text{г}) = 2\text{AB}_2(\text{г})$ возрастает в 1000 раз при увеличении давления:

а) в 5 раз; б) в 10 раз; в) в 100 раз; г) в 1000 раз.

8. Выход аммиака по уравнению реакции $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})} + Q$ увеличится, если:

а) повысить температуру, понизить давление;

б) повысить давление, понизить температуру;

в) повысить давление и температуру;

г) понизить давление и температуру.

9. Катализатор ускоряет химическую реакцию благодаря:

а) снижению энергии активации;

б) повышению энергии активации;

в) возрастанию теплоты реакции;

г) уменьшению теплоты реакции.

10. Ингибиторами называют:

а) положительные катализаторы;

б) отрицательные катализаторы;

в) вещества, увеличивающие активность катализаторов.

Вариант 5

1. Мгновенная скорость это:

а) величина скорости реакции в данный момент времени;

б) величина скорости реакции в короткий промежуток времени;

в) среднее значение скорости в отрезок времени.

2. Молекулярность химической реакции:

а) число молекул, одновременно участвующих в акте химического превращения;

б) стехиометрические коэффициенты перед молекулами реагирующих веществ в записи химической реакции;

в) число молекул в правой части уравнения реакции;

г) число молекул в левой части уравнения реакции.

3. На скорость реакции нейтрализации не влияет:
- а) концентрация веществ;
 - б) применение катализатора;
 - в) применение индикатора;
 - г) объем реакционного сосуда.
4. Кинетическое уравнение для прямого процесса реакции $A_{2(r)} + B_{2(r)} \rightleftharpoons 2AB_{(r)}$:
- а) $v = kc^2(A)$;
 - б) $v = kc^2(A_2)c^2(B_2)$;
 - в) $v = kc(A_2)c(B_2)$;
 - г) $v = kc^2(A_2)c(B_2)$.
5. Для определения частного порядка простейшей реакции $mA + nB + qD \rightarrow$ продукт по веществу А применяют метод изолирования Оствальда, заключающийся в применении большого избытка веществ:
- а) А;
 - б) В;
 - в) В и D;
 - г) А и В.
6. При увеличении концентрации вещества АВ в 2 раза скорость реакции $2AB_{(r)} + B_{2(r)} = 2AB_{2(r)}$:
- а) не изменится;
 - б) возрастёт в 2 раза;
 - в) возрастёт в 4 раза;
 - г) возрастёт в 8 раз.
7. Скорость прямой реакции $N_{2(r)} + 3H_{2(r)} \rightleftharpoons 2NH_{3(r)} + Q$ растёт при:
- а) увеличении концентрации водорода;
 - б) уменьшении концентрации азота;
 - в) увеличении концентрации аммиака;
 - г) уменьшении концентрации аммиака.
8. Изменение давления не изменяет скорости процессов:
- а) $H_{2(r)} + S_{(тв.)} \rightleftharpoons H_2S_{(r)}$;
 - б) $N_{2(r)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons 2NO_{(r)}$;
 - в) $H_{2(r)} + I_{2(тв.)} \rightleftharpoons 2HI_{(r)}$;
 - г) $H_{2(r)} + Cl_{2(r)} \rightleftharpoons 2HCl_{(r)}$.
9. Вещество, изменяющее скорость реакции и восстанавливающее свои химические свойства к концу реакции, называют:
- а) катализатором;
 - б) ингибитором;
 - в) промотором;
 - г) реагентом.
10. Ферментами называют:
- а) биологические катализаторы;
 - б) катализаторы химических реакций в живых организмах;
 - в) вещества, увеличивающие активность катализаторов;
 - г) вещества, дезактивирующие катализатор.

Вариант 6

1. Скорость прямой реакции растёт:
- а) при повышении температуры;
 - б) при повышении концентрации реагирующих веществ;
 - в) при повышении концентрации продуктов реакции;
 - г) при повышении энергии активации.

2. Наибольшую скорость при обычной температуре имеет реакция:

- а) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с Na ; б) O_2 с H_2 ; в) Fe с $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p-p})}$; г) $\text{FeSO}_{4(\text{p-p})}$ с $\text{NaOH}_{(\text{p-p})}$.

3. Математическое выражение скорости химической реакции $2\text{Cr}_{(\text{тв})} + 3\text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{CrCl}_{3(\text{г})}$:

- а) $v = k[\text{Cr}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]^2$; б) $v = k[2\text{Cr}] \cdot [3\text{Cl}_2]$;
в) $v = k[\text{Cl}_2]^3$; г) $v = k[3\text{Cl}_2]$.

4. Величина скорости химической реакции:

- а) всегда отрицательная;
б) всегда положительная;
в) может быть и положительной и отрицательной.

5. Для определения частного порядка реакции по данному веществу необходимо иметь экспериментальные данные об изменении со временем:

- а) энергии активации;
б) концентрации данного вещества;
в) концентрации продуктов;
г) концентрации исходных веществ.

6. При изменении количества вещества А в 2 раза скорость не изменится при течении реакции:

- а) $\text{A}_{2(\text{г})} + \text{B}_{(\text{г})} \rightarrow$; б) $2\text{A}_{(\text{г})} + \text{B}_{2(\text{к})} \rightarrow$;
в) $2\text{A}_{(\text{тв})} + 2\text{B}_{(\text{г})} \rightarrow$; г) $3\text{A}_{(\text{г})} + \text{B}_{2(\text{г})} \rightarrow$.

7. Повышение температуры увеличивает скорость реакции:

- а) эндотермической; б) экзотермической;
в) обратимой; г) каталитической.

8. Скорость прямой реакции $2\text{HgO}_{(\text{тв.})} \rightleftharpoons 2\text{Hg}_{(\text{тв.})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ Q возрастёт под воздействием факторов:

- а) повышение температуры; б) повышение давления; в) понижение давления;
г) увеличение концентрации O_2 ; д) понижение температуры.

9. Положительный катализ:

- а) изменяет термохимический путь реакции;
б) уменьшает энергию активации;
в) увеличивает скорость реакции;
г) уменьшает скорость реакции;
д) увеличивает энергию активации.

10. Катализатор, действующий селективно, изменяет скорость:

- а) любой реакции;
б) одной или небольшой группы реакций;

- в) одного из термохимических путей реакции;
г) всех путей, по которым реагируют данные вещества.

Вариант 7

1. Механизм реакции это:

- а) полная последовательность всех элементарных стадий реакции;
б) совокупность простейших элементарных стадий, составляющих процесс;
в) полная ионно-молекулярная запись реакции;
г) термодинамическое и термохимическое обоснование направленности реакции.

2. Скорость химических реакций имеет размерности:

- а) моль \cdot л⁻¹ \cdot с⁻¹; б) л \cdot моль⁻¹; в) с \cdot моль⁻¹; г) моль \cdot л⁻¹ \cdot мин⁻¹.

3. Математическое выражение скорости химической реакции $2\text{Cr}_{(\text{тв})} + 3\text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{CrCl}_{3(\text{г})}$ имеет вид:

- а) $v = k [\text{Cr}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]^2$; б) $v = k [2\text{Cr}] \cdot [3\text{Cl}_2]$;
в) $v = k [\text{Cl}_2]^3$; г) $v = k [3\text{Cl}_2]$; д) $v = k [2\text{CrCl}_3]$.

4. Наименьшая скорость реакции наблюдается между:

- а) железным стержнем и 4%-ным раствором CuSO_4 ;
б) железной стружкой и 4%-ным раствором CuSO_4 ;
в) железным стержнем и 10%-ным раствором CuSO_4 ;
г) железной стружкой и 10%-ным раствором CuSO_4 .

5. При увеличении концентрации исходных веществ в 3 раза скорость реакции $\text{A}_{2(\text{г})} + \text{B}_{2(\text{г})} = 2\text{AB}_{(\text{г})}$

- а) не изменится; б) возрастет в 3 раза;
в) возрастет в 6 раз; г) возрастет в 9 раз.

6. При понижении температуры скорость прямой реакции $\text{SO}_{2(\text{г})} + 0,5\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{SO}_{3(\text{г})} + 99 \text{ кДж}$:

- а) не изменится; б) возрастёт; в) уменьшится.

7. Скорость прямой реакции $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{г})} - Q$ возрастает:

- а) при увеличении температуры и концентрации O_2 ;
б) при понижении температуры и концентрации O_2 ;
в) при увеличении давления и концентрации NO ;
г) при понижении давления и концентрации N_2 .

8. Катализатор не изменяет:

- а) энергию активации; б) термодинамические характеристики;
в) кинетические характеристики; г) тепловой эффект реакции.

9. Каталитические реакции, в которых реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе, называют:

- а) гетерогенным катализом; б) гомогенным катализом;
в) автокатализом; г) отрицательным катализом.

10. Под активным комплексом понимают:

- а) промежуточное соединение реагирующих веществ, в которых старые химические связи ослабевают, а новые укрепляются;
- б) комплексное соединение из молекул реагирующих веществ;
- в) активные молекулы после их столкновения.

Вариант 8

1. Простейшая реакция:

- а) протекает в одну стадию; б) протекает в две стадии;
- в) всегда лимитирует скорость реакции;
- г) может лимитировать скорость реакции.

2. Кинетическое уравнение обратной реакции $A_{2(r)} + B_{2(r)} \rightleftharpoons 2AB_{(r)}$:

- а) $v = k c^2(AB)$; б) $v = k c(AB)$;
- в) $v = k c(A_2) c(B_2)$; г) $v = k c^2(A_2) c(B_2)$.

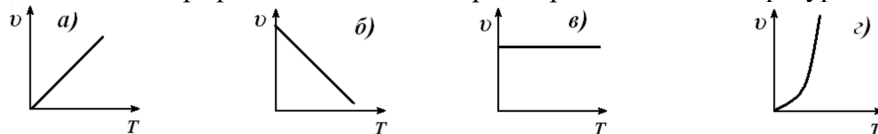
3. Для определения частного порядка простейшей реакции $mA + nB + qD \rightarrow$ продукт по веществу D применяют метод изолирования Оствальда, заключающийся в применении большого избытка веществ:

- а) A; б) D; в) B и D; г) A и B.

4. Размерность константы скорости гомогенной реакции первого порядка:

- а) τ^{-1} ; б) c^{-1} ; в) $c^{-2} \cdot \tau^{-1}$; г) $c \cdot \tau^{-1}$.

5. Типичный график зависимости скорости реакции от температуры:



6. Увеличение концентрации вещества A в 2 раза увеличит в 4 раза скорость реакции:

- а) $A_{2(r)} + B_{2(r)} = 2AB_{(r)}$; б) $2A_{2(тв)} + B_{(тв)} = BA_{2(тв)}$;
- в) $2A_{2(r)} = B_{(r)}$; г) $2A_{(тв)} + B_{(тв)} = C_{(r)}$.

7. При увеличении давления углекислого газа в 3 раза скорость прямой реакции $CaO_{(к)} + CO_{2(r)} \rightleftharpoons CaCO_{3(к)}$:

- а) увеличится в 3 раза; б) уменьшится в 9 раз;
- в) уменьшится в 3 раза; г) не изменится.

8. Скорость прямой реакции $4NO_{2(r)} + 2H_2O_{(r)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons 4HNO_{3(ж)} + Q$ увеличится:

- а) при повышении температуры и давления;
- б) при понижении температуры и давления;
- в) при повышении давления и понижении температуры;
- г) при понижении давления и повышении температуры.

9. Катализатор обладает следующими особенностями:

- а) восстанавливает свои химические свойства к концу реакции;
- б) не может полностью восстанавливать свои химические свойства к концу реакции;
- в) изменяет число и вид элементарных стадий процесса;
- г) не изменяет числа и вида элементарных стадий процесса;
- д) не смещает химического равновесия обратимых реакций;
- е) смещает химическое равновесие обратимых реакций.

10. Присутствие ингибиторов:

- а) увеличивает скорость химической реакции;
- б) уменьшает скорость химической реакции;
- в) изменяет направление химической реакций;
- г) изменяет тепловой эффект реакции.

Вариант 9

1. К гомогенным относят реакции, в которых реагенты и продукты находятся:

- а) в разных фазах; б) в одной фазе; в) в одинаковой степени дисперсности;
- г) в одном агрегатном состоянии.

2. Реакции экзотермические:

- а) $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3 + \text{Q}$; б) $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI} - \text{Q}$; в) $\text{SO}_2 + 0,5 \text{O}_2 = \text{SO}_3 + \text{Q}$;
- г) $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO} - \text{Q}$; д) $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2 - \text{Q}$.

3. Лимитирующей стадией химической реакции считается:

- а) самая медленная элементарная стадия;
- б) самая быстрая элементарная стадия;
- в) с высоким значением энергии активации;
- г) с низким значением энергии активации.

4. Для определения частного порядка простейшей реакции $m\text{A} + n\text{B} + q\text{D} \rightarrow \text{продукт}$ по веществу В применяют метод изолирования Оствальда, заключающийся в применении большого избытка веществ:

- а) А; б) В; в) В и D; г) А и D.

5. Размерность константы скорости гомогенной реакции второго порядка:

- а) τ^{-1} ; б) $c^{-1} \cdot \tau^{-1}$; в) $c^{-2} \cdot \tau^{-1}$; г) $c \cdot \tau^{-1}$.

6. Скорость реакции зависит от концентрации обоих исходных веществ в случае:

- а) $\text{C}_{(\text{ТВ})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{г})}$; б) $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{г})}$;
- в) $\text{C}_{(\text{ТВ})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{(\text{г})}$.

7. Скорость реакции $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{г})} + \text{Q}$ увеличится:

- а) при нагревании; б) при уменьшении давления;
- в) при удалении SO_3 .

8. Скорость прямой реакции $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} - Q$ возрастает при:

- а) повышении температуры и давления;
- б) понижении температуры и давления;
- в) повышении давления и понижении температуры;
- г) понижении давления и повышении температуры.

9. В гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся:

- а) в одной фазе; б) в одинаковом агрегатном состоянии;
- в) в разных фазах; г) в разных агрегатных состояниях.

10. Катализатор не изменяет:

- а) энергию активации; б) термодинамические характеристики;
- в) кинетические характеристики; г) тепловой эффект реакции.

Вариант 10

1. Гомогенной является система

- а) $\text{CaCO}_{3(\text{тв})} = \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$; б) $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{C}_{(\text{тв})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})}$;
- в) $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})}$; г) $\text{Ca}_{(\text{тв})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CaO}_{(\text{тв})}$.

2. Реакцию, протекающую с поглощением тепла, называют:

- а) экзотермической; б) реакцией окисления;
- в) реакцией разложения; г) эндотермической.

3. На скорость химической реакции влияют факторы:

- а) природа реагирующих веществ; б) концентрация реагирующих веществ;
- в) температура; г) присутствие катализатора; д) обратимость реакции.

4. Скорость прямой реакции $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_{3(\text{ж})} + Q$ возрастает при:

- а) повышении температуры и давления;
- б) понижении температуры и давления;
- в) повышении давления и понижении температуры;
- г) понижении давления и повышении температуры.

5. При уменьшении концентрации вещества А в 2 раза скорость прямой реакции $2A \rightleftharpoons B + C$:

- а) увеличится в 4 раза; б) уменьшится в 2 раза;
- в) уменьшится в 4 раза; г) увеличится в 2 раза.

6. Повышение давления в системе приводит к повышению выхода продуктов реакции в:

- а) $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$; б) $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}$;
- в) $\text{CaCO}_{3(\text{тв})} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$; г) $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$.

7. Увеличение концентрации NO в 3 раза вызывает увеличение скорости реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}$:

- а) в 1,5 раза; б) в 3 раза; в) в 6 раз; г) в 9 раз.

8. Наибольшую скорость при комнатной температуре имеет реакция:

- а) углерода с кислородом;
б) железа с раствором уксусной кислоты;
в) железа с соляной кислотой;
г) раствора гидроксида натрия с раствором серной кислоты.

9. В реакции $\text{SO}_{2(г)} + 0,5\text{O}_{2(г)} = \text{SO}_{3(г)} + Q$ скорость увеличивается при:

- а) понижении температуры; б) повышении температуры;
в) увеличении давления; г) уменьшении давления.

10. Реакции, в которых одним из продуктов является катализатор, называют:

- а) гетерогенными; б) гомогенными;
в) автокаталитическими; г) термохимическими.

Вариант 11

1. Скорость химических реакций изучает раздел химии:

- а) химическая термодинамика; б) теория растворов;
в) химическая кинетика; г) термохимия.

2. Реакция $3\text{H}_{2(г)} + 2\text{N}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(г)} + Q$ относится к:

- а) обратимым экзотермическим;
б) необратимым экзотермическим;
в) обратимым эндотермическим;
г) необратимым эндотермическим.

3. Гетерогенной является система:

- а) $2\text{HBr}_{(г)} = \text{H}_{2(г)} + \text{Br}_{2(г)}$; б) $3\text{Fe}_{(тв)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(г)} = 4\text{H}_{2(г)} + \text{Fe}_2\text{O}_{3(тв)}$;
в) $\text{N}_2\text{O}_{4(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}$; г) $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{CO}_{2(г)}$.

4. При повышении концентрации вещества А в 3 раза скорость реакции $\text{A}_{2(г)} + \text{B}_{2(г)} = 2\text{AB}_{(ж)}$ увеличится в:

- а) 3 раза; б) 6 раз; в) 8 раз; г) 9 раз.

5. Образованию CO по реакции $\text{C}_{(тв)} + \text{CO}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(г)} - 119,8 \text{ кДж}$ способствуют:

- а) повышение температуры и повышение давления;
б) повышение температуры и понижение давления;
в) понижение температуры и повышение давления;
г) понижение температуры и понижение давления.

6. Размерность константы скорости гомогенной реакции третьего порядка:

- а) τ^{-1} ; б) $c^{-1} \cdot \tau^{-1}$; в) $c^{-2} \cdot \tau^{-1}$; г) $c \cdot \tau^{-1}$.

7. В реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} = 2\text{HI}_{(\text{г})} - Q$ скорость увеличивается при:

- а) понижении температуры;
б) повышении температуры;
в) увеличении давления;
г) уменьшении давления.

8. Скорость реакции $2\text{AB}_{(\text{г})} + \text{B}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{AB}_{2(\text{г})}$ возрастёт в 1000 раз при увеличении концентрации реагирующих веществ:

- а) в 5 раз; б) в 10 раз; в) в 100 раз; г) в 1000 раз.

9. В присутствии катализатора не изменяется:

- а) тепловой эффект реакции; б) направленность химического процесса;
в) энергия активации; г) время достижения равновесия в обратимых процессах.

10. Отрицательный катализ:

- а) изменяет термохимический путь реакции; б) уменьшает энергию активации;
в) увеличивает скорость реакции; г) уменьшает скорость реакции;
д) увеличивает энергию активации.

Вариант 12

1. К гетерогенным относят реакции, в которых реагенты и продукты находятся:

- а) в разных фазах; б) в одной фазе;
в) в различной степени дисперсности; г) в различных агрегатных состояниях.

2. Реакции эндотермические:

- а) $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3 + Q$; б) $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI} - Q$;
в) $\text{SO}_2 + 0,5 \text{O}_2 = \text{SO}_3 + Q$; г) $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO} - Q$;
д) $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2 - Q$.

3. Средняя скорость равна:

- а) отношению изменения молярной концентрации одного из реагентов или продуктов к промежутку времени, в течение которого это изменение происходит;
б) отношению изменения массы одного из реагентов или продуктов к промежутку времени, в течение которого это изменение происходит;
в) отношению изменения количества вещества к промежутку времени, в течение которого это изменение происходит;
г) среднему значению скорости в короткий промежуток времени.

4. Кинетическое уравнение прямой реакции $\text{A}_{2(\text{г})} + \text{B}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{AB}_{(\text{г})}$:

- а) $v = k c^2(\text{AB})$; б) $v = k c(\text{AB})$;
в) $v = k c(\text{A}_2) c(\text{B}_2)$; г) $v = k c^2(\text{A}_2) c(\text{B}_2)$.

5. Общий порядок химической реакции это:

- а) общее число молекул, участвующих в акте химического превращения;
- б) сумма стехиометрических коэффициентов перед молекулами реагирующих веществ в записи уравнения реакции;
- в) суммарное число молекул в правой части уравнения реакции;
- г) сумма показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ в кинетическом уравнении реакции.

6. Скорость прямой реакции $4\text{NO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 4\text{HNO}_{3(\text{ж})} + Q$ увеличится при:

- а) повышении температуры и давления;
- б) понижении температуры и давления;
- в) повышении давления и понижении температуры;
- г) понижении давления и повышении температуры.

7. При увеличении концентрации вещества АВ в 2 раза скорость прямой реакции $2\text{AB}_{(\text{г})} + \text{B}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{AB}_{2(\text{г})}$:

- а) не изменится; б) возрастёт в 2 раза;
- в) возрастёт в 4 раза; г) возрастёт в 8 раз.

8. В реакции $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{(\text{г})} - Q$ скорость увеличивается при:

- а) понижении температуры; б) повышении температуры;
- в) увеличении давления; г) уменьшении давления.

9. При повышении температуры на 30° скорость химической реакции возрастает (при температурном коэффициенте равном 4):

- а) в 2 раза; б) в 4 раза; в) в 64 раза; г) в 16 раз.

10. Катализатор не изменяет:

- а) энергию активации; б) термодинамические характеристики;
- в) кинетические характеристики; г) тепловой эффект реакции.

Вариант 13

1. Среднее значение скорости гомогенной реакции вычисляют по изменению концентраций исходных веществ Δc :

- а) $v = +\Delta c / \Delta \tau$; б) $v = -\Delta c / \Delta \tau$;
- г) $v = -\Delta c / (S \cdot \Delta \tau)$; д) $v = +\Delta c / (S \cdot \Delta \tau)$.

2. Скорость гетерогенных химических реакций выражают в:

- а) моль/л·с; б) моль/м²·с; в) моль/с; г) моль/л.

3. Скорость химической реакции растёт:

- а) при повышении температуры;
- б) при повышении концентрации реагирующих веществ;
- в) в присутствии катализатора;
- г) во всех случаях.

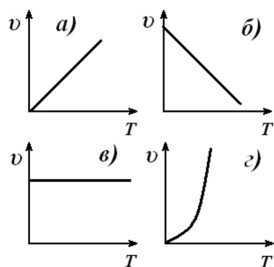
4. Кинетическое уравнение химической реакции $2A_{(тв)} + 3B_{2(г)} = 2AB_{3(тв)}$:

- а) $v = k c^2(A) c^3(B_2)$; б) $v = k c(B_2)$;
в) $v = k c(2A) c(3B_2)$; г) $v = k c^3(B_2)$.

5. Скорость реакции при повышении температуры на 20°C (температурный коэффициент равен 3) увеличивается в:

- а) 3 раз; б) 6 раз; в) 9 раз; г) 90 раз.

6. Типичный график зависимости скорости реакции от температуры:



7. Активированный комплекс – неустойчивое промежуточное соединение из молекул реагентов:

- а) обладающее энергией активации;
б) обладающее большой тепловой энергией;
в) имеющее малую тепловую энергию;
г) в котором происходит перегруппировка атомов.

8. Повышение давления в системе приводит к повышению выхода продуктов реакции в:

- а) $2H_2O_{(г)} \rightleftharpoons 2H_{2(г)} + O_{2(г)}$;
б) $N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \rightleftharpoons 2NH_{3(г)}$;
в) $CaCO_{3(тв)} \rightleftharpoons CaO_{(тв)} + CO_{2(г)}$;
г) $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons CO_{2(г)} + H_{2(г)}$.

9. Скорость реакции $2AB_{(г)} + B_{2(г)} = 2AB_{2(г)}$ возрастает в 1000 раз при увеличении давления:

- а) в 5 раз; б) в 10 раз; в) в 100 раз; г) в 1000 раз.

10. Каталитические реакции, в которых реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе, называют:

- а) гетерогенным катализом; б) гомогенным катализом;
в) автокатализом; г) отрицательным катализом.

Вариант 14

1. Кинетика химических реакций изучает их:

- а) направленность; б) тепловые эффекты;
в) скорость; г) термодинамическую вероятность.

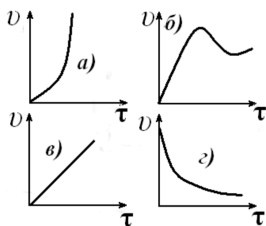
2. Мономолекулярными называют реакции, в которых:

- а) элементарный акт осуществляется при столкновении двух молекул;
- б) элементарный акт представляет собой химическое превращение одной молекулы;
- в) порядок реакции равен единице;
- г) одно вещество взято в большом избытке.

3. Скорость гомогенных химических реакций выражают в

- а) моль/л·с; б) моль/м²·с; в) моль/с; г) моль/л.

4. Типичный график зависимости скорости прямой реакции от времени:



5. Зависимость скорости гомогенных реакций от температуры количественно выражает уравнение Аррениуса:

- а) $v_{T2} = v_{T1} \cdot \gamma$; б) $v_{T2} = v_{T1} \cdot \gamma^{\Delta T/10}$; в) $k = A \cdot e^{-Ea/RT}$;
- г) $v_{T2} = v_{T1} \cdot \gamma \cdot \Delta T$; д) $k = A \cdot Ea/RT$.

6. При увеличении давления в 4 раза скорость реакции $A_{(гв)} + B_{(г)} = AB_{(гв)}$:

- а) не изменится; б) возрастет в 8 раз;
- в) возрастет в 16 раз; г) возрастет в 4 раза.

7. Скорость прямой реакции $N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \rightleftharpoons 2NH_{3(г)} + Q$ растёт при:

- а) увеличении концентрации водорода; б) уменьшении концентрации азота;
- в) увеличении концентрации аммиака; г) уменьшении концентрации аммиака.

8. Изменение давления не изменяет скорости процессов:

- а) $H_{2(г)} + S_{(гв)} \rightleftharpoons H_2S_{(г)}$; б) $N_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2NO_{(г)}$;
- в) $H_{2(г)} + I_{2(гв)} \rightleftharpoons 2HI_{(г)}$; г) $H_{2(г)} + Cl_{2(г)} \rightleftharpoons 2HCl_{(г)}$.

9. Вещество, изменяющее скорость реакции и восстанавливающее свои химические свойства к концу реакции, называют:

- а) катализатором; б) ингибитором; в) промотором; г) реагентом.

10. Каталитическими ядами называют вещества, которые:

- а) являются отрицательными катализаторами;
- б) сами не являются катализаторами, но снижают активность катализатора данной реакции;
- в) уменьшают скорость реакции.

Вариант 15

1. Химическая реакция происходит только при столкновениях частиц реагирующих веществ (молекул, ионов, радикалов):

- а) приводящих к возникновению активированного комплекса;
- б) происходящих в короткий промежуток времени;
- в) когда частицы обладают высокой тепловой энергией;
- г) когда частицы обладают достаточной энергией – энергией активации.

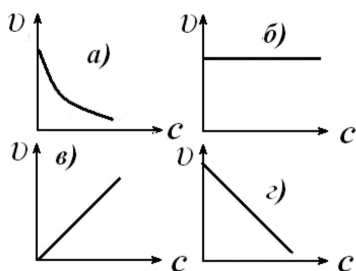
2. Бимолекулярными называют реакции, в которых:

- а) элементарный акт осуществляется при столкновении двух молекул;
- б) элементарный акт представляет собой химическое превращение одной молекулы в две;
- в) порядок реакции равен двум;
- г) все вещества взяты в большом избытке, кроме двух.

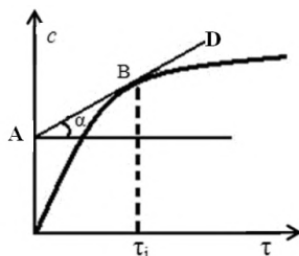
3. Скорость химической реакции количественно выражается:

- а) изменением массы любого из реагентов или продуктов в единицу времени при неизменном объёме;
- б) изменением количества реагирующего вещества в единицу времени;
- в) изменением массовой концентрации продуктов;
- г) изменением концентрации любого из реагентов или продуктов в единицу времени при неизменном объёме.

4. График наиболее типичной зависимости скорости реакции $A + B = C$ от концентрации одного из исходных веществ имеет вид:



5. Приведенную ниже графическую зависимость концентрации от времени $c = f(\tau)$ применяют для определения:



- а) средней скорости реакции по концентрации одного из продуктов;
- б) мгновенной скорости реакции по концентрации одного из продуктов;
- в) средней скорости реакции по концентрации одного из исходных веществ;
- г) мгновенной скорости реакции по концентрации одного из исходных веществ.

6. Математическое выражение скорости химической реакции $2\text{Cr}_{(\text{тв})} + 3\text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{CrCl}_{3(\text{г})}$ имеет вид:

- а) $v = k [\text{Cr}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]^3$; б) $v = k [2\text{Cr}] \cdot [3\text{Cl}_2]$; в) $v = k [\text{Cl}_2]^3$;
- г) $v = k [3\text{Cl}_2]$; д) $v = k [2\text{CrCl}_3]$.

7. Зависимость скорости гомогенных реакций от температуры количественно выражает правило Вант-Гоффа:

- а) $v_{\text{T2}} = v_{\text{T1}} \cdot \gamma$; б) $v_{\text{T2}} = v_{\text{T1}} \cdot \gamma^{\Delta T/10}$; в) $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$;
- г) $v_{\text{T2}} = v_{\text{T1}} \cdot \gamma \cdot \Delta T$; д) $k = A \cdot E_a/RT$.

8. При понижении давления скорость прямого процесса возрастает в реакциях:

- а) $\text{FeO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$; б) $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{тв})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{г})}$;
- в) $\text{CaCO}_{3(\text{тв})} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$; г) $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}$.

9. Выход аммиака по уравнению реакции $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})} + Q$ увеличится, если:

- а) повысить температуру, понизить давление;
- б) повысить давление, понизить температуру;
- в) повысить давление и температуру;
- г) понизить давление и температуру.

10. Промоторами называют вещества, которые:

- а) являются каталитическими ядами;
- б) сами не являются катализаторами, но повышают активность катализатора реакции;
- в) уменьшают скорость реакции.

Глава VIII

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

8.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Окислительно-восстановительными реакциями (ОВР) называются реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления элементов реагирующих веществ за счет перехода электронов от одних атомов к другим.

Основные положения теории окислительно-восстановительных реакций

1. Окислительно-восстановительный процесс представляет собой единство двух противоположных процессов: окисления и восстановления.

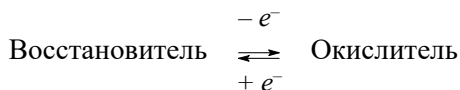
2. *Окисление* – это процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом вещества.

В процессе окисления степень окисления элементов *повышается*.

3. *Восстановление* – это процесс присоединения электронов атомом, ионом или молекулой вещества.

В процессе восстановления степень окисления элемента *понижается*.

4. *Восстановитель* – это частица (атом, ион, молекула), отдающая электроны. При этом восстановитель окисляется. *Окислитель* – это частица (атом, ион, молекула), присоединяющая электроны. При этом он восстанавливается.



Согласно правилу электронного баланса, количество электронов, отданных восстановителем, должно быть равно количеству электронов, принятых окислителем.

Элементы, находящиеся в максимальной степени окисления, могут только восстанавливаться, так как их атомы способны лишь принимать электроны.

Например: $\text{S} (\text{H}_2 \overset{+6}{\text{S}} \text{O}_4)$; $\text{N} (\text{H} \overset{+5}{\text{N}} \text{O}_3)$; $\text{Mn} (\text{K} \overset{+7}{\text{Mn}} \text{O}_4)$ и др.

Mn^{+7} – окислитель; $\text{Mn}^{+7} + 5 e^- = \text{Mn}^{+2}$ – процесс восстановления;

$\text{Mn}^{7+} + 3 e^- = \text{Mn}^{4+}$; $\text{Mn}^{+7} + 7 e^- = \text{Mn}^0$.

Элементы, находящиеся в низшей степени окисления, могут только окисляться, так как их атомы способны лишь отдавать электроны.

Например: Cr^0 , Mn^0 , $\text{S} (\text{H}_2 \overset{-2}{\text{S}})$; $\text{Na}_2 \overset{-2}{\text{S}}$; $\text{N} (\overset{-3}{\text{N}} \text{H}_3)$ и др.

Mn^0 – восстановитель; $\text{Mn}^0 - 4 e^- = \text{Mn}^{4+}$ – процесс окисления;

$\text{Mn}^0 - 2 e^- = \text{Mn}^{2+}$; $\text{Mn}^0 - 7 e^- = \text{Mn}^{7+}$.

Вещества, содержащие элементы в промежуточных степенях окисления, обладают окислительно-восстановительной двойственностью. Такие вещества способны и принимать и отдавать e^- .

Например: $\text{Mn} (\text{Mn} \overset{+4}{\text{O}}_2)$ $\text{S} (\text{H}_2 \overset{+4}{\text{S}} \text{O}_3)$; $\text{K}_2 \overset{+4}{\text{S}} \text{O}_4$; $\text{N} (\text{Na} \overset{+3}{\text{N}} \text{O}_2)$ и др.

Окислитель $\text{Mn}^{4+} + 4 e^- = \text{Mn}^0$ – процесс восстановления.
 Восстановитель $\text{Mn}^{4+} - 3 e^- = \text{Mn}^{7+}$ – процесс окисления.

Изменение окислительно-восстановительных свойств элементов в зависимости от положения их в Периодической системе Д. И. Менделеева

Способность атомов элементов к окислению или восстановлению зависит от их положения в периодической системе Д. И. Менделеева, что связано с их основными характеристиками: зарядом ядра (Z), радиусом атома (r), потенциалом его ионизации (I), энергией сродства к электрону (E) и электроотрицательностью (χ).

С увеличением порядкового номера элементов в периоде слева направо растет заряд ядер Z и электростатическое притяжение к ним электронов, что способствует уменьшению радиусов атомов r и более прочному удерживанию в них электронов. Поэтому энергия ионизации атомов I , необходимая для отрыва электронов, сродство к электронам E и электроотрицательность χ растут, что предопределяет уменьшение восстановительных и усиление окислительных свойств элементов. Наиболее сильным окислителем является фтор F.

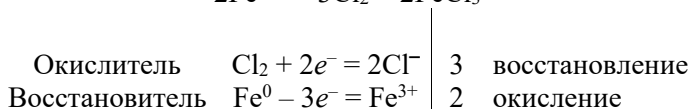
В группах Периодической системы Д. И. Менделеева сверху вниз с ростом порядкового номера элементов происходит увеличение размеров атомов. Электроны в них находятся на большем расстоянии от ядра, и потому атомы обладают более сильной способностью отдавать электроны и, следовательно, проявлять восстановительные свойства. Наиболее сильным восстановителем является цезий Cs.

8.2. ТИПЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

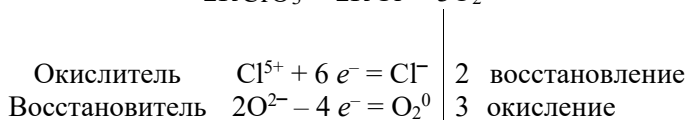
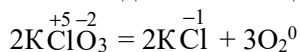
Различают три типа окислительно-восстановительных реакций:

- 1) межмолекулярного окисления-восстановления;
- 2) внутримолекулярного окисления-восстановления;
- 3) диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления).

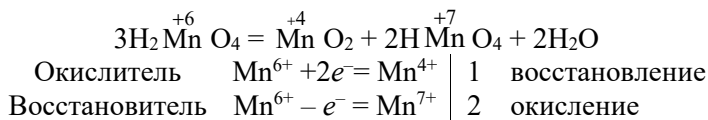
Реакции межмолекулярного окисления-восстановления – это реакции, в которых окислитель (О) и восстановитель (В) находятся в разных веществах.



Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления – такие, в которых окислитель и восстановитель входят в состав одной и той же молекулы.



Реакции диспропорционирования – это реакции *самоокисления-самовосстановления*, в которых окислителем и восстановителем является один и тот же элемент.



Подобные реакции возможны, если элемент находится в промежуточной степени окисления.

8.3. ВАЖНЕЙШИЕ ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

Окислители

1. Типичные неметаллы в свободном состоянии: галогены (F_2 ; Cl_2 ; Br_2 ; I_2), кислород, сера, фосфор и т. д.
2. Ионы металлов, находящиеся в высшей степени окисления:
 $\overset{+7}{\text{KMnO}}_4$, $\overset{+6}{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$, $\overset{+4}{\text{PbO}}_2$, $\overset{+4}{\text{SnCl}}_4$ и т. д.
3. Кислородсодержащие кислоты и их соли:
 H_2SO_4 (конц.), HNO_3 , нитраты (KNO_3 , NaNO_3).
4. Кислородсодержащие кислоты галогенов: HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 .
5. Водород в степени окисления +1 в растворах кислот: H_2SO_4 (разб.), HCl и т. д.

Восстановители

1. Типичные металлы Na, K, Ca, Ba и т. д. Восстановительная активность зависит от положения металла в ряду напряжения.
2. Ионы металлов, способные повышать свою степень окисления: Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^+ и т. д.
3. Неметаллы: H_2 , C, Si, P и т. д.
4. Бескислородные кислоты, в которых носителями восстановительных свойств являются анионы неметаллов, находящиеся в низшей степени окисления: HCl , HBr , HI , H_2S .
5. Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов, содержащие ион H^- : NaN , KH , CaH_2 , BaH_2 .

8.4. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К СОСТАВЛЕНИЮ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

1. Степень окисления

Степень окисления – это условный заряд атомов в соединениях, вычисляемый из предположения, что молекула состоит из ионов. *Степень окисления* равна алгебраической сумме зарядов ядра и электронов атома, и потому она равна нулю, если количество электронов в атоме равно заряду ядра.

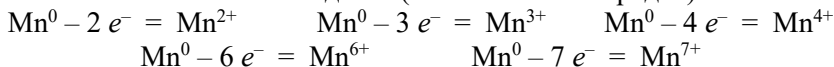
Степень окисления положительная, если число электронов в атоме меньше, чем заряд ядра, и *отрицательная*, если число электронов больше заряда ядра.

При вычислении *степени окисления* элементов в их соединениях следует исходить из следующих положений:

- 1) *степень окисления* элемента в атомарном состоянии равна нулю;
 - 2) *степень окисления* атомов в молекулах простых веществ равна нулю;
 - 3) молекула электронейтральная, т. е. алгебраическая сумма *степеней окисления* всех атомов в молекуле сложного соединения равна нулю;
 - 4) *степень окисления металла* может быть только *положительной*, а *неметалла* – как *положительной*, так и *отрицательной* (SO_3 , H_2S);
 - 5) более электроотрицательный неметалл в соединении двух неметаллов имеет отрицательную степень окисления (SO_3);
 - 6) *постоянную степень окисления* имеют в соединениях:
 - а) H^+ (исключение H^- в гидридах NaH);
 - б) O^{2-} (исключение O^{2+} в OF_2);
 - в) металлы IA подгруппы (Na^+ , K^+);
 - г) металлы IIA подгруппы (Ca^{2+} , Ba^{2+}).
- Один и тот же элемент может иметь минимальную, промежуточную и максимальную степень окисления.

Рассмотрим возможные степени окисления на примере атома марганца. Электронная формула атома марганца Mn имеет вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. Степень окисления марганца равна нулю. Степень окисления атома, при которой он не может принимать электроны, называется *минимальной степенью окисления*.

В химических реакциях атом марганца отдает электроны и при этом степень окисления его повышается до +7 (максимальный предел).



Степень окисления атома, при которой он потерял все валентные электроны и имеет наибольший возможный для него положительный заряд, называется *максимальной степенью окисления*. Максимальная степень окисления элемента определяется по номеру группы периодической системы.

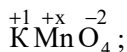
Минимальная степень окисления атома неметалла равна разности $8 - N$, где N – номер группы в Периодической системе Д. И. Менделеева.

Минимальная степень окисления атома металла равна нулю.

2. Вычисление неизвестной степени окисления атома в молекуле химического соединения

Приведем пример расчета степени окисления марганца Mn в KMnO_4 :

- 1) обозначим известные степени окисления элементов:



- 2) устно или письменно составим уравнение суммы степеней окисления всех элементов, которая равна нулю (учитывая число атомов каждого элемента):

$$+1 + x + 4(-2) = 0;$$

- 3) находим неизвестную степень окисления, решив уравнение (устно или письменно):

$$x = +8 - 1 = +7.$$

Ответ: степень окисления Mn в KMnO_4 равна +7.

3. Метод электронного баланса

Для составления уравнения окислительно-восстановительной реакции методом электронного баланса необходимо провести следующие операции:

1) составить схему реакции, т. е. записать формулы исходных веществ и продуктов реакции;

2) определить степень окисления элементов и найти среди исходных веществ окислитель и восстановитель;

3) составить электронный баланс (электронные уравнения) для элементов, которые изменили степень окисления. Если окислитель и восстановитель в исходных веществах или продуктах реакции представлены двумя атомами (H_2 ; O_2 , Cl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т. д.), то в схеме электронного баланса надо исходить из двух атомов, соответствующих им.

окислитель $\text{O}_2 + 4 e^- = 2\text{O}^{2-}$ процесс восстановления;

восстановитель $\text{H}_2 - 2 e^- = 2\text{H}^+$ процесс окисления;

4) в электронных уравнениях подобрать коэффициенты для окислителя и восстановителя так, чтобы число электронов, отдаваемых при окислении, было равно числу электронов, принимаемых при восстановлении. Найденные коэффициенты пишут в левой или правой частях электронного уравнения;

5) найденные коэффициенты перенести в схему реакции, поставить их при окислителе и восстановителе, а также в продуктах их превращения;

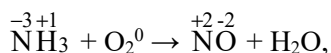
6) расставить коэффициенты при атомах остальных элементов на основании закона сохранения массы в следующей последовательности: металлы, неметаллы кислотных остатков, водород и кислород;

7) проверить уравнение реакции по кислороду (до и после реакции) и в схеме уравнения вместо стрелки поставить знак равенства.

Пример 1. Составьте уравнение реакции окисления аммиака кислородом воздуха.

1. Составим схему реакции, т. е. запишем формулы исходных веществ и продуктов реакции: $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.

2. Определяем степени окисления элементов и находим окислитель и восстановитель:



$\overset{-3}{\text{N}}\text{H}_3$ – восстановитель за счет азота в минимальной степени окисления;

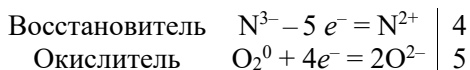
O_2^0 – окислитель.

3. Составляем уравнения электронного баланса, при этом кислород берем в виде двух атомов:

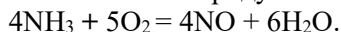
Восстановитель $\text{N}^{3-} - 5 e^- = \text{N}^{2+}$ процесс окисления;

Окислитель $\text{O}_2^0 + 4 e^- = 2\text{O}^{2-}$ процесс восстановления.

4. Подбираем коэффициенты для окислителя и восстановителя. Для этого находим наименьшее общее кратное между потерянными и принятыми электронами. Оно равно двадцати. Поделив наименьшее кратное на пять, получаем коэффициент четыре для первого уравнения, и, поделив на четыре, получаем коэффициент пять для второго уравнения:



5. Найденные коэффициенты переносим в молекулярное уравнение и ставим их при окислителе, восстановителе и продуктах их превращения:

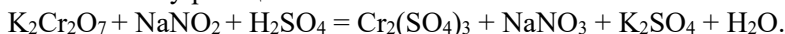


6. Проверяем количество атомов кислорода до и после реакции, оно равно десяти. Следовательно, коэффициенты определены верно и можно между правой и левой частью уравнения поставить знак равенства.

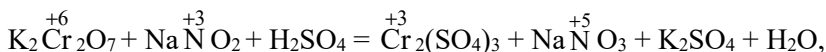
Некоторые окислительно-восстановительные реакции протекают в определенной среде: кислой, щелочной или нейтральной. Обычно кислую среду создают серной кислотой. Хлороводородная (соляная) и азотная кислоты применяются реже, так как первая способна окисляться, а вторая сама является сильным окислителем и может вызывать побочные процессы. Для создания щелочной среды применяют NaOH или KOH; нейтральную среду обеспечивает вода.

Пример 2. Составьте уравнение реакции окисления нитрита натрия дихроматом калия в кислой среде.

1. Составим схему реакции:

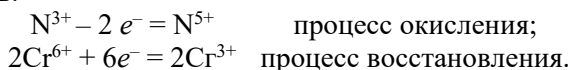


2. Определяем элементы, изменяющие степень окисления, и находим окислитель и восстановитель:

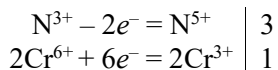


$K_2\overset{+6}{Cr}_2O_7$ – окислитель за счет хрома в максимальной степени окисления Cr^{6+} ; $NaNO_2$ – обладает окислительно-восстановительной двойственностью за счет азота в промежуточной степени окисления (N^{3+}), но так как $K_2Cr_2O_7$ – сильный окислитель, то $NaNO_2$ играет роль восстановителя.

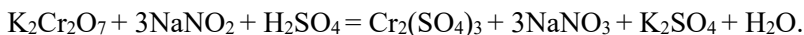
3. Составляем уравнение электронного баланса, при этом Cr^{6+} берем сразу в виде двух ионов.



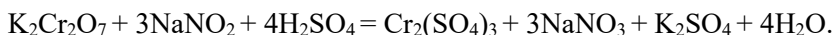
4. Подбираем коэффициенты реакции. Для этого находим наименьшее общее кратное для потерянных и принятых электронов (оно равно шести). Делим наименьшее общее кратное на два и получаем коэффициент три для первого уравнения, а поделив на шесть, получаем коэффициент единицу для второго уравнения:



5. Найденные коэффициенты переносим в молекулярное уравнение и ставим их при окислителе, восстановителе и продуктах их превращения:



6. Расставим коэффициенты для атомов остальных элементов в следующей последовательности: металлы, кислотные остатки, водород и кислород.



7. Проверяем количество атомов кислорода до и после реакции, оно равно 29, т. е. коэффициенты определены верно. Следовательно, между правой и левой частями уравнения можно поставить знак равенства. В некоторых окислительно-восстановительных реакциях одно и то же вещество может выполнять одновременно как роль среды, так и роль окислителя, или как роль среды, так и роль восстановителя.

4. Электронно-ионный метод или метод полуреакций

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций этим методом необходимо придерживаться следующего порядка:

1. Составить схему реакции.

2. Определив степени окисления элементов, найти окислитель и восстановитель.

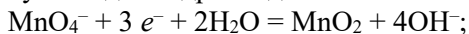
3. Составить электронно-ионные уравнения (полуреакций) для процесса окисления и восстановления, руководствуясь следующим:

а) правилом ионных уравнений (в виде ионов пишут только сильные электролиты);

б) если продукт реакции содержит кислорода меньше по сравнению с исходным веществом, то избыток кислорода в кислых средах связывается ионами водорода и образуется молекула воды:



В нейтральных и щелочных средах избыточный кислород связывается молекулами воды и образуются два гидроксид-иона:



в) если продукт реакции содержит кислорода больше по сравнению с исходным веществом, то в кислых и нейтральных средах необходимый кислород берется из молекулы воды. Из молекулы воды берутся один атом кислорода и образуются два иона водорода:



В щелочной среде необходимый кислород присоединяется из гидроксид-ионов. На один кислород берется два гидроксид-иона, и образуется одна молекула воды:



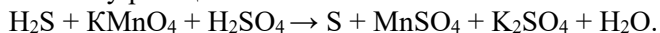
4. В электронно-ионных уравнениях подобрать основные коэффициенты реакции так, чтобы число электронов, отдаваемых при окислении, было равно числу электронов, принимаемых при восстановлении.

5. Сложить электронно-ионные уравнения с учетом найденных основных коэффициентов, получить ионное уравнение данной окислительно-восстановительной реакции.

6. В ионном уравнении сократить одинаковые ионы и молекулы в левой и правой частях равенства и получить краткое ионное уравнение; на основе последнего составить молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции.

Пример. Составьте уравнение реакции взаимодействия сероводорода с перманганатом калия в кислой среде.

1. Составим схему реакции:

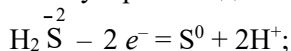


2. Определив степень окисления элементов, находим окислитель и восстановитель:

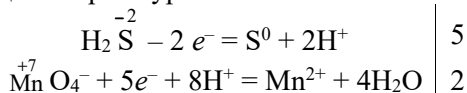


H_2S – восстановитель за счет серы в минимальной степени окисления S^{2-} ; KMnO_4 – окислитель за счет марганца в максимальной степени окисления Mn^{7+} .

3. Составим электронно-ионные уравнения для процесса окисления и восстановления. H_2S напишем в молекулярном виде так как это слабый электролит:



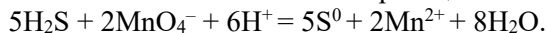
4. Подбираем основные коэффициенты реакции. Находим наименьшее общее кратное, которое равно десяти. Делим наименьшее кратное на два и получаем коэффициент *пять* для первого уравнения, а поделив его на пять, получаем коэффициент *два* для второго уравнения:



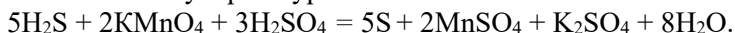
5. Складываем электронно-ионные уравнения с учетом основных коэффициентов и проводим сокращение одинаковых ионов в левой и правой частях полученного равенства:



Сократить можно только ионы водорода. Получаем краткое ионное уравнение данной окислительно-восстановительной реакции:



6. Составляем молекулярное уравнение:



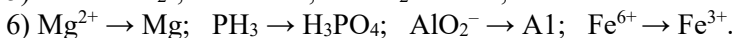
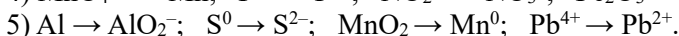
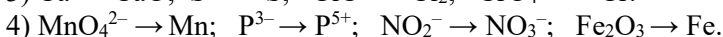
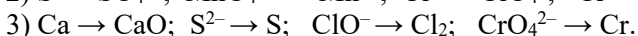
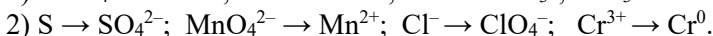
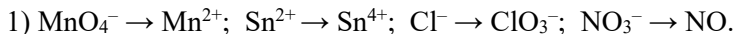
8.5. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ»

1. Что называется степенью окисления атома? Как её определяют? Найдите степень окисления хрома в следующих соединениях:



2. Дайте определения восстановителей и окислителей. Приведите их примеры.

3. Укажите, в каких из приведённых ниже процессов происходит окисление, а в каких восстановление?



- 7) $\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{PH}_3$; $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}$; $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{H}_2\text{FeO}_4$; $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_2$.
- 8) $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$; $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{SnO}_2 \rightarrow \text{SnO}$; $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{CrO}$.
- 9) $\text{ZnO}_2^{2-} \rightarrow \text{Zn}$; $\text{PbO} \rightarrow \text{PbO}_2$; $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3$; $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}$.
- 10) $\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}_2$; $\text{Ni}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$; $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_4^-$; $\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$.
- 11) $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$; $\text{Al} \rightarrow \text{AlO}_3^{3-}$; $\text{Cl}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{ClO}^-$; $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$.
- 12) $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$; $\text{Cl}^{7+} \rightarrow \text{HCl}$; $\text{FeO}_2^- \rightarrow \text{Fe}$; $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$.
- 13) $\text{I}_2 \rightarrow \text{IO}_3^-$; $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}$; $\text{NO} \rightarrow \text{NH}_3$; $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_2$.
- 14) $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{PH}_3$; $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_2$; $\text{Al} \rightarrow \text{AlO}_2^-$; $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3$.
- 15) $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_4^-$; $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_2$; $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$; $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$.

4. Какие из следующих реакций относятся к окислительно-восстановительным? Почему?

- a) $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$;
- б) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$;
- в) $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$;
- г) $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS} + 2\text{HCl}$.

5. Используя метод электронного баланса подберите стехиометрические коэффициенты в следующих окислительно-восстановительных реакциях. Укажите окислитель и восстановитель в них. К какому типу окислительно-восстановительных реакций они относятся?

- 1) $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 1а) $\text{I}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
- 2) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$; $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.
- 3) $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{KClO} \rightarrow \text{KCl} + \text{KClO}_3$.
- 4) $\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- 4а) $\text{KCl} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
- 5) $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$;
- 5а) $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$.
- 6) $\text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KBr} + \text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Mg} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
- 7) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{P} + \text{CO}$;
- 7а) $\text{Na} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
- 8) $\text{PH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.
- 9) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$;
- 9а) $\text{HIO}_3 + \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
- 10) $\text{SiO}_2 + \text{F}_2 \rightarrow \text{SiF}_4 + \text{O}_2$; $\text{NaI} + \text{NaIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
- 11) $\text{Mg} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- 11а) $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$.
- 12) $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.
- 13) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO}_4$;
- 13а) $\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
- 14) $\text{Ni} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$;
- 14а) $\text{NaCl} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
- 15) $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$; $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$.

6. Какие свойства проявляют в окислительно-восстановительных реакциях вещества исходя из степени окисления элемента, указанного в скобке? Дайте мотивированный ответ.

- | | |
|--|--|
| 1) H_2SO_4 , H_2S , SO_3 (S); | 2) Mn , KMnO_4 , MnO_2 (Mn); |
| 3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cr , Cr_2O_3 (Cr); | 4) HNO_2 , NH_3 , NO (N); |
| 5) Fe , Fe_2O_3 , H_2FeO_4 (Fe); | 6) K_2MnO_4 , Mn_2O_7 , MnO (Mn); |
| 7) SO_2 , S , H_2SO_4 (S); | 8) HCl , Cl_2 , HClO_4 (Cl); |
| 9) MoO , Mo , MoO_3 (Mo); | 10) K_2CrO_4 , Cr , NaCrO_2 (Cr); |
| 11) HBr , HBrO_3 , Br (Br); | 12) HNO_3 , NaNO_2 , NH_3 (N); |
| 13) H_2S , H_2SO_4 , H_2SO_3 (S); | 14) H_2 , HCl , BaH_2 (H). |

8.6. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ»

О п ы т 1. Окислительные и восстановительные свойства простых веществ

Выполнение работы. Внесите в две пробирки по 3–4 капли йодной воды. В первую пробирку добавьте несколько капель хлорной воды, во вторую – сероводородной воды. Что происходит с окраской растворов в обеих пробирках?

Запись данных опыта. Напишите уравнения протекающих реакций, учитывая, что в первом случае образуются соляная и йодноватая HIO_3 кислоты; во втором случае помутнение раствора вызвано выделением коллоидной серы, являющейся одним из продуктов реакции.

Окислителем или восстановителем являются в этих реакциях йод и хлор? Какую отрицательную степень окисления проявляют галогены в своих соединениях? Какую высшую положительную степень окисления?

О п ы т 2. Восстановительные свойства атомов в отрицательной степени окисления

Выполнение работы. В две пробирки внесите по 2–3 капли сероводородной воды и в первую пробирку добавьте Br_2 , во вторую – 25%-ный раствор аммиака.

Напишите уравнения реакций, учитывая, что одним из продуктов взаимодействия брома с сероводородом является сера, а во втором случае из аммиака образуется азот. Какие свойства в протекавших окислительно-восстановительных реакциях проявляли S и N?

В третью пробирку внесите 2–3 капли йодида калия и добавьте хлорной воды. Какое вещество окрасило раствор в коричневый цвет? Напишите уравнение реакции. Чем являлись ионы I^- в данном окислительно-восстановительном процессе?

Напишите электронные формулы атомов йода, серы и азота в отрицательных степенях окисления. Могут ли они являться окислителями в химических реакциях?

Опыт 3. Окислительно-восстановительные свойства атомов элементов в зависимости от степени их окисления

Выполнение работы. Проведите исследование на примере соединений серы.

В три пробирки внесите по 3 капли раствора перманганата калия и 2 н. раствора уксусной кислоты (для создания в растворе кислой среды). В одну пробирку прибавьте 3 капли свежеприготовленной сероводородной воды, во вторую – несколько кристалликов сульфита натрия, в третью – 3 капли концентрированной серной кислоты (плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$).

Отметьте, в каких пробирках произошло обесцвечивание раствора перманганата калия. Напишите уравнения реакций, учитывая, что перманганат калия переходит в кислой среде в соль марганца (II). Окислительные или восстановительные свойства проявляли соединения серы в проведенных реакциях? Почему не обесцветился перманганат калия в одной из пробирок?

Исследуйте, взаимодействуют ли H_2S и H_2SO_3 с иодидом калия. Для этого возьмите в две пробирки по 3 капли иодида калия. В одну пробирку прибавьте 2–3 капли концентрированной серной кислоты, в другую – столько же сероводородной воды.

Почему не выделялся йод в одной из пробирок?

Для окончательного суждения о проявлении восстановительных или окислительных свойств серы в различных степенях окисления проведите следующий опыт. Поместите в пробирку микрошпатель кристаллов сульфита натрия, прибавьте 5–6 капель 2 н. раствора серной кислоты и после полного растворения кристаллов пропустите через прозрачный раствор струю сероводорода до выпадения серы (опыт проводите в вытяжном шкафу). Напишите уравнение взаимодействия сернистого газа, образовавшегося при растворении сульфита натрия в серной кислоте, с сероводородом.

Напишите все уравнения реакций. Сделайте общий вывод об изменении окислительно-восстановительных свойств серы с изменением ее степени окисления.

Опыт 4. Реакция диспропорционирования сульфита натрия

Выполнение работы. В две цилиндрические пробирки поместите по 2–3 кристаллика сульфита натрия. Одну пробирку оставьте в качестве контрольной. Вторую закрепите в штативе и нагревайте в течение 5–6 мин. Дайте пробирке остыть. В обе пробирки внесите по 5–6 капель дистиллированной воды, размешайте стеклянными палочками до растворения солей, находящихся в пробирках. Добавьте в каждую пробирку по 2–3 капли раствора сульфата меди (II). Отметьте окраску осадков в обеих пробирках.

Запись данных опыта. Черный осадок, полученный во второй пробирке, представляет собой сульфид меди. Какой продукт прокаливания сульфита натрия дал с сульфатом меди этот осадок?

Напишите уравнение реакции разложения сульфита натрия, учитывая, что вторым продуктом прокаливания является сульфат натрия. Как изменилась сте-

пень окисления серы в данной реакции. Для каких степеней окисления серы возможны реакции диспропорционирования?

О п ы т 5. Реакция диспропорционирования брома

Выполнение работы. Внесите в пробирку 5–7 капель бромной воды и добавляйте к ней по каплям 2 н. раствор щёлочи до обесцвечивания раствора.

Запись данных опыта.

1. Напишите уравнение реакции взаимодействия брома со щёлочью, учитывая, что при этом образуются соли бромоводородной (HBr) и бромноватистой (HBrO) кислот.

2. Методом электронного баланса подберите коэффициенты.

3. Укажите окислитель и восстановитель, процесс окисления и восстановления.

О п ы т 6. Разложение нитрата меди

Выполнение работы. Поместите в пробирку несколько кристалликов нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Закрепите пробирку в штативе и осторожно нагрейте маленьким пламенем горелки. Наблюдайте изменение цвета взятой соли и выделение газов.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции разложения нитрата меди, учитывая, что продуктами реакции являются оксид меди, диоксид азота и кислород. Укажите окислитель и восстановитель в молекуле нитрата меди. Составьте схему перехода электронов.

О п ы т 7. Разложение дихромата аммония

Выполнение работы. В фарфоровую чашечку поместите горкой несколько микрошпателей кристаллического дихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В вершину горки вставьте маленький кусочек ленты магния и зажгите ее. Через несколько секунд наблюдайте бурное разложение соли.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции, учитывая, что зеленые окатыши представляют собой оксид хрома (III). Кроме него, образуются азот и пары воды. Атомы какого элемента являлись окислителями, восстановителями? Как изменилась их степень окисления?

О п ы т 8. Влияние pH среды на характер восстановления перманганата калия

Выполнение работы. В три пробирки внесите по 3–4 капли раствора перманганата калия (KMnO_4). В первую пробирку добавьте 2–3 капли 2 н. раствора серной кислоты, во вторую – столько же воды, в третью – такое же количество гидроксида калия (KOH). Во все три пробирки внесите по два микрошпателя кристаллического нитрита калия (KNO_2) и перемешайте растворы до полного растворения кристаллов. Через 3–4 мин отметьте изменение окраски в пробирках.

Запись данных опыта.

1. Напишите уравнения реакций восстановления перманганата калия нитритом калия в кислой, нейтральной и щелочной средах, учитывая, что ион

MnO_4^{-1} имеет фиолетовую окраску, ион MnO_4^{2-} – зелёную, ион Mn^{2+} – бесцветен, MnO_2 – осадок бурого цвета.

2. Методом электронного баланса подберите коэффициенты.

3. Укажите окислитель и восстановитель, процесс окисления и восстановления.

4. До какой степени окисления восстанавливается перманганат калия в растворах, имеющих $\text{pH} > 7$, $\text{pH} = 7$, $\text{pH} < 7$? Сколько окислительных эквивалентов содержится в 1 моль KMnO_4 в каждом из этих случаев?

О п ы т 9. Влияние рН среды на смещение равновесия в реакциях диспропорционирования

Выполнение работы. Поместите в пробирку небольшой кристаллик йода и 8–10 капель 2 н. раствора щелочи. Перемешайте содержимое пробирки до полного растворения йода. К образовавшемуся бесцветному раствору прибавьте 10–14 капель 2 н. раствора серной кислоты до появления бурой окраски раствора. Пользуясь раствором крахмала, докажите, что бурая окраска вызвана обратным процессом образования свободного йода.

Запись данных опыта. При растворении йода в растворе щелочи получаются соли иодоводородной и иодноватистой НЮ кислот. Напишите сокращённое ионное уравнение протекающей окислительно-восстановительной реакции и объясните появление свободного йода при подкислении раствора. В какую сторону смещается равновесие этой реакции?

О п ы т 10. Восстановительные свойства соединений олова (II)

Выполнение работы. К раствору хлорида олова (II) добавьте 1–2 капли хлороводородной кислоты и прибавляйте раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Наблюдайте появление зелёной окраски.

Запись данных опыта.

1. Напишите уравнение реакции окисления хлорида олова (II) дихроматом калия, учитывая, что ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ имеет оранжевую окраску, а ион Cr^{3+} – зелёную.

2. Методом электронного баланса подберите коэффициенты.

3. Укажите окислитель и восстановитель, процесс окисления и восстановления.

Глава IX

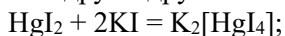
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные соединения – соединения высшего порядка, полученные в результате объединения простых частиц (атомов, молекул, ионов). Они характеризуются наличием хотя бы одной ковалентной донорно-акцепторной связи. Комплексные соединения, образующие комплексные ионы или молекулы, способны к существованию как в растворе, так и в кристалле.

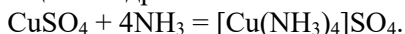
Примеры: кристаллогидраты $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$; двойные соли: $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN} = \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Реакции, в результате которых образуются комплексные соединения, носят название реакций комплексообразования. Образование комплексных соединений происходит без возникновения новых связывающих электронных пар. Комплексные соединения получают:

а) в результате соединения друг с другом нейтральных молекул:



б) в результате реакции внедрения:



Химия комплексных соединений является частью неорганической химии. Она охватывает как чисто неорганические комплексы, так и комплексные соединения, включающие частицы органической природы. К ним принадлежат многие металлоорганические соединения. Комплексные соединения (витамин В₁₂, гемоглобин, хлорофилл, ферменты и др.) играют большую роль в физиологических и биохимических процессах. Наиболее ярко выраженной склонностью к комплексообразованию характеризуются элементы побочных подгрупп. К ним относятся металлы Cu, Ag, Zn, Hg, Cr, Fe, Co, Ni, Mo и др.

Природу химических связей в комплексах, их строение и принципы их образования объясняет координационная теория, которая была изложена в конце прошлого века швейцарским химиком Альфредом Вернером, обобщившим в единую систему весь накопившийся к тому времени экспериментальный материал по комплексным соединениям.

Большая заслуга в развитии учения о комплексных соединениях принадлежит Д. И. Менделееву, химическая теория растворов которого предопределила существование подобных соединений, а также Л. А. Чугаеву, который выполнил ряд классических исследований по комплексным соединениям платины, осмия и других металлов.

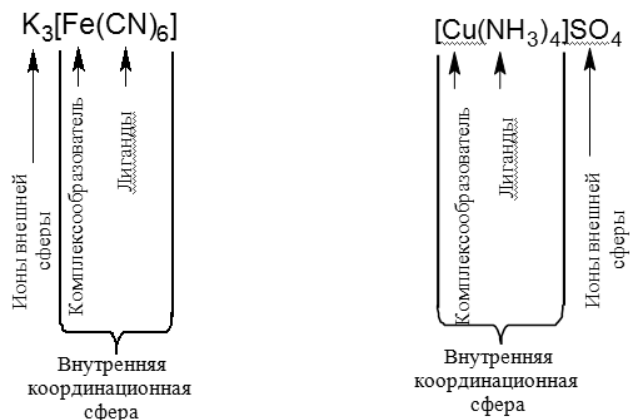
9.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПОЛОЖЕНИЯ КООРДИНАЦИОННОЙ ТЕОРИИ А. ВЕРНЕРА

1. Центральное место в комплексном соединении занимает комплексообразователь.
2. Вокруг комплексообразователя координируются лиганды.

3. Комплексообразователи и лиганды образуют внутреннюю координационную сферу комплексного соединения. Внутренняя сфера заключается в квадратные скобки.

4. Ионы, не вошедшие во внутреннюю сферу, составляют внешнюю сферу комплексного соединения.

5. Число, показывающее, сколько лигандов удерживает комплексообразователь, называется координационным числом.



Комплексообразователи – чаще всего положительные ионы металлов (*d*-элементов), реже неметаллов и сравнительно редко отрицательные условные ионы неметаллов. Так, в комплексных ионах $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[SiF_6]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[BF_4]^-$ комплексообразователями являются медь (II), кремний (IV), железо (II), бор(III). В некоторых комплексных соединениях комплексообразователь может обладать нулевой степенью окисления, являясь атомом. Так, карбонильные комплексы никеля и железа, имеющие состав $[Ni(CO)_4]$ и $[Fe(CO)_5]$, содержат соответствующие атомы-комплексообразователи никеля (0) и железа (0). В комплексной частице может быть два и более атомов-комплексообразователей. В этом случае говорят о многоядерных комплексах. Комплексное соединение может включать несколько комплексных ионов, в каждом из которых содержится свой комплексообразователь.

Важнейшими *лигандами* являются:

1) нейтральные молекулы, имеющие дипольный характер: H_2O – аква, NH_3 – аммин, CO – карбонил;

2) отрицательно заряженные ионы: Cl^- – хлоро, CN^- – циано, NO_2^- – нитро, OH^- – гидроксо;

3) органические соединения: этилендиамин $NH_2CH_2CH_2NH_2$, α -аминоуксусная кислота NH_2CH_2COOH и др.

Так, в комплексных ионах $[SnCl_6]^{2-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$ лигандами являются ионы Cl^- и CN^- , а в нейтральном комплексе $[Cr(NH_3)_3(CNS)_3]$ лиганды – молекулы NH_3 и ионы CNS^- .

Лиганды, как правило, не связаны друг с другом, и между ними действуют силы отталкивания. В отдельных случаях наблюдается межмолекулярное взаимодействие лигандов с образованием водородных связей.

Для всех лигандов важнейшей характеристикой является *дентатность*. Если лиганд связан с комплексообразователем одной двухцентровой химической связью, то он называется монодентатным. К числу монодентатных лигандов относятся все галогенид-ионы, цианид-ион, аммиак, вода и др.

Однако существует целый ряд лигандов, которые образуют с комплексообразователем две химические связи и называются бидентатными. Например, в комплексном соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ бидентатный лиганд – ион CO_3^{2-} – образует две связи с комплексообразователем – условным ионом Co (III), а каждая молекула лиганда NH_3 – только одну связь.

Полидентатные лиганды могут выступать в роли мостиковых лигандов, объединяющих два и более центральных атома.

Координационное число (к.ч.) комплексообразователя – это число химических связей, которые он образует с лигандами. Определяется главным образом строением его электронной оболочки и обуславливается валентными возможностями центрального атома или условного иона-комплексообразователя.

Когда комплексообразователь координирует монодентатные лиганды, то координационное число равно числу присоединяемых лигандов. А число присоединяемых к комплексообразователю полидентатных лигандов всегда меньше значения координационного числа.

Координационное число (к.ч.) зависит от:

- 1) природы комплексообразователя и лиганда;
- 2) заряда комплексообразователя;
- 3) условий образования комплексного соединения.

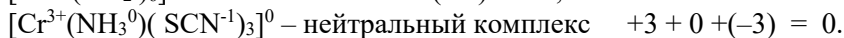
Таблица 9.1 – Зависимость координационного числа (к.ч.) от заряда иона комплексообразователя (КО)

Заряд КО	к.ч.
+1	2
+2	4, 6
+3	6, 4
+4	6, 8

Внутренняя и внешняя сферы комплексного соединения. Лиганды, непосредственно связанные с комплексообразователем, образуют вместе с ним внутреннюю координационную сферу комплекса. Так, в комплексном катионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ внутренняя сфера образована атомом комплексообразователя – меди (II) и молекулами аммиака, непосредственно с ним связанными. Внутренняя координационная сфера заключается в квадратные скобки: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$.

Внутренняя сфера может иметь положительный, отрицательный или нулевой заряд.

Заряд внутренней сферы равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Например:



Изображая формулу комплексного соединения, ионы внешней сферы располагают за квадратными скобками. Например, в соединениях $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ и $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ионами внешней сферы являются соответственно ионы OH^- и K^+ .

Чаще всего ионами внешней сферы являются ионы щелочных и щелочноземельных металлов, аммония, а также анионы кислотных остатков. В нейтральных комплексах $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN})_3]^0$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$ внешняя сфера отсутствует.

Для составления формулы комплексного соединения надо знать:

1) степень окисления комплексообразователя; 2) заряд лигандов; 3) координационное число; 4) ионы внешней сферы.

Например, составим формулу комплексного соединения, состоящего из комплексообразователя Pt^{4+} , координационное число которого равно 6, лигандов Cl^- и противоионов Na^+ . Напишем формулу комплексного иона и определим его заряд: $[\text{Pt}^{4+}\text{Cl}_6]^{2-}$ – анион $+4 + (-6) = -2$.

Составим формулу комплексного соединения: $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$.

Если в комплексном ионе или нейтральном комплексе содержатся два и более комплексообразователя, то этот комплекс называется многоядерным. Среди многоядерных комплексов выделяют мостиковые, кластерные и многоядерные комплексы смешанного типа.

Номенклатура комплексных соединений

Основы современной номенклатуры комплексных соединений были заложены Альфредом Вернером. Современная номенклатура комплексных соединений основана на рекомендациях ИЮПАК (Международный союз общей и прикладной химии) и адаптирована к традициям русского химического языка.

Названия комплексных солей образуют по общему правилу: сначала называют анион, а затем катион в родительном падеже.

Названия лигандов. В названии анионных лигандов к названию аниона добавляют концевую гласную «о», которой сопровождается название соответствующего аниона (или корня названия аниона):

CH_3COO^- – ацетато	NO^- – нитрозо
CN^- – циано	NO_2^- – нитро
CO_3^{2-} – карбонато	O_2^{2-} – пероксо
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – оксалато	OH^- – гидроксо
Cl^- – хлоро	SO_3^{2-} – сульфито
H^- – гидридо	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – тиосульфито

Иногда анионные лиганды имеют специальные названия, например O^{2-} – оксо, S^{2-} – тио, HS^- – меркапто. Анионы углеводов, встречающиеся в качестве лигандов, называют так: CH_3^- – метил, $C_5H_5^-$ – цикlopентадиенил.

Для нейтральных лигандов используют номенклатурные названия веществ без изменений (N_2 – диазот, N_2H_4 – гидразин, C_2H_4 – этилен и т. д.), кроме веществ, которые, выступая в роли лигандов, получают следующие специальные названия:

H_2O – аква	NH_3 – аммин
NO – нитрозил	CO – карбонил
SO_2 – диоксосера	PF_3 – трифторофосфор

Громоздкие по написанию формулы органических лигандов заменяют полностью или частично буквенными обозначениями, например:

$nNH_2CH_2CH_2NH_2$ (этилендиамин) – e	$P(C_2H_5)_3$ (триэтилфосфин) – PEt ₃
$(NH_2)_2CO$ (карбамид) – ur	C_5H_5N (пиридин) – py

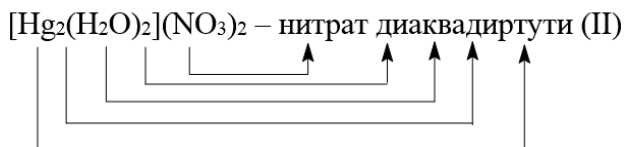
Для катионных лигандов применяют следующие названия:

$N_2H_5^+$ – гидразиний	NO_2^+ – нитроиллий
NO^+ – нитрозилий	H^+ – гидро

Порядок перечисления лигандов. Правила изображения формул комплексных соединений следующие. При составлении формулы одноядерного комплекса (ионного или нейтрального) слева ставят символ центрального атома (комплексобразователя), а затем перечисляют лиганды в порядке уменьшения их зарядов от положительных значений к отрицательным. При равенстве зарядов лигандов пользуются практическим рядом элементов. Например, H_2O записывают левее NH_3 , C_5H_5N – левее CO . Более простые лиганды в формулах указывают левее более сложных: так, N_2 пишут левее NH_3 , NH_3 – левее N_2H_4 , N_2H_4 – левее NH_2OH . В формулах многоядерных комплексов указывают число центральных атомов, например $[M_xL_y]$.

Названия веществ строят из названий лигандов с предшествующей числовой приставкой (греческое числительное), указывающей число лигандов каждого типа в формуле, и названия комплексобразователя в определенной форме. Если название лиганда уже содержит числовую приставку, а также в тех случаях, когда такая приставка создает неясность в строении лиганда, используют умножающие приставки, такие как: бис-, трис-, тетракис-, пентакис- и др. Например: $(SO_4^{2-})_2$ – бис (сульфато-), $(NH_2CH_2CH_2NH_2)_4$ – тетракис (этилендиамин). Перечисление лигандов ведут от отрицательного заряда лиганда к нейтральному и затем к положительному, т. е. справа налево по формуле соединения: $[M(L_1)^+(L_2)^0(L_3)^-]$.

Комплексные катионы. Названия соединений с комплексными катионами строятся так же, как и названия простых соединений, состоящих из катиона и аниона. Названия комплексных катионов состоят из числа и названия лигандов и названия комплексообразователя (для многоядерных комплексов – с указанием их числа). Обозначение степени окисления комплексообразователя дают римскими цифрами в скобках после названия (по способу Штока) либо арабскими цифрами (по способу Эвенса – Бассетта). Например, названия соединений, включающих комплексный катион, строятся следующим образом:



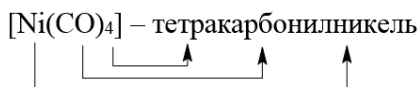
Комплексные анионы. Название комплексного аниона строится из числа и названия лигандов, корня названия элемента-комплексообразователя, суффикса «ат» и указания степени окисления комплексообразователя:

$[\text{BF}_4]^-$ – тетрафтороборат(III)-ион; $[\text{VS}_4]^{3-}$ – тетратиованадат(V)-ион.

Для целого ряда элементов-комплексообразователей вместо русских используются корни их латинских названий: Ag – аргент-; Au – аур-; Cu – купр-; Fe – ферр-; Hg – меркур-; Mn – манган-; Ni – никол-; Pb – плюмб-; Sb – стиб-; Sn – стан-.

Названия соединений, включающих комплексный анион, строятся следующим образом: $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ – гексагидроксостибат (V) водорода.

Нейтральные комплексы. Названия комплексов без внешней сферы состоят из одного слова. Вначале указывается число и названия лигандов (для лигандов каждого вида отдельно), затем название центрального атома в именительном падеже (в случае многоядерных комплексов – с указанием числа центральных атомов). Например:



Геометрические изомеры. Для различия геометрических изомеров к названию комплексных соединений добавляют приставку *цис-*, если одинаковые по составу лиганды занимают соседнее положение по отношению к комплексообразователю, или *транс-*, когда лиганды находятся в противоположных положениях. В случае оптических изомеров к названию добавляется латинская буква *L* в случае левовращающих изомеров или *D* – для правовращающих.

9.2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ. ИЗОМЕРИЯ

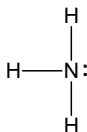
Химические связи в комплексных (координационных) соединениях отличаются большим разнообразием, что обусловлено всевозможными сочетани-

ями ковалентных связей разной полярности, кратности и степени делокализации электронных пар. В настоящее время наибольшее распространение получили теории: валентных связей, кристаллического поля и молекулярных орбиталей.

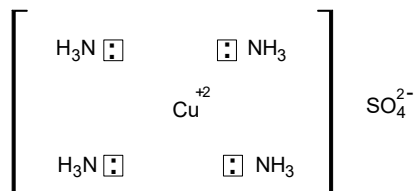
Метод валентных связей

Химическая связь между комплексообразователем и лигандами образуется парой электронов по донорно-акцепторному механизму. Комплексообразователь – атом или ион – имеет вакантные орбитали, являясь акцептором, например: ион Cu^{2+} $+29 \ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^0 4p^0$.

Лиганд – донорная частица, имеющая неподелённую пару электронов:



Для образования ковалентной связи валентные орбитали иона меди (II) подвергаются гибридизации. Неподелённые пары электронов лигандов взаимодействуют с гибридными орбиталями комплексообразователя, происходит их перекрывание с появлением в межъядерном пространстве повышенной электронной плотности:



Лиганд считается донорной частицей, способной передать пару электронов акцептору – комплексообразователю, предоставляющему для образования связи свободные квантовые ячейки (атомные орбитали) своих энергетических уровней. Для образования ковалентных связей между комплексообразователем и лигандами необходимо, чтобы вакантные *s*-, *p*- или *d*-атомные орбитали комплексообразователя подверглись гибридизации определенного типа, число которых соответствует координационному числу комплексообразователя. Электронные пары, находящиеся на гибридных орбиталях комплексообразователя, стремятся занять в пространстве такое положение, при котором их взаимное отталкивание будет минимально. Это приводит к тому, что структура комплексных ионов и молекул оказывается в определенной зависимости от типа гибридизации (табл. 9.2).

Сама по себе теория валентных связей не дает ответа на вопрос, какой вид комплекса образуется в каждом конкретном случае, так как этот метод не учитывает влияния природы лиганда. Поэтому метод валентных связей должен обязательно дополняться данными о магнитных свойствах комплекса либо сведениями о влиянии лиганда на характер образующегося комплекса.

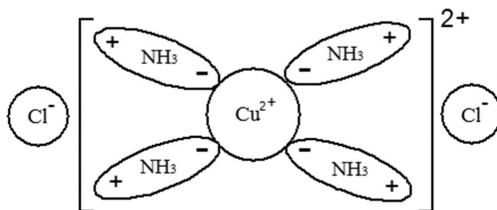
Таблица 9.2 – Структура комплексных ионов и молекул

Тип гибридизации	КЧ	Геометрия комплекса	Примеры
sp	2	линейная	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$
sp^2	3	треугольная	$[\text{HgI}_3]^-$
sp^3	4	тетраэдр	$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
dsp^2	4	квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$
$sp^3d(z^2)$	5	тригональная бипирамида	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
$sp^3d(x^2-y^2)$	5	квадратная пирамида	$[\text{MnCl}_5]^{3-}$ $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
sp^3d^2 d^2sp^3	6	октаэдр	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
sp^3d^3	7	пентагональная бипирамида	$[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ $[\text{ZrF}_7]^{3-}$

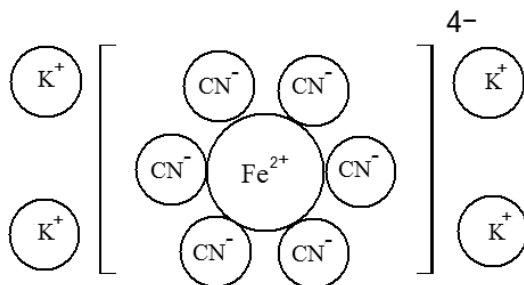
Теория кристаллического поля

В 1940-х гг. на смену теории валентных связей пришла теория кристаллического поля. Однако она не могла объяснить образование ковалентных связей в комплексных соединениях и не учитывала истинного состояния и действительных размеров лигандов. С середины 1950-х гг. упрощенная теория кристаллического поля была заменена усовершенствованной теорией поля лигандов, учитывающей ковалентный характер химических связей между комплексообразователем и лигандом.

В теории кристаллического поля считалось, что химическая связь между комплексообразователем и лигандом электростатическая и лиганды располагаются вокруг комплексообразователя в вершинах правильных многогранников (полиэдров) в виде точечных зарядов. При этом реальный объем лиганда не учитывался.



ион-дипольное взаимодействие



ионное взаимодействие

Молекулярные лиганды H_2O , NH_3 , CO и другие, рассматривались как диполи, ориентированные отрицательным зарядом к комплексообразователю.

Связи между комплексообразователями и лигандами ионные или ионно-дипольные. Согласно этой теории, хорошими комплексообразователями являются многозарядные ионы небольшого радиуса – d -элементы.

Сила кристаллического поля, создаваемая лигандами, уменьшается в следующем порядке: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- \approx \text{NCS}^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} \approx \text{H}^- < \text{NH}_3 < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- \approx \text{NO} \approx \text{CO}$. Данный ряд называется спектрохимическим рядом лигандов.

Метод молекулярных орбиталей

Однако наиболее общий подход к объяснению образования комплексных соединений дает теория молекулярных орбиталей (МО), которая в настоящее время превалирует над всеми остальными. Метод молекулярных орбиталей предусматривает и чисто электростатическое взаимодействие при отсутствии перекрывания атомных орбиталей, и всю совокупность промежуточных степеней перекрывания.

Теория строения комплексных соединений

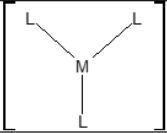
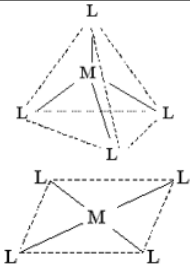
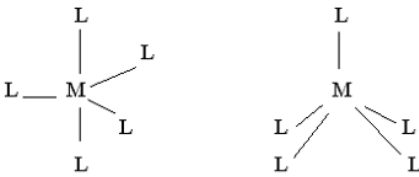
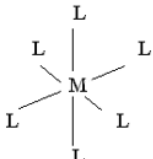
Между координационным числом и строением комплексных соединений (геометрией внутренней координационной сферы) наблюдается определенная закономерность. Рассмотрим примеры такой закономерности (табл. 9.3).

Координационное число 2. Линейное строение имеют комплексные ионы $[\text{NH}_3\text{--Ag--NH}_3]^+$, $[\text{Cl--Cu--Cl}]^-$. В этом случае атомные орбитали центрального атома (комплексообразователя), участвующие в образовании связи по донорно-акцепторному механизму, гибридизованы по типу sp .

Координационное число 3. Достоверным примером тройной координации является ион $[\text{HgI}_3]^-$.

Координационное число 4. Большинство комплексных соединений, имеющих координационное число 4, построено тетраэдрически. Такая геометрия координационной сферы чаще всего энергетически несколько выгоднее квадратной. Примерами могут служить тетраэдрически построенные комплексные ионы $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Таблица 9.3 – Зависимость строения комплексов
от координационного числа

К.ч.	Пример конфигурации координационной сферы	Геометрическое строение КС
2	$L - M - L$	Линейное
3		Пирамидальное
4		Тетраэдрическое или плоскостное
5		В виде тригональной бипирамиды или квадратной пирамиды
6		октаэдрическое

Плоскостная конфигурация комплексов типична для таких комплексообразователей, как Pt (II), Ni (II), Cu (II) и некоторых других. Например, квадратное строение имеют следующие комплексные ионы: $[PtCl_4]^{2-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Координационное число 6 и выше. Октаэдрическим строением обладают ионы $[PtCl_6]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$, $[SnCl_6]^{2-}$, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ и многие другие. Октаэдрическое строение комплексов с координационным числом 6 является наиболее энергетически выгодным.

Изомерия комплексных соединений

Под изомерией понимают способность веществ образовывать несколько соединений одинакового состава, отличающихся взаимным расположением атомов в молекуле, а следовательно, различных по свойствам.

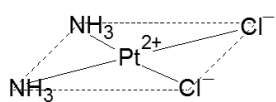
У комплексных соединений явление изомерии обусловлено:

- а) различиями в строении и координации лигандов;
- б) различиями в строении внутренней координационной сферы;
- в) разным распределением частиц между внутренней и внешней сферой.

Основные виды изомерии комплексных соединений – геометрическая, оптическая, сольватная (или гидратная) и ионная.

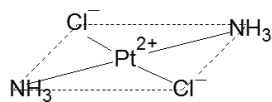
Изомерия лигандов подразделяется на разного типа координацию одного и того же лиганда и изомерию лиганда сложного строения, например аминокислоты.

Геометрическая изомерия вызвана неодинаковым размещением лигандов во внутренней сфере относительно друг друга. Необходимым условием геометрической изомерии является наличие во внутренней координационной сфере не менее двух различных лигандов. Геометрическая изомерия проявляется преимущественно у комплексных соединений, имеющих октаэдрическое строение, строение плоского квадрата или квадратной пирамиды.



цис-изомер

Молекулы аммиака
размещены по одну
сторону от комплексо-
образователя



транс-изомер

Молекулы аммиака
размещены по разные
стороны от комплексо-
образователя

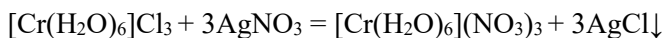
Геометрические изомеры существенно отличаются по физико-химическим свойствам, таким как цвет, растворимость, плотность, кристаллическая структура и т. д.

Оптическая изомерия связана со способностью некоторых комплексных соединений существовать в виде двух форм, несовместимых в трехмерном пространстве и являющихся зеркальным отображением друг друга, как левая рука и правая. Поэтому оптическую изомерию называют иногда еще зеркальной изомерией. По своим физико-химическим свойствам оптические изомеры практически не отличаются друг от друга, и их разделение представляет собой очень трудную технологическую задачу. Явление оптической изомерии чаще всего встречается у комплексных соединений с координационным числом 6.

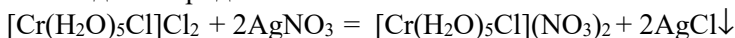
Сольватная (гидратная) изомерия заключается в различном распределении молекул растворителя между внутренней и внешней сферами комплексного соединения, в различном характере химической связи молекул воды с комплексообразователем. Классическим примером гидратной изомерии является существование трех изомерных гидратов хлорида хрома (III) с общей формулой $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Первый изомер – хлорид гексааквахрома (III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ представляет собой кристаллы серо-сиреневого цвета, которые при растворении в воде образуют фиолетовый раствор. Таковую окраску раствору придают катионы

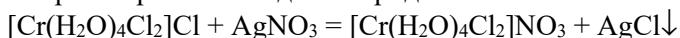
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Из раствора под действием ионов Ag^+ осаждаются все три хлорид-аниона:



Второй изомер – моногидрат хлорида хлоропентааквахрома (III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ придает раствору голубовато-зеленый цвет, а ионы Ag^+ осаждают только два хлорид-иона:



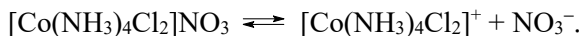
Третий изомер – дигидрат хлорида дихлоротетрааквахрома (III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ окрашивает раствор в темно-зеленый цвет, а ионы Ag^+ осаждают из его раствора только один хлорид-ион:



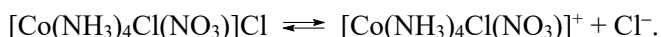
При высушивании два последних изомера теряют внешнесферную воду. Можно добиться постепенного взаимного перехода изомеров, изменяя pH или температуру раствора. При этом введение избытка кислоты и охлаждение способствуют образованию первого изомера, а нагревание – переходу ко второму и третьему изомеру.

Ионная изомерия связана с различным распределением заряженных лигандов между внешней и внутренней сферами комплексного соединения.

Ионные изомеры по-разному диссоциируют в водном растворе. Так, нитрат дихлоротетрааммин кобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ при растворении в воде диссоциирует на ионы:

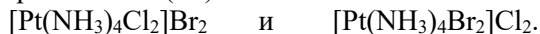


При добавлении к такому раствору AgNO_3 осадка хлорида серебра не образуется. Ионный изомер этого комплекса – хлорид нитратохлоротетрааммин кобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_3)]\text{Cl}$ при растворении в воде диссоциирует иначе:



Из этого раствора при добавлении AgNO_3 выделяется осадок AgCl .

Другой пример ионных изомеров – бромид дихлоротетрааммин Pt (IV) и хлорид дибромотетрааммин Pt (IV):



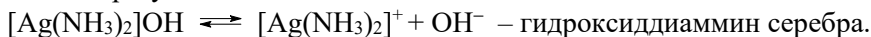
В настоящее время известно большое число комплексных соединений, имеющих ионные изомеры.

9.3. ДИССОЦИАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

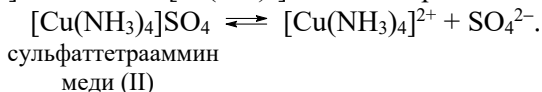
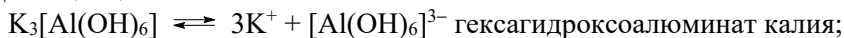
Существуют кристаллические, жидкие и газообразные комплексные соединения. Жидкие и газообразные комплексные соединения встречаются редко. При обычных условиях для них типично кристаллическое состояние. Наличие заряда у координационной сферы и противоположно заряженных внешнесферных ионов придает кристаллическим комплексным соединениям большое сходство с обычными солями. Комплексные соединения способны растворяться в воде и других растворителях, причем координационная сфера полностью или частично сохраняется.

Большинство комплексных соединений являются электролитами, поэтому при растворении их в полярных растворителях они диссоциируют. Если комплексные соединения при диссоциации образуют катионы водорода, их относят к кислотам: $\text{H}_2[\text{SiF}_6] \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + [\text{SiF}_6]^{2-}$ – гексафторокремниевая кислота.

Если образуют анионы OH^- – это *комплексные основания*:



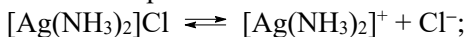
Диссоциация *комплексных солей*:



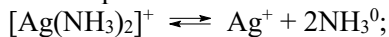
Внешнесферная диссоциация комплексных соединений происходит в водных растворах практически полностью и называется *первичной диссоциацией*. Комплексный ион в водном растворе не обладает абсолютной устойчивостью, поэтому подвергается вторичной диссоциации. Например:

а) диссоциация хлорид диаммин серебра:

I ступень по типу сильных электролитов:

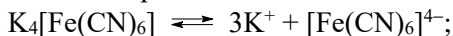


II ступень по типу слабых электролитов:

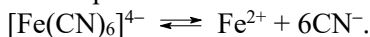


б) диссоциация гексацианоферрата (II) калия:

I ступень по типу сильных электролитов:



II ступень по типу слабых электролитов:



В результате вторичной диссоциации комплексного иона устанавливается равновесие между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами. Это равновесие характеризуется константой равновесия, называемой *константой нестойкости комплексных ионов* ($K_{\text{нест.}}$):

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 6,8 \cdot 10^{-8};$$

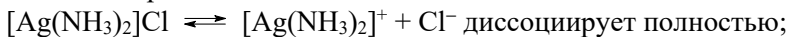
$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]} = 1,0 \cdot 10^{-37}.$$

Константа нестойкости является мерой прочности комплексного иона. Чем меньше значение константы нестойкости, тем прочнее комплексный ион. В приведенных примерах комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ более прочен, чем комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, так как имеет меньшее значение $K_{\text{нест.}}$. Значения констант нестойкости некоторых комплексов приведены в таблице 12 приложения.

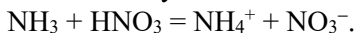
Соединения с малоустойчивой внутренней сферой называются двойными солями. Двойные соли диссоциируют полностью. Например, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$:



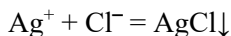
Так как диссоциация комплексного иона является процессом обратимым, то, выводя из сферы реакции ионы, можно практически разрушить комплекс. Например, взаимодействие HNO_3 с $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ приводит к разрушению комплекса вследствие образования малорастворимого осадка AgCl , произведение растворимости которого меньше константы нестойкости комплексного иона.



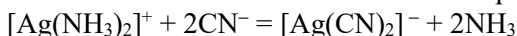
Азотная кислота связывает молекулы аммиака:



В растворе увеличивается концентрация Ag^+ , которые с ионами Cl^- образуют осадок AgCl :

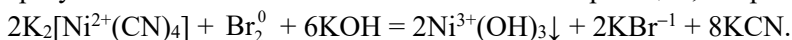


Разрушение комплекса может произойти в результате образования какого-либо прочного комплекса с меньшим значением $K_{\text{нест.}}$. Например:

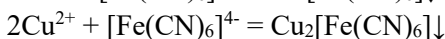
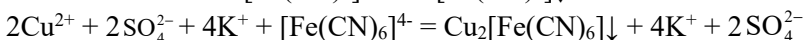
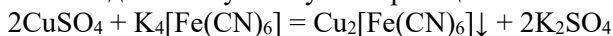


$$K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 6,8 \cdot 10^{-8} > K_{\text{нест.}}([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 1 \cdot 10^{-21},$$

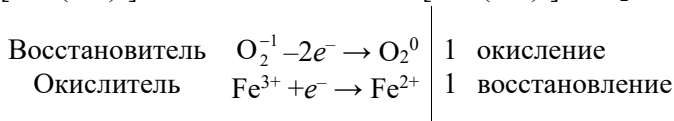
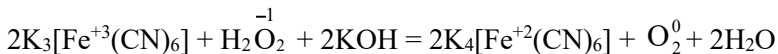
а также в результате окислительно-восстановительных реакций, например:



Комплексные соединения участвуют в реакциях ионного обмена. Например:



В окислительно-восстановительных реакциях комплексные соединения могут проявлять окислительные или восстановительные свойства.



Комплексное соединение $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ проявляет окислительные свойства.

Значение комплексных соединений

Комплексные соединения имеют большое значение в химической промышленности. Они применяются для получения и очистки платиновых металлов, золота, серебра, никеля, в процессах разделения редкоземельных металлов, в гальваностегии, а также в области количественного анализа многих металлов.

В живых организмах велика роль комплексных соединений в процессах дыхания, фотосинтеза, биологического окисления, ферментативного катализа. Так, ион Fe^{2+} в качестве комплексообразователя входит в состав гемоглобина, а Mg^{2+} – в состав хлорофилла. В состав многих ферментов (биологических катализаторов) входят комплексообразующие ионы: Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mo^{2+} и др. Эти металлосодержащие ферменты с высокой специфичностью ионов металлов осуществляют и активизируют в клетке белковый обмен, перенос электронов,

фосфатных групп, участвуют в передаче наследственной информации и деятельности нервной системы.

Велика роль комплексных соединений и в минеральном питании растений. Доказано, что фиксация атмосферного азота, ассимиляция растениями углекислого газа, усвоение микроэлементов проходят также с участием комплексобразования.

9.4. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ВЫПОЛНЕНИЮ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ»

Пример 1. Вычислите заряды следующих комплексных ионов, образованных хромом (III): а) $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^-$; б) $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; в) $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.

Решение. Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов.

Заряд иона хрома (III), являющегося комплексообразователем, принимаем равным +3. Заряд молекулы H_2O равен 0, а заряды хлорид и оксалат ионов соответственно равны -1 и -2.

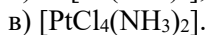
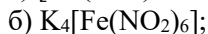
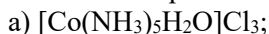
Составляем алгебраические суммы зарядов для каждого из указанных соединений.

$$\text{а) } \overset{+3}{\text{Cr}} \overset{-1}{\text{Cl}} (\text{H}_2\text{O})_5^{0}]^{2+} - \text{ комплексный катион} \quad +3 + (-1) + 0 = +2;$$

$$\text{б) } \overset{+3}{\text{Cr}} \overset{-1}{\text{Cl}_2} (\text{H}_2\text{O})_4^{0}]^{1+} - \text{ комплексный катион} \quad +3 + 2 \cdot (-1) + 0 = +1;$$

$$\text{в) } \overset{+3}{\text{Cr}} (\overset{-2}{\text{C}_2\text{O}_4})_2 (\text{H}_2\text{O})_2^{0}]^{1-} - \text{ комплексный анион} \quad +3 + 2 \cdot (-2) + 0 = -1.$$

Пример 2. Определите степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях:



Приведите химические названия этих соединений.

Решение. Находим заряд комплексообразователя исходя из электронейтральности молекулы комплексного соединения.

Координационное число комплексообразователя равно числу лигандов, координированных вокруг комплексообразователя.

$$\text{а) } [\text{Co}^x(\text{NH}_3)_5^{0}(\text{H}_2\text{O})^0]\text{Cl}_3^{1-} \text{ хлоридаквипентааммин кобальта (III)}$$
$$x + 0 + 0 + 3 \cdot (-1) = 0 \quad x = +3.$$

Заряд комплексообразователя Co (III) равен +3. Координационное число - 6.

$$\text{б) } \text{K}_4^+ [\text{Fe}^x(\text{NO}_2)_6^{1-}] - \text{ гексанитроферрат (II) калия}$$
$$4 \cdot (+1) + x + 6 \cdot (-1) = 0 \quad x = +2.$$

Заряд комплексообразователя Fe (II) равен +2, координационное число - 6.

$$\text{в) } [\text{Pt}^x\text{Cl}_4^{1-}(\text{NH}_3)_2^0] - \text{ диаминтетрахлороплатина (IV)}$$
$$x + 4 \cdot (-1) + 0 = 0 \quad x = +4.$$

Заряд комплексообразователя Pt (IV) равен +4, координационное число - 6.

Пример 3. Напишите уравнение диссоциации и выражение константы нестойкости для комплексного соединения $K_2[Cu(CN)_4]$.

Решение. Комплексные соединения диссоциируют ступенчато:

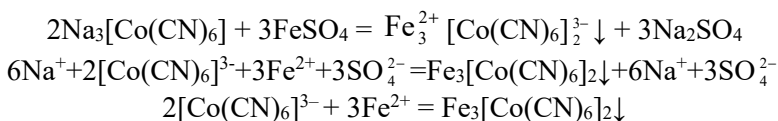
I ступень: $K_2[Cu(CN)_4] \rightleftharpoons 2K^+ + [Cu(CN)_4]^{2-}$ – по типу сильных электролитов;

II ступень: $[Cu(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4CN^-$ – по типу слабых электролитов

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[Cu^{2+}] \cdot [CN^-]^4}{[[Cu(CN)_4]^{2-}]}.$$

Пример 4. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции обмена между $Na_3[Co(CN)_6]$ и $FeSO_4$.

Решение.



Равновесие смещается в сторону образования нерастворимого гексацианокобальтата (III) железа.

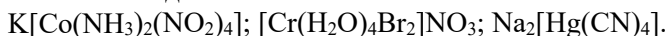
9.5. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ»

1. Какие соединения называются комплексными? Для каких элементов характерно образование комплексных соединений?

2. Какие частицы могут выполнять роль лигандов? Напишите примеры комплексных соединений $Co(III)$ с различными лигандами. Определите тип связи между комплексообразователем и лигандами.

3. Напишите уравнения реакций получения следующих комплексных соединений: $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$; $[Ni(NH_3)_6]SO_4$; $K_2[Cd(CN)_4]$.

4. Определите степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях:



5. Определите заряды комплексных ионов, координационные числа и степени окисления комплексообразователей в соединениях:



6. Напишите координационные формулы следующих комплексных соединений: а) дицианоаргентат калия; б) бромид гексаамминхрома (III); в) гексацианоферрат калия (III); г) диамминдихлор платина. Определите заряды внутренней координационной сферы.

7. Напишите уравнения диссоциации на ионы следующих соединений: $KCr(SO_4)_2$; $K_2[Cu(CN)_4]$; $Na_3[Al(OH)_6]$; $[Ni(NH_3)_6](OH)_2$.

8. Напишите выражения констант нестойкости комплексных ионов: $[Fe(CN)_6]^{3-}$; $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$; $[Cr(H_2O)_4Br_2]^+$.

9. Составьте координационные формулы двойных солей: $PtCl_4 \cdot 2KCl$; $Fe(CN)_2 \cdot 4KCN$; $Co(CO_3)_3 \cdot 6NH_3$; $2KCl \cdot PtCl_4$. Напишите уравнения их диссоциации.

10. Напишите уравнения диссоциации и выражения констант нестойкости для следующих соединений: а) $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{CN})_6]$; б) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$; в) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$.

11. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения обменных реакций, происходящих между: а) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и CuSO_4 ; б) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ и FeSO_4 ; в) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ и BaCl_2 .

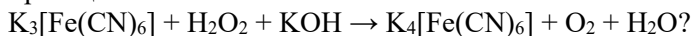
12. Найдите заряды комплексных частиц и укажите среди них катионы, анионы и неэлектролиты:



13. При взаимодействии раствора $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ с раствором KCN образуется комплексная соль $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах и объясните причину их протекания.

14. Почему действие сероводорода на раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ вызывает образование осадка CuS . Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме и объясните причину их протекания.

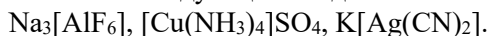
15. Окислительные или восстановительные свойства проявляет $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в реакции:



Методом электронного баланса подберите коэффициенты.

16. Из раствора комплексной соли $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ нитрат серебра осаждает весь хлор в виде AgCl , а из раствора соли $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ – только $\frac{1}{4}$ часть входящего в её состав хлора. Напишите координационные формулы этих солей и ионно-молекулярные уравнения взаимодействия их с AgNO_3 .

17. Определите конфигурации координационных сфер и тип гибридизации комплексообразователей в следующих соединениях:



9.6. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ»

Опыт 1. Получение комплексного основания никеля (II)

Выполнение работы. Получите осадок гидроксида никеля (II), внося в пробирку 3–4 капли раствора сульфата никеля и такой же объем раствора едкого натра. Пипеткой удалите жидкую фазу.

К осадку добавьте 5–6 капель 25%-ного раствора аммиака. Что происходит? Сравните окраску ионов Ni^{2+} в растворе сульфата никеля с окраской полученного раствора. Присутствием каких ионов обусловлена окраска раствора?

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций: образования гидроксида никеля (II), взаимодействия гидроксида никеля с аммиаком и уравнение электролитической диссоциации образовавшегося комплексного основания (координационное число никеля принять равным шести). Какое основание является более сильным: простое или комплексное? Ответ мотивируйте.

Опыт 2. Комплексные соединения цинка и кадмия

Выполнение работы. Поместите в пробирку 1 каплю раствора соли цинка и добавьте 2 капли 2 н. раствора аммиака. Осадок какого вещества образо-

вался? К полученному осадку приливайте по каплям избыток раствора аммиака до растворения осадка. Тот же опыт проделайте с раствором соли кадмия.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций, считая, что характерным координационным числом для обоих ионов комплексообразователя является 4. Напишите уравнения диссоциации полученных комплексных соединений и комплексных ионов, а также выражения констант их нестойкости.

О п ы т 3. Малорастворимые и комплексные соединения серебра

а) Получение комплексных аммиачных солей серебра (I).

Выполнение работы. В четыре пробирки внесите по 2 капли раствора нитрата серебра. В одну пробирку добавьте 2 капли хлорида калия, во вторую – бромида калия, в третью – иодида калия, в четвертую – хромата калия K_2CrO_4 . Отметьте цвета выпавших осадков. Добавьте во все четыре пробирки по 3 капли 25%-ного раствора аммиака. Осадки каких веществ практически полностью растворились в аммиаке? Одинаково ли активно идет взаимодействие хлорида, бромида и иодида серебра с аммиаком?

Запись данных опыта. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения реакций: а) образования малорастворимых солей серебра; б) растворения хлорида, бромида и хромата серебра в аммиаке с образованием комплексных соединений, учитывая, что координационное число Ag^+ равно 2. На основании своих наблюдений и значений произведений растворимости галогенидов серебра объясните различие их растворимости в аммиаке.

б) Получение комплексного аммиачного основания серебра.

Выполнение работы. К осадку хлорида серебра, полученному в опыте а), прибавляйте по каплям 2 н. раствор аммиака. Наблюдайте растворение осадка вследствие образования растворимого комплексного основания серебра.

Запись данных опыта. Напишите уравнение протекающей реакции.

Сравните прочность комплексного основания серебра $[Ag(NH_3)_2]OH$ с гидроксидом серебра $AgOH$.

в) Получение комплексных сульфита и тиосульфата серебра.

Выполнение работы. В пробирку с раствором нитрата серебра прибавляйте по каплям раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ и наблюдайте растворение выпавшего вначале осадка тиосульфата серебра. Аналогично проведите опыт взаимодействия нитрата серебра с сульфитом натрия.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций:

а) взаимодействия нитрата серебра с тиосульфатом натрия с образованием тиосульфата серебра и с сульфитом натрия с выпадением в осадок сульфита серебра; б) растворения двух осадков в избытке осадителя, считая, что ионы SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ монодентатны, а координационное число Ag^+ равно 2.

О п ы т 4. Получение и исследование комплексного соединения сульфата тетраамминмеди (II)

Выполнение работы. Поместите в 2 пробирки по 10 капель 1 н. раствора сульфата меди и добавьте в одну из них 2 капли хлорида бария. На присутствие какого иона указывает выпавший осадок? Во вторую пробирку внесите кусочек

гранулированного олова и наблюдайте выделение на его поверхности красноватого налета меди. Получите комплексное соединение меди, для чего возьмите в пробирку 15–16 капель CuSO_4 и добавьте 25%-ный раствор аммиака до полного растворения выпавшего вначале осадка сульфата гидроксомеди. Отметьте изменение цвета раствора при образовании комплексного сульфата тетраамминмеди (II). Полученный раствор разделите в две пробирки и проведите те же два опыта, которые были проделаны с раствором медного купороса. Выпадает ли медь на грануле олова?

Запись данных опыта. Напишите уравнения всех проведенных реакций. Есть ли различие в поведении сульфата меди и комплексной соли по отношению к каждому добавленному реактиву? Учитывая, что данные по молярной электропроводности раствора комплексного соединения указывают на диссоциацию его на 2 иона, напишите его координационную формулу и уравнение электролитической диссоциации.

Опыт 5. Прочность комплексных ионов. Разрушение комплексов

а) Разрушение комплекса при разбавлении раствора.

Выполнение работы. Внесите в пробирку 2 капли раствора нитрата серебра и добавляйте 0,1 н. раствор иодида калия по каплям, встряхивая пробирку после каждого добавления. Почему растворяется выпавший вначале осадок иодида серебра? К получившемуся раствору добавьте 4–5 капель воды. Что наблюдается?

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемые процессы. Напишите уравнения реакций: образования иодида серебра, его перехода в комплексное соединение, диссоциации комплексного иона, выражение константы нестойкости. Какое влияние оказывает разбавление раствора на диссоциацию комплексного иона?

б) Сравнение прочности комплексных ионов.

Выполнение работы. В двух пробирках получите хлорид серебра. Для этого в каждую пробирку внесите 2 капли раствора нитрата серебра и такой же объем раствора хлорида натрия. В первую пробирку добавьте 25%-ный раствор аммиака до полного растворения осадка. Во второй пробирке растворите осадок хлорида серебра в 1 н. растворе тиосульфата натрия.

В обе пробирки добавьте по 2 капли 0,1 н. раствора иодида калия и слегка встряхните их. Из какого раствора выпадает не исчезающий при встряхивании осадок иодида серебра?

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций: а) взаимодействия хлорида серебра с аммиаком; б) взаимодействия хлорида серебра с тиосульфатом натрия. При составлении уравнений учтите, что в обоих случаях получаются комплексные соединения серебра, координационное число которого равно двум. Напишите уравнения электролитической диссоциации полученных комплексных соединений.

На присутствие каких ионов в растворе комплексной соли указывает появление осадка иодида серебра? Объясните его образование, пользуясь уравнением диссоциации соответствующего комплексного иона и правилом произведе-

ния растворимости. Почему в другой пробирке осадок AgI не выпадает? Какой из полученных комплексов более прочен? Напишите выражения для констант нестойкости обоих комплексов и по результатам опыта решите вопрос: какая из этих констант меньше? Проверьте свой вывод, пользуясь таблицей 12 приложения.

в) Разрушение комплекса при осаждении комплексообразователя.

Выполнение работы. В две пробирки внесите по 4–5 капель раствора сульфата меди. В одну из них прибавьте такой же объем раствора оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, в другую – сульфида аммония. Какие соединения выпадают в осадок? Напишите ионные уравнения соответствующих реакций. Растворы сохраните в качестве контрольных. В двух других пробирках получите комплексное соединение меди, добавив к 4–5 каплям раствора сульфата меди 1 н. раствор аммиака до растворения выпадающего вначале осадка основной соли меди. Отметьте цвет полученного комплексного соединения. Напишите уравнение реакции взаимодействия сульфата меди с аммиаком, учитывая, что координационное число меди равно четырем.

Испытайте действие оксалата аммония и сульфида аммония на полученный раствор комплексной соли меди. От действия какого реактива выпадает осадок? На присутствие каких ионов в растворе комплексной соли указывает появление этого осадка? Добавьте еще 6–7 капель того же реактива и для ускорения коагуляции поместите пробирку в водяную баню, нагретую до кипения. Сохранилась ли в растворе окраска комплексной меди?

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемые явления. Ответьте на поставленные по ходу работы вопросы. Напишите уравнения указанных реакций, уравнения электролитической диссоциации комплексной соли меди и ее комплексного иона. В каком направлении смещается равновесие диссоциации комплексного иона при действии $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и почему? Что происходит с комплексным соединением? Напишите уравнение реакции взаимодействия комплексной соли меди с сульфидом аммония. Почему при добавлении оксалата аммония к раствору комплексной соли осадок не выпадает?

г) Разрушение комплекса при образовании нового комплексного иона.

Выполнение работы. В пробирку внесите 4–5 капель раствора нитрата серебра и столько же раствора хлорида натрия. Получившийся осадок хлорида серебра растворите в 25%-ном растворе аммиака. К полученному раствору комплексной соли серебра добавьте 2 н. раствор азотной кислоты до образования белого осадка хлорида серебра.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции взаимодействия хлорида серебра с аммиаком. (Координационное число серебра равно 2.) Составьте уравнения электролитической диссоциации комплексной соли серебра и ее комплексного иона. Напишите молекулярное и ионные уравнения реакций взаимодействия молекул аммиака с азотной кислотой. Какой комплексный ион при этом образуется? Как отразится образование нового комплексного иона на равновесии диссоциации комплексного иона серебра? Почему при этом выпадает в осадок хлорид серебра?

Напишите уравнение реакции разрушения аммиачного комплекса серебра под действием азотной кислоты.

О п ы т 6. Комплексные соединения кобальта и никеля

а) Аквакомплекс кобальта (II) и его разрушение.

Выполнение работы. В две пробирки поместите по 4–5 капель насыщенного раствора соли кобальта (II). В первую пробирку добавьте 2 капли концентрированной соляной кислоты (плотность $1,19 \text{ г/см}^3$), во вторую пробирку внесите небольшой кусочек предварительно прокаленного на асбестированной сетке хлорида кальция. Что наблюдается? В третью пробирку поместите 1 микрошпатель соли кобальта и 3–4 капли этилового спирта, отметьте цвет полученного раствора. Прибавьте к раствору 7–8 капель воды до нового изменения окраски. Напишите стеклянной палочкой, смоченной 0,02 н. раствором CoCl_2 , какое-либо слово на фильтровальной бумаге. Подсушив бумагу, поднесите ее к пламени горелки и слегка подогрейте, пока текст не станет видимым. Обратите внимание на последующее обесцвечивание надписи при охлаждении.

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемые явления. Изменение цвета раствора во всех случаях объясняется тем, что непрочный комплексный ион $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ сообщает раствору розовую окраску, а простой ион Co^{2+} – синюю.

б) Получение комплексного роданида кобальта.

Выполнение работы. Поместите в пробирку 2 капли насыщенного раствора соли кобальта (II) и добавьте 5–6 капель насыщенного раствора роданида аммония; учтите, что при этом образуется раствор комплексной соли $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. Комплексные ионы $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ окрашены в синий цвет, а гидратированные ионы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – в розовый. Отметьте цвет полученного раствора. Разбавьте его водой до изменения окраски, добавьте 2 капли смеси спирта с эфиром, размешайте раствор стеклянной палочкой и вновь наблюдайте изменение окраски. Затем в ту же пробирку приливайте дистиллированную воду, наблюдая постепенное изменение окраски.

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемые явления. Напишите: а) уравнение диссоциации комплексной соли кобальта; б) уравнение диссоциации комплексного иона; в) выражение константы нестойкости комплексного иона.

Какова роль воды и спирта в смещении равновесия диссоциации комплексного иона?

в) Получение аммиачного комплекса никеля.

Выполнение работы. Один микрошпатель соли никеля (II) растворите в 5 каплях воды. Добавьте 5 капель 25%-ного раствора аммиака. Как изменяется цвет раствора? Добавьте к раствору 2–3 капли раствора сульфида аммония. Что выпадает в осадок?

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций: а) образования комплексного аммиаката никеля (координационное число равно 6); б) диссоциации комплексного соединения и комплексного иона; в) взаимодействия полученного комплексного соединения никеля с сульфидом аммония. Объясните меха-

низм взаимодействия, пользуясь константой нестойкости комплексного иона и произведением растворимости.

О п ы т 7. Разрушение и образование комплекса

Выполнение работы. В цилиндрическую пробирку внесите несколько кристаллов соли $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и осторожно нагревайте. Наблюдайте изменение цвета. Изменение цвета вызвано процессом:



Комплекс $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ окрашен в розовый цвет, а $\text{Co}[\text{CoCl}_4]^{2-}$ – в синий. Охладите пробирку и прибавьте несколько капель воды. Что образуется?

О п ы т 8. Гидратная изомерия

Выполнение работы. В конической пробирке растворите несколько кристаллов $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Отметьте окраску раствора. Затем нагрейте пробирку с раствором на водяной бане до изменения окраски. Выразите координационными формулами фиолетовые и зеленые модификации кристаллогидрата хлорида хрома (III).

О п ы т 9. Комплексные соединения в окислительно-восстановительных процессах

а) Восстановление гексацианоферрата (III) калия.

Выполнение работы. В пробирку внесите 8–10 капель 0,1 н. раствора иодида калия, 6–8 капель 2 н. раствора соляной кислоты и 5–6 капель бензола. Отметьте, что бензол остается бесцветным. Добавьте один микрошпатель кристаллов гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и перемешайте раствор стеклянной палочкой. По изменению окраски бензола убедитесь в выделении свободного йода.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции взаимодействия гексацианоферрата (III) калия с йодидом калия, учитывая, что $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ переходит в $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (соляную кислоту в уравнение реакции не вводите). Укажите окислитель и восстановитель.

в) Получение нитритного комплекса кобальта.

Выполнение работы. Поместите в пробирку 3–4 капли насыщенного раствора соли кобальта (II) и 1 микрошпатель кристаллического нитрита калия. Добавьте 1–2 капли 2 н. раствора серной кислоты. Какой газ выделяется? Через несколько минут наблюдайте выпадение осадка, отметьте его цвет.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций, учитывая, что нитрит калия в присутствии серной кислоты окисляет кобальт (II) до кобальта (III), в результате чего образуется нерастворимое комплексное соединение $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Запишите название полученного комплексного соединения.

О п ы т 10. Образование гидросолей

Выполнение работы. В конические пробирки внесите по 2–3 капли растворов солей: в первую – Al^{3+} , во вторую – Zn^{2+} , в третью – Cr^{3+} , и прибавляйте в каждую раствор щелочи. Образующиеся осадки растворите в избытке раство-

ра щелочи. Образуются комплексные гидроксосоли, содержащие комплексные ионы. Напишите уравнения реакций в ионной форме.

О п ы т 11. Комплексные соединения в реакциях обмена.

Взаимодействие гексацианоферрата (II) калия с сульфатом меди

Выполнение работы. В пробирку к 4–5 каплям раствора сульфата меди добавьте такой же объем раствора комплексной соли $K_4[Fe(CN)_6]$. Отметьте цвет образовавшегося осадка гексацианоферрата меди. Напишите молекулярное и ионное уравнение реакций.

О п ы т 12. Получение комплексного фосфата железа (III)

Выполнение работы. В пробирку с 3–4 каплями раствора $FeCl_3$ добавьте 1 каплю 0,01 н. раствора роданида аммония и затем 2 капли 2 н. раствора фосфорной ортокислоты. Что наблюдается? Учитывая, что устойчивый комплексный ион $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$ бесцветен, объясните наблюдаемое явление и напишите уравнение соответствующей реакции.

О п ы т 13. Комплексные соединения железа

Выполнение работы. а) В коническую пробирку внесите 2–3 капли свежеприготовленного раствора соли Мора, подкислите одной каплей 2 н. раствора HCl (подкисление благоприятствует течению реакции) и добавьте 2 капли раствора гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$. Содержимое пробирки разбавьте дистиллированной водой. Каков цвет осадка? Как называется осадок? Напишите уравнение реакции, испытайте отношение осадка к раствору щелочи.

б) Внесите в коническую пробирку 2 капли раствора соли железа (III), подкислите одной каплей 2 н. раствора HCl и добавьте 2 капли раствора гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$. Содержимое пробирки разбавьте водой. Каков цвет осадка и как называется осадок? Напишите уравнение реакции. Испытайте отношение осадка к раствору щелочи.

Реактивами на какие ионы железа могут служить комплексные ионы $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$?

Глава X

РАСТВОРЫ

10.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАСТВОРОВ

Истинным раствором называется физически однородная (гомогенная) смесь двух или нескольких веществ, состав которой может изменяться в широких пределах без резкого изменения какого-либо свойства смеси. Процесс образования истинного раствора из двух веществ можно представить следующей схемой:

Растворитель + растворяемое вещество = истинный раствор

Растворителем называют ту составную часть раствора, которая содержится в растворе в относительно большом количестве. Так, например, пятипроцентный раствор H_2SO_4 состоит из растворенного вещества – H_2SO_4 и растворителя – воды.

Растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями и механическими смесями. Сходство растворов с химическими соединениями состоит в том, что образование растворов так же, как и образование химических соединений, сопровождается выделением или поглощением тепла. Согласно химической (гидратной) теории растворов Д. И. Менделеева, растворы представляют собой неустойчивые соединения – агрегаты растворенного вещества **В** с растворителем **А**. Такие соединения называются *сольватами* (если растворитель – любая жидкость) или гидратами (если растворителем является вода). Нередко молекулы воды настолько прочно связаны с частицами растворенного вещества, что при выпадении последнего в осадок образуются кристаллогидраты. Например, кристаллогидраты $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Раствор может быть насыщенным, ненасыщенным и перенасыщенным. Раствор называется *насыщенным* относительно данного вещества, если растворенное вещество находится в равновесии с осадком:



Этому равновесию при определенных температурных условиях отвечает определенная равновесная концентрация растворенного вещества в растворе. Равновесная концентрация растворенного вещества в насыщенном растворе называется *растворимостью* этого вещества при данной температуре.

Растворимость (S) выражается массой растворенного вещества, приходящейся на 100 г растворителя (воды).

Например: $S(\text{KBr}) = 65 \text{ г}$ при 20°C . Это означает, что 65 г KBr растворяется в 100 г воды, образуя насыщенный раствор.

Раствор, в котором концентрация растворенного вещества меньше его растворимости при данной температуре, называется *ненасыщенным раствором* относительно этого вещества.

Раствор, в котором концентрация растворенного вещества больше его растворимости при данной температуре, называется *перенасыщенным раствором* относительно этого вещества.

В соответствии со значениями растворимости различают вещества:

1) *хорошо растворимые*, масса которых в насыщенном растворе соизмерима с массой растворителя (например, KBr – это хорошо растворимое вещество, так как его растворимость равна 65,2 г в 100 г H₂O);

2) *малорастворимые*, масса которых в насыщенном растворе значительно меньше, чем масса растворителя, например сульфат кальция CaSO₄ – малорастворимое вещество, так как его растворимость составляет всего 0,206 г в 100 г воды при 20°C;

3) *практически нерастворимые*, массой которых в насыщенном растворе можно пренебречь по сравнению с массой растворителя (например, хлорид серебра AgCl – практически нерастворимое вещество, поскольку его растворимость при 20°C составляет всего 0,00019 г в 100 г воды).

Растворимость твердых веществ зависит от температуры и для большинства твёрдых веществ обычно увеличивается с ростом температуры, лишь для некоторых веществ (CaSO₄, Li₂CO₃) наблюдается обратное.

Растворимость газов зависит от температуры и давления. При повышении температуры растворимость газов уменьшается, а при повышении давления – увеличивается.

Растворы, которые содержат малое количество растворенного вещества, часто называют *разбавленными растворами*, а растворы с высоким содержанием растворенного вещества – *концентрированными*.

Истинные растворы делятся на *идеальные и неидеальные (реальные)*.

Раствор, образованный веществами, сходными по химическому составу и по физическим свойствам, является *идеальным*.

Основными признаками идеальности растворов являются следующие.

1. В идеальном растворе силы взаимодействия между однородными и разнородными молекулами одинаковы: $E_{A-A} = E_{A-B} = E_{B-B}$.

2. Процесс образования идеального раствора из компонентов А и В при постоянных температуре и давлении не сопровождается ни тепловым эффектом ($\Delta H = 0$), ни изменением объема ($\Delta V = 0$), т. е. объем смеси равен сумме объемов составляющих ее компонентов.

Образование идеальных растворов возможно лишь для компонентов А и В, свойства которых близки между собой. К таким веществам относятся, например, бензол и толуол, этиловый спирт и метиловый спирт, н-гексан и н-гептан и др. Процессы ассоциации и диссоциации для идеальных растворов не характерны.

Свойства идеального раствора являются функцией только его состава. Так как, согласно закону Рауля, давление насыщенного пара растворителя над раствором P_A прямо пропорционально мольной доле растворителя в растворе ($P_A = P_A^0 \cdot N_A$), можно дать следующее определение идеального раствора: *растворы, подчиняющиеся закону Рауля, называются идеальными*. Бесконечно разбавленные растворы неэлектролитов подчиняются закону Рауля и мо-

гут быть отнесены к идеальным. Растворы, свойства которых зависят не только от состава, но и от сил взаимодействия между его компонентами, являются *реальными*. Реальные растворы наиболее распространены в природе и в сельскохозяйственной практике.

10.2. ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ. ДИФфуЗИЯ И ОСМОС. ЗБУЛИОСКОПИЯ И КРИОСКОПИЯ

Механизм растворения твердых веществ в жидкостях

Гидратная теория растворов Д. И. Менделеева

Д. И. Менделеев в результате исследований водных растворов серной кислоты, этилового спирта и ряда других веществ создал гидратную теорию растворов. Экспериментальное подтверждение и дальнейшее развитие эта теория получила в трудах И. А. Каблукова, В. А. Кистяковского, П. С. Курнакова и др. Гидратная теория растворов описывает механизм растворения твердых кристаллических веществ в жидкостях, в частности в воде, и сводится к следующим основным положениям.

1. Частицы растворяемого вещества (молекулы, ионы) связываются с молекулами растворителя за счет взаимодействия разноименных полюсов, а во многих случаях за счет образования водородных связей. При этом образуются *сольваты (гидраты)*.

2. При образовании связей между частицами растворяемого вещества и молекулами растворителя выделяется энергия, называемая *энергией сольватации* (если растворителем является любая жидкость) или *энергией гидратации* (если растворителем является вода).

3. Выделяющаяся при растворении кристаллических веществ энергия E расходуется частично или полностью на разрушение кристаллической решетки U . При этом возможны три случая: а) $E > U$; б) $E < U$; в) $E = U$. Два первых случая отвечают соответственно экзотермическому и эндотермическому процессам растворения. В третьем случае процесс растворения практически не сопровождается тепловым эффектом.

4. *Сольваты (гидраты)*, образовавшиеся при растворении, не подчиняются закону постоянства состава, чем и отличаются от истинных химических соединений.

Диффузия и осмос

Характерными свойствами растворов являются диффузия и осмос. Диффузией называется процесс самопроизвольного выравнивания концентраций за счет взаимного проникновения молекул одного вещества между молекулами другого и их перемешивания. Перемещение молекул растворенного вещества В в среде растворителя А происходит самопроизвольно из мест с большей концентрацией раствора в места с меньшей его концентрацией. Диффузия возникает и продолжается, пока существует градиент концентрации или плотности. При взаимном проникновении молекул А и В наблюдается двусторонняя диффузия.

Процесс односторонней диффузии молекул растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор называется осмосом.

Давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы прекратить явление осмоса, называется осмотическим давлением $P_{\text{осм}}$. Согласно закону Я. Х. Вант-Гоффа, осмотическое давление для растворов неэлектролитов прямо пропорционально концентрации раствора c ($c = n/V$):

$$P_{\text{осм}} = cRT = \frac{n}{V} RT,$$

где c – концентрация, моль/л; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; n – количество вещества; V – объём раствора.

Этот закон позволяет дать следующее определение осмотического давления.

Осмотическое давление – это такое давление, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде идеального газа занимало бы объём, равный объёму раствора при той же температуре.

Осмотическое давление очень важно для процессов жизнедеятельности растений и живых организмов.

Клетки растений и живых организмов состоят из протоплазматических мешочков, наполненных водными растворами различных веществ (клеточным соком). При этом стенки клеток представляют полупроницаемые мембраны, через которые проходит вода, но задерживаются растворенные вещества клеточного сока. $P_{\text{осм}}$ клеточного сока на границе с водой составляет 4–20 атм, у человека в разных органах $P_{\text{осм}} = 7$ –8 атм. Различные растворы, имеющие одну и ту же величину $P_{\text{осм}}$ при одинаковых температурах, называются *изотоническими* или *изоосмотическими*.

Давление насыщенного пара растворителя. Явление эбулиоскопии и криоскопии

Переход компонентов раствора в газообразную фазу, выражаемый их давлением (летучестью) P , тем значительнее, чем больше относительное содержание молекул этих компонентов в жидкости. По закону Ф. М. Рауля, давление компонента над раствором прямо пропорционально его мольной доле в растворе (N).

Для бесконечно разбавленного раствора, образованного летучим растворителем А и нелетучим растворенным веществом В, закон Рауля может быть применен только к растворителю А:

$$P(A) = P^0(A) \cdot N(A) \quad \text{или} \\ \frac{P^0(A) - P(A)}{P^0(A)} = N(B) = \frac{n(B)}{n(A) + n(B)},$$

где $P^0(A)$ – давление пара растворителя над чистым растворителем, $P(A)$ – давление пара растворителя над раствором.

В растворе неэлектролита число частиц совпадает с числом молекул, в то время как в растворе электролита число частиц увеличивается в результате дис-

социации молекул растворенного вещества и во столько же раз возрастает понижение давления пара растворителя над раствором $\Delta P = P^0(A) - P(A)$.

Поэтому для растворов электролитов в уравнение Рауля вводится соответствующая поправка на диссоциацию, носящая название изотонического коэффициента Вант-Гоффа и обозначаемая буквой i . Тогда уравнение Рауля принимает следующий вид:

$$\frac{P^0(A) - P(A)}{P^0(A)} = i \cdot N(B) = \frac{i \cdot n(B)}{n(A) + i \cdot n(B)}.$$

Коэффициент i связан со степенью диссоциации α_d следующим соотношением:

$$i = 1 + \alpha_d (v - 1),$$

где v – число ионов, образующихся из одной молекулы.

Из этого уравнения можно выразить степень диссоциации α_d через коэффициент i :

$$\alpha_d = \frac{(i - 1)}{(v - 1)}.$$

Давление пара растворителя понижается при растворении в нем нелетучего вещества. Для того чтобы раствор имел то же давление пара, необходимо его нагреть выше, чем чистый растворитель. Поэтому температура кипения раствора выше, чем температура кипения чистого растворителя.

Явление повышения температуры кипения раствора Δt_k по сравнению с чистым растворителем называется явлением *эбулиоскопии*. Повышение температуры кипения раствора Δt_k прямо пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества $c_m(B)$:

$$\Delta t_k = K_3 \cdot c_m,$$

где K_3 – постоянная величина, называемая эбулиоскопической константой (повышение температуры кипения одномоляльного раствора).

Если растворенное вещество и растворитель не образуют твердого раствора, то температура замерзания раствора ниже температуры замерзания растворителя. Понижение температуры замерзания раствора (*криоскопия*) пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества. Для понижения температуры замерзания Δt_3 справедливо соотношение

$$\Delta t_3 = K_K \cdot c_m,$$

где K_K – криоскопическая константа растворителя (понижение температуры замерзания одномоляльного раствора).

Значения констант K_3 и K_K для различных растворителей приводятся в справочной литературе.

Для разбавленных растворов электролитов изменение величин Δt_k и Δt_3 рассчитывают с учётом изотонического коэффициента i :

$$\Delta t_k = i \cdot K_3 \cdot c_m,$$

$$\Delta t_3 = i \cdot K_K \cdot c_m.$$

Явления эбулиоскопии и криоскопии используют для экспериментального определения молярной массы растворенного вещества $M(B)$:

$$M(B) = \frac{K_3 \cdot m(B)}{m(A) \cdot \Delta t_k} \quad \text{или} \quad M(B) = \frac{K_k \cdot m(B)}{m(A) \cdot \Delta t_3},$$

где $m(A)$ и $m(B)$ – массы растворителя А и растворенного вещества В соответственно, взятые для определения молярной массы вещества В, г.

10.3. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ

Наиболее применимы следующие способы выражения состава растворов:

1. *Молярная концентрация растворённого вещества в растворе* $c(B)$ – отношение количества моль вещества В $n(B)$, содержащегося в растворе (р), к объему этого раствора $V(p)$:

$$c(B) = \frac{m(B)}{M(B) \cdot V(p)} = \frac{n(B)}{V(p)} \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right],$$

где $m(B)$ – масса растворенного вещества В, г; $M(B)$ – молярная масса вещества В, г/моль; $V(p)$ – объем раствора, л.

Например, молярная концентрация раствора, 0,25 л которого содержит 0,25 г серной кислоты, равна

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(p)} = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V(p)} = \frac{0,25}{98 \cdot 0,25} = 0,01 \text{ моль/л}$$

Вместо обозначения моль/л допускается обозначение М, например $c = 0,01 \text{ М}$.

2. *Молярная концентрация эквивалента* $c_{\text{эк}}$ *вещества В в растворе* $c_{\text{эк}}(B)$ – отношение количества моль эквивалента растворённого вещества В, содержащегося в растворе, к объему этого раствора $V(p)$ в литрах:

$$c_{\text{эк}}(B) = \frac{m(B)}{M_{\text{эк}}(B) \cdot V(p)} = \frac{n_{\text{эк}}(B)}{V(p)} \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right].$$

Например, молярная концентрация эквивалента фосфорной кислоты H_3PO_4 в растворе, 100 мл которого содержат 3,27 г H_3PO_4 , равна для реакции

$$\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O};$$

$$c_{\text{эк}}\left(\frac{1}{3} \text{H}_3\text{PO}_4\right) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{f_{\text{эк}}(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V(p)} = \frac{3,27}{\frac{1}{3} \cdot 98 \cdot 0,1} \approx 1 \text{ моль/л}.$$

При выражении молярной концентрации эквивалента вместо обозначения моль·экв/л допускается сокращение н., означающее нормальность. Например, $c_{\text{эк}} = 1 \text{ н}$.

Раствор, в 1 л которого содержится 1 моль эквивалента вещества, называется *однонормальным*.

3. *Массовая доля* ω *вещества В в растворе (р)* $\omega(B)$ – отношение массы растворенного вещества В $m(B)$ к общей массе раствора (р) $m(p)$. Массовая доля – безразмерная величина.

Величину $\omega(B)$ можно выражать в долях единицы и в %:

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m(p)} \quad \text{в долях единицы,}$$

$$\omega\%(B) = \frac{m(B)}{m(p)} \cdot 100\% \quad \text{в процентах.}$$

Массу раствора можно рассчитать по формулам:

$$m(p) = m(\text{растворителя } A) + m(\text{растворенного вещества } B),$$

$$m(p) = \rho(p) \cdot V(p),$$

где $V(p)$ – объём раствора, мл или см^3 ; $\rho(p)$ – плотность раствора г/мл или $\text{г}/\text{см}^3$.

Например, массовая доля хлорида натрия в растворе, приготовленном из 5,85 г NaCl и 194,5 г H_2O , равна:

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{NaCl}) + m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{5,85}{5,85 + 194,5} = 0,029.$$

Массовая доля хлорида натрия в данном растворе, выраженная в процентах:

$$\omega\%(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{NaCl}) + m(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100\% = \frac{5,85}{5,85 + 194,5} \cdot 100\% = 2,9\%.$$

Если известны объём раствора $V(p)$ в мл и его плотность $\rho(p)$ в г/мл, то массовую долю растворенного вещества B (%) можно рассчитать, пользуясь уравнением

$$\omega\%(B) = \frac{m(B)}{\rho(p) \cdot V(p)} \cdot 100\%.$$

4. *Моляльная концентрация вещества B* $c_m(B)$ – отношение количества растворенного вещества B $n(B)$ к массе растворителя A $m(A)$ в кг:

$$c_m(B) = \frac{n(B)}{m(A)} = \frac{m(B)}{M(B) \cdot m(A)} \quad (\text{моль } B / \text{кг } A).$$

Например, моляльная концентрация раствора, приготовленного из 2 г KOH и 200 г H_2O , равна

$$c_m(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2}{56 \cdot 0,2} = 0,18 \text{ моль KOH / кг } \text{H}_2\text{O}.$$

5. *Титр* раствора T – отношение массы растворенного вещества B $m(B)$ в граммах к объёму раствора $V(p)$ в мл:

$$T(B) = \frac{m(B)}{V(p)} \left[\frac{\text{г}}{\text{мл}} \right].$$

Например, титр раствора, 100 мл которого содержит 5 г Na_2CO_3 , равен

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V} = \frac{5}{100} = 0,05 \text{ г/моль}.$$

Зная титр раствора, можно рассчитать молярную концентрацию раствора $c(B)$ и молярную концентрацию эквивалента $c_{\text{эк}}(B)$ по формулам:

$$c(B) = \frac{T(B) \cdot 1000}{M(B)} \quad \text{и} \quad c_{\text{эк}}(B) = \frac{T(B) \cdot 1000}{M_{\text{эк}}(B)}.$$

Значение растворов

Растворы имеют большое значение в природе и технике. Все природные воды являются растворами. Водные растворы являются естественной средой, в которой развиваются все клеточные процессы. Жизнь возникла в воде. Растения усваивают питательные вещества из растворов. Процессы пищеварения и усвоения пищи в организме человека и животных неразрывно связаны с переводом её в раствор. Важнейшие физиологические жидкости (кровь, лимфа и др.) являются растворами. Химические реакции интенсивно протекают в растворах. Растворы легко дозируются и перемешиваются. Производство удобрений, средств защиты растений от вредителей, взрывчатых веществ, очень многих лекарств в большой степени также связано с растворами.

10.4. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ВЫПОЛНЕНИЮ РАСЧЁТНЫХ ЗАДАНИЙ И САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «РАСТВОРЫ»

Пример 1. Вычислите массу карбоната натрия и массу воды, необходимые для приготовления 300 г раствора с массовой долей Na_2CO_3 ($\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 15\% = 0,15$).

Дано: $m(p) = 300$ г; $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 15\% = 0,15$.

Определить $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ и $m(\text{H}_2\text{O})$.

Решение. 1. По формуле $\omega(B) = \frac{m(B)}{m(p)}$, где В – растворённое вещество

Na_2CO_3 . Рассчитываем массу карбоната натрия для приготовления раствора:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = m(p) \cdot \omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 300 \text{ г} \cdot 0,15 = 45 \text{ г}.$$

2. Находим массу воды $m(\text{H}_2\text{O})$:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(p) - m(\text{Na}_2\text{CO}_3), \quad m(\text{H}_2\text{O}) = 300 \text{ г} - 45 \text{ г} = 255 \text{ г}.$$

Ответ: $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 45$ г, $m(\text{H}_2\text{O}) = 255$ г.

Пример 2. Кристаллогидрат нитрата железа (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ массой 60,6 г растворили в воде массой 250 г. Определите массовую долю нитрата железа (III) в полученном растворе.

Дано: $m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 60,6$ г; $m(\text{H}_2\text{O}) = 250$ г.

Определить $\omega(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)$.

Решение:

1. Находим массу полученного раствора:

$$m(p) = m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) + m(\text{H}_2\text{O}) = 60,6 \text{ г} + 250 \text{ г} = 310,6 \text{ г}$$

2. Определяем количество вещества кристаллогидрата $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$:

$$n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})};$$

$$M(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 56 + 3(14 + 16 \cdot 3) + 9(1 \cdot 2 + 16) = 404 \text{ г/моль};$$

$$n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = \frac{60,6}{404} = 0,15 \text{ моль}.$$

3. Из формулы кристаллогидрата следует:

$$n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 0,15 \text{ моль}.$$

4. Находим массу нитрата железа (III):

$$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = n(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) \cdot M(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3);$$

$$m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 0,15 \text{ моль} \cdot 242 \text{ г/моль} = 36,3 \text{ г}.$$

5. Рассчитываем массовую долю нитрата железа (III) в %:

$$\omega(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = \frac{m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3)}{m(p)} \cdot 100\% ;$$

$$\omega(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = \frac{36,3}{310,6} \cdot 100 \% = 11,7\%.$$

Ответ: $\omega(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 11,7\%$.

Пример 3. Вычислите объём раствора серной кислоты $V_1(p)$, плотность которого $\rho_1(p)$ равна $1,84 \text{ г/см}^3$, с массовой долей $\omega_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98\% (0,98)$, и объём воды $V(\text{H}_2\text{O})$, необходимый для приготовления 3 л аккумуляторной жидкости плотностью $\rho_2(p) = 1,26 \text{ г/см}^3$ с массовой долей $\omega_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,35$.

Дано: $\omega_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,98$; $\rho_1(p) = 1,84 \text{ г/см}^3$; $\omega_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,35$; $V_2(p) = 3 \text{ л}$; $\rho_2(p) = 1,26 \text{ г/см}^3$.

Определить $V(\text{H}_2\text{O})$, $V_1(p)$.

Решение:

1. Рассчитаем массу раствора аккумуляторной жидкости:

$$m_2(p) = V_2(p) \cdot \rho_2(p) = 3000 \text{ см}^3 \cdot 1,26 \text{ г/см}^3 = 3780 \text{ г}.$$

2. Находим массу H_2SO_4 в этом растворе:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = m_2(p) \cdot \omega_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3780 \text{ г} \cdot 0,35 = 1323 \text{ г}.$$

3. Вычисляем массу исходного раствора $m_1(p)$:

$$m_1(p) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\omega_1(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{1323}{0,98} = 1350 \text{ г}.$$

4. Вычисляем объём исходного раствора $V_1(p)$:

$$V_1(p) = \frac{m_1(p)}{\rho_1(p)} = \frac{1350}{1,84} = 733,7 \text{ мл}.$$

5. Определяем неизвестный объём воды:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = V_2(p) - V_1(p) = 3000 - 733,7 = 2266,3 \text{ мл}.$$

Ответ: $V(\text{H}_2\text{O}) = 2266,3 \text{ мл}$; $V_1(p) = 733,7 \text{ мл}$.

Пример 4. Определите молярную концентрацию раствора, полученного при растворении сульфата натрия массой 42,6 г в воде массой 300 г, если плотность полученного раствора равна 1,12 г/см³.

Дано: $m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 42,6 \text{ г}$; $m(\text{H}_2\text{O}) = 300 \text{ г}$; $\rho(\text{p}) = 1,12 \text{ г/см}^3$.

Определить $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$.

Решение.

1. Массу полученного раствора рассчитаем по формуле

$$m(\text{p}) = m(\text{Na}_2\text{SO}_4) + m(\text{H}_2\text{O}) = 42,6 \text{ г} + 300 \text{ г} = 342,6 \text{ г}.$$

2. Находим объём этого раствора по формуле

$$V(\text{p}) = \frac{m(\text{p})}{\rho(\text{p})} = \frac{342,6 \text{ г}}{1,12 \text{ г/см}^3} = 306 \text{ см}^3 = 0,306 \text{ л}.$$

3. Определяем молярную концентрацию раствора Na_2SO_4 :

$$c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{p})} = \frac{42,6}{142 \cdot 0,306} = 0,98 \text{ моль/л}.$$

Ответ: $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,98 \text{ моль/л}$.

Пример 5. Какой объём раствора $V_1(\text{p})$ с массовой долей $\omega_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9,3\%$ ($\rho_1 = 1,05 \text{ г/см}^3$) потребуется для приготовления 500 мл 0,2 н. раствора H_2SO_4 ?

Дано: $\omega_1(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9,3\% = 0,093$; $\rho_1(\text{p}) = 1,05 \text{ г/см}^3$; $V_2(\text{p}) = 500 \text{ мл}$; $c_{\text{эк}2} = 0,2 \text{ н}$.

Определить $V_1(\text{p})$.

Решение.

1. Находим молярную массу эквивалента H_2SO_4 :

$$M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\nu(\text{H}^+)} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль}.$$

2. Находим массу H_2SO_4 в приготавливаемом растворе $m_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$:

$$m_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = c_{\text{эк}} \cdot M_{\text{эк}} \cdot V(\text{p}) = 0,2 \text{ моль/л} \cdot 49 \text{ г/моль} \cdot 0,5 = 4,9 \text{ г}.$$

3. Определяем массу исходного 9,3 %-ного раствора H_2SO_4 $m_1(\text{p})$:

$$m_1(\text{p}) = \frac{m_1(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\omega_1(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{4,9}{0,093} = 52,7 \text{ г}.$$

4. Рассчитываем требуемый объём исходного раствора $V_1(\text{p})$:

$$V_1(\text{p}) = \frac{m_1(\text{p})}{\rho_1(\text{p})} = \frac{52,7}{1,05} = 51,9 \text{ мл}.$$

Ответ: $V_1(\text{p}) = 51,9 \text{ мл}$.

Пример 6. Вычислите температуру замерзания раствора $t_3(\text{p})$ антифриза, полученного при растворении 2 кг этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ в 2 кг воды. Криоскопическая константа воды $K_{\text{к}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86^\circ\text{C}$.

Дано: $m(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2) = 2 \text{ кг}$; $m(\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ кг}$; $K_{\text{к}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86^\circ\text{C}$.

Определить $t_3(p)$.

Решение.

1. Находим молярную массу $C_2H_4(OH)_2$:

$$M(C_2H_4(OH)_2) = 62 \text{ г/моль.}$$

2. Вычислим количество вещества $C_2H_4(OH)_2$:

$$n(C_2H_4(OH)_2) = \frac{m(C_2H_4(OH)_2)}{M(C_2H_4(OH)_2)} = \frac{2000}{62} = 32,258 \text{ моль.}$$

3. Находим моляльную концентрацию раствора антифриза c_m :

$$c_m = \frac{n(C_2H_4(OH)_2)}{m(H_2O)} = \frac{32,258 \text{ моль}}{2 \text{ кг}} = 16,13 \text{ моль/кг.}$$

4. Вычислим понижение температуры замерзания раствора $\Delta t_3(p)$:

$$\Delta t_3(p) = K_k \cdot c_m = 1,86 \cdot 16,32 = 29,9^\circ\text{C.}$$

5. Температура замерзания раствора антифриза:

$$t_3(p) = t_3(H_2O) - \Delta t_3(p) = 0^\circ\text{C} - 29,9^\circ\text{C} = -29,9^\circ\text{C.}$$

Ответ: $t_3(p) = -29,9^\circ\text{C.}$

Пример 7. При какой температуре t_k будет кипеть раствор, состоящий из одного литра этилового спирта $\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$ и одного литра воды. Эбуллиоскопическая константа воды $K_3(H_2O) = 0,52^\circ\text{C.}$

Дано: $V(C_2H_5OH) = 1 \text{ л; } V(H_2O) = 1 \text{ л; } \rho(C_2H_5OH) = 0,8 \text{ г/см}^3; E(H_2O) = 0,52^\circ\text{C.}$

Определить $t_k(p)$.

Решение.

1. Находим молярную массу C_2H_5OH :

$$M(C_2H_5OH) = 46 \text{ г/моль.}$$

2. Вычислим массу и количество вещества C_2H_5OH :

$$m(C_2H_5OH) = V(C_2H_5OH) \cdot \rho(C_2H_5OH) = 1000 \text{ мл} \cdot 0,8 \text{ г/мл} = 800 \text{ г.}$$

$$n(C_2H_5OH) = \frac{m}{M} = \frac{800}{46} = 17,4 \text{ моль}$$

3. Находим моляльную концентрацию раствора C_2H_5OH c_m :

$$c_m = \frac{n(C_2H_5OH)}{m(H_2O)} = \frac{17,4 \text{ моль}}{1 \text{ кг}} = 17,4 \text{ моль/кг.}$$

4. Вычислим повышение температуры кипения раствора $\Delta t_k(p)$:

$$\Delta t_k(p) = K_3(H_2O) \cdot c_m = 0,52^\circ\text{C} \cdot 17,4 = 9,05^\circ\text{C.}$$

5. Температура кипения раствора C_2H_5OH равна

$$t_k(p) = t_k(H_2O) + \Delta t_k(p) = 100^\circ\text{C} + 9,05^\circ\text{C} = 109,05^\circ\text{C.}$$

Ответ: $t_k(p) C_2H_5OH = 109,05^\circ\text{C.}$

Пример 8. Коэффициент растворимости хлорида аммония при температуре 15°C $S(\text{NH}_4\text{Cl}) = 35$ г. Определите массовую долю хлорида аммония $\omega(\text{NH}_4\text{Cl})$ в насыщенном растворе при температуре 15°C.

Дано: $S(\text{NH}_4\text{Cl}) = 35$ г; $t = 15^\circ\text{C}$.

Определить $\omega(\text{NH}_4\text{Cl})$.

Решение.

1. Коэффициент растворимости показывает, что при $t = 15^\circ\text{C}$ в воде массой 100 г растворяется 35 г хлорида аммония.

2. Находим массу раствора:

$$m(\text{p}) = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 100 + 35 = 135 \text{ г.}$$

3. Определим массовую долю хлорида аммония $\omega(\text{NH}_4\text{Cl})$:

$$\omega(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{m(\text{NH}_4\text{Cl})}{m(\text{p})} = \frac{35}{135} = 0,259.$$

Ответ: $\omega(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,259 = 25,9\%$.

10.5. ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «РАСТВОРЫ»

1. Вычислите моляльную и молярную концентрацию эквивалента 20%-ного раствора хлорида кальция ($\rho = 1,178$ г/см³).

2. К 3 л 10%-ного раствора HNO_3 ($\rho_1 = 1,054$ г/см³) прибавили 5 л 2%-ного раствора той же кислоты ($\rho_2 = 1,009$ г/см³). Вычислите массовую долю в процентах и молярную концентрацию полученного раствора, объем которого равен 8 л.

3. Вычислите массу $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления 250 мл 0,01 М раствора.

4. Какой объем раствора H_2SO_4 $\rho = 1,84$ г/см³ (98%) и воды потребуется для приготовления 3 л аккумуляторной жидкости $\rho = 1,26$ г/см³ (35%)?

5. Вычислите массу гидроксида натрия, необходимую для приготовления 2 кг моющего раствора с массовой долей NaOH 10%.

6. При какой температуре замерзнет раствор антифриза, содержащий 1500 г этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ и 2000 г воды?

7. Вычислите молярную, молярную эквивалента и моляльную концентрации раствора хлорида алюминия с массовой долей 16% и $\rho = 1,149$ г/см³.

8. Вычислите массу MgSO_4 , необходимую для получения 0,5 кг раствора с массовой долей MgSO_4 10%.

9. При какой температуре будет замерзать раствор сахара с массовой долей $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 50%?

10. Вычислите моляльную и молярную концентрации эквивалента раствора HNO_3 с массовой долей 20,8% и $\rho = 1,12$ г/см³. Сколько граммов кислоты содержится в 4 л этого раствора?

11. Какие массы медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и воды надо взять, чтобы приготовить 1 кг раствора с массовой долей CuSO_4 8%?

12. Для приготовления антифриза к 5 л воды прибавили 1,6 кг метилового спирта CH_3OH . Какова температура замерзания антифриза?

13. Вычислите объем раствора серной кислоты $\rho = 1,59 \text{ г/см}^3$ (68%), необходимый для приготовления 5 л аккумуляторной жидкости $\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$ (30%).

14. Вычислите температуру замерзания раствора антифриза, полученного при растворении 1 кг этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ в 2 кг воды.

15. На нейтрализацию 31 мл 0,16 н. раствора щелочи требуется 21,7 мл раствора H_2SO_4 . Чему равны молярная концентрация эквивалента и титр раствора H_2SO_4 ?

16. Какой объем 0,3 н. раствора кислоты требуется для нейтрализации раствора, содержащего 0,32 г NaOH в 40 мл?

17. На нейтрализацию 1 л раствора, содержащего 1,4 г KOH , требуется 50 мл раствора кислоты. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора кислоты.

18. Какая масса HNO_3 содержалась в растворе, если на нейтрализацию его потребовалось 35 мл 0,4 н. раствора NaOH ? Каков титр раствора NaOH ?

19. Какую массу NaNO_3 нужно растворить в 400 г воды, чтобы приготовить 20%-ный раствор?

20. Смешали 300 г 20%-ного раствора и 500 г 40%-ного раствора NaCl . Чему равна процентная концентрация полученного раствора?

21. Смешали 247 г 62%-ного и 145 г 18%-ного раствора серной кислоты. Какова процентная концентрация полученного раствора?

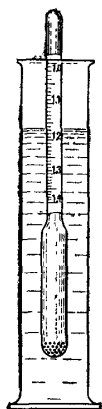
22. Из 700 г 60%-ной серной кислоты выпариванием удалили 200 г воды. Чему равна массовая доля серной кислоты в оставшемся растворе?

23. Из 10 кг 20%-ного раствора при охлаждении выделилось 400 г соли. Чему равна массовая доля соли в оставшемся растворе?

10.6. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ»

О п ы т 1. Определение плотности раствора ареометром

Ориентировочное определение концентрации растворенного вещества в пределах точности $\pm 0,5\%$ может быть проведено путем экспериментального измерения



плотности раствора и последующего нахождения концентрации, соответствующей измеренной плотности, по табличным данным, имеющимся для кислот, растворимых оснований и аммиака в таблице 8 приложения. Плотность раствора определяют для этой цели с помощью ареометров. Для этого жидкость наливают в стеклянный цилиндр и осторожно погружают в нее ареометр так, чтобы он не касался стенок цилиндра. При этом ареометр не должен плавать на поверхности или полностью быть погруженным в жидкость. Уровень жидкости должен приходиться на шкалу ареометра. Если для испытания взяли слишком тяжелый или слишком легкий ареометр, его осторожно вынимают, ополаскивают водой, вытирают, кладут на место в коробку с набором ареометров и берут

другой, соответственно легче или тяжелее. Показание шкалы ареометра на уровне поверхности жидкости отвечает плотности этой жидкости. С помощью ареометров плотность жидкости определяют с точностью до третьего десятичного знака.

О п ы т 2. Приготовление 5%-ного раствора дихромата калия

Выполнение работы. Рассчитайте, какое количество дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ нужно взять для приготовления 50 г 5%-ного раствора. Какой объем воды следует при этом взять? На теххимических весах (с точностью 0,02 г) определите массу часового стекла и взвесьте на нем вычисленное количество дихромата калия. Отмерьте цилиндром необходимый объем дистиллированной воды. Навеску дихромата перенесите в стаканчик емкостью 100 мл, при этом стеклышко обмойте над стаканом небольшим количеством воды из цилиндра. Оставшуюся в цилиндре воду перелейте в стакан по стеклянной палочке. Смесь перемешайте до полного растворения кристаллов соли и налейте в цилиндр емкостью 50–60 мл до $\frac{4}{5}$ его объема. Определите плотность приготовленного раствора ареометром.

Запись данных опыта и расчеты. Все расчеты и результаты взвешивания запишите в лабораторный журнал. Вычислите молярную концентрацию раствора.

О п ы т 3. Приготовление 0,1 н. или 0,1 М растворов сульфата натрия

Выполнение работы. Рассчитайте, сколько граммов кристаллогидрата сульфата натрия $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ нужно взять для приготовления 50 мл 0,1 н. или 0,1 М раствора Na_2SO_4 . Взвесьте на теххимических весах вычисленное количество на часовом стекле. В мерную колбу емкостью 50 мл вставьте воронку (диаметром 3,5 см) с обрезанным концом. Перенесите в нее навеску соли. Небольшим количеством дистиллированной воды из промывалки обмойте над воронкой часовое стекло и смойте всю соль в колбу. Постепенно добавляя воду и перемешивая жидкость легким круговым движением колбы, добейтесь полного растворения сульфата натрия. Объем воды при этом не должен превышать $\frac{2}{3}$ объема колбы. После растворения всей соли добавьте воду в колбу до метки. Последние порции воды прибавляйте по каплям из пипетки. Уровень жидкости определите по нижнему уровню мениска над меткой.

Плотно закройте колбу пробкой и перемешайте раствор, несколько раз повернув колбу вверх дном.

Приготовленный раствор перелейте в цилиндр, измерьте ареометром его плотность и рассчитайте массовую долю Na_2SO_4 в приготовленном растворе.

Запись данных опыта. Запишите в журнал расчет и методику приготовления раствора. Раствор сдайте лаборанту.

О п ы т 4. Приготовление 0,1 М или 0,1 н. растворов серной кислоты

Выполнение работы. Налейте имеющуюся в лаборатории серную кислоту (10–15%-ной концентрации) в стеклянный цилиндр и определите плотность ее

ареометром. Какому процентному содержанию H_2SO_4 соответствует найденная плотность? (См. приложение табл. 8).

Рассчитайте, какой объем этой кислоты нужно взять для приготовления 100 мл раствора серной кислоты заданной концентрации (0,1 М или 0,1 н. по указанию преподавателя). Отмерьте этот объем мерным цилиндром емкостью 10–15 мл.

В мерную колбу емкостью 100 мл примерно на $\frac{1}{4}$ ее объема налейте из промывалки дистиллированную воду. Перемешивая жидкость круговым движением колбы, понемногу через воронку перелейте в нее всю кислоту из мензурки. Ополосните воронку водой, выньте ее и дождитесь охлаждения колбы до комнатной температуры. Затем, добавляя воду, доведите уровень жидкости в колбе до метки. Последние порции воды добавляйте по каплям пипеткой. Плотно закройте колбу пробкой, перемешайте несколько раз полученный раствор, перевертывая колбу вверх дном.

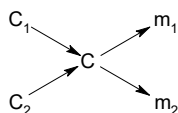
О п ы т 5. Приготовление раствора заданной концентрации смешением растворов более высокой и более низкой концентрации

Выполнение работы. Приготовьте 200 мл 10%-ного раствора NaOH, имея в своем распоряжении 30%-ной и 5%-ной растворы NaOH. Выпишите из табл. 8 приложения плотности приготавливаемого и исходных растворов NaOH, зная их процентные концентрации. Рассчитайте объемы исходных 30%-ного и 5%-ного растворов двумя способами.

Первый способ расчета. Вычислите массу 200 мл подлежащего приготовлению 10%-ного раствора и массу NaOH, содержащегося в нем. Обозначив через X мл объем 30%-ного и через Y мл – 5%-ного растворов, составьте расчетные формулы для вычисления масс исходных растворов и масс NaOH, содержащегося в них.

Составьте два уравнения с двумя неизвестными, приравняв в первом из них сумму масс исходных растворов массе приготавливаемого раствора, во втором – сумму масс NaOH в исходных растворах массе NaOH в приготавливаемом растворе. Решив систему составленных уравнений, найдите значения X и Y, соответствующие объемам в мл 30%-ного и 5%-ного растворов, необходимые для приготовления 200 мл 10%-ного раствора.

Второй способ расчета. Этот способ известен под названием «правила креста» из-за внешнего вида схематического оформления расчета:



где c – процентная концентрация приготавливаемого раствора; c_1 и c_2 – соответственно более высокая и более низкая процентные концентрации исходных растворов (в случае чистой воды $c_2 = 0$); m_1 и m_2 – соответственно массы исходных растворов более высокой и более низкой концентрации, устанавливающие соотношения, в которых следует смешивать исходные растворы:

$$m_1 = c - c_2; \quad m_2 = c_1 - c.$$

Составьте схему расчета по «правилу креста» и вычислите массы исходных растворов применительно к условиям опыта.

Пользуясь плотностями (приложение, табл. 8), найдите объемные отношения исходных растворов (в мл): $V_{30\%} : V_{5\%} = a : b$.

Вычислите объемы исходных растворов (мл), необходимые для приготовления 200 мл 10%-ного раствора по формулам:

$$V_{30\%} = \frac{200 a}{a+b} ; V_{5\%} = \frac{200 b}{a+b}.$$

Результаты расчетов, выполненных двумя способами, не должны отличаться более чем на ± 1 мл.

Отмерьте вычисленные объемы исходных растворов, слейте в колбу на 200 мл, закройте колбу пробкой и тщательно перемешайте раствор, перевернув колбу несколько раз вверх дном. Отлейте часть раствора в цилиндр, измерьте ареометром плотность приготовленного раствора и по таблице приложения найдите его процентную концентрацию.

Запись данных опыта. Запишите в журнал все расчеты, а также измеренную плотность и практически полученную концентрацию приготовленного раствора.

Г л а в а XI

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ

В зависимости от способности растворов проводить электрический ток они делятся на электролиты и неэлектролиты.

Электролиты – вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток. При этом носителями электрического тока в растворах являются ионы. Катионы (положительно заряженные ионы) и анионы (отрицательно заряженные ионы) образуются в результате процесса распада молекул растворенного вещества, называемого диссоциацией.

Основную причину диссоциации раскрывает теория электролитической диссоциации. Эта теория в 1887 г. была предложена С. Аррениусом и в дальнейшем дополнена русским ученым И. А. Каблуковым.

11.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ

Механизм диссоциации.

1. В момент растворения молекулы электролитов диссоциируют, т. е. распадаются на ионы под действием полярных молекул растворителя независимо от того, проходит электрический ток через раствор или нет.

2. Диссоциации подвергаются лишь молекулы растворенного вещества, характеризующиеся ионной или ковалентной полярной связью.

3. Причиной диссоциации является гидратация полярных молекул или ионов кристаллической решетки растворенного вещества. Процессом гидратации называется ориентация и концентрирование молекул растворителя (воды) вокруг ионов или полярных молекул растворенного вещества. Процесс гидратации сопровождается выделением тепловой энергии, которая затрачивается на разрыв химических связей в молекулах растворенного вещества.

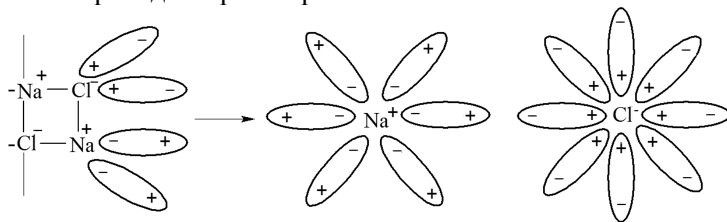
4. Ионы, являющиеся носителями электрического тока в растворах электролитов, отличаются от соответствующих молекул. Так, металлический натрий Na бурно реагирует с водой, а ион Na^+ инертен по отношению к воде, хлор Cl_2 – отравляющий газ с едким запахом, а ион Cl^- лишен запаха и совершенно безвреден.

5. Ионы в водном растворе находятся в гидратированном состоянии. Например: ион гидроксония H_3O^+ , представляющий собой гидратированный ион водорода $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$; $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$; $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_8$; и т. д. При этом степень гидратации (число молекул воды, связанных с одним ионом) тем больше, чем меньше радиус иона и больше его заряд.

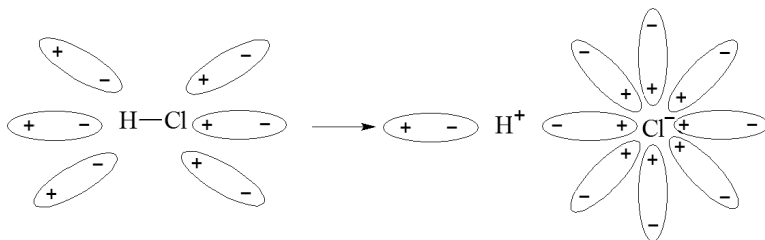
Рассмотрим механизм диссоциации на примерах.

Предположим, что имеем в качестве растворяемого вещества кристаллы хлорида натрия NaCl. Если поместить NaCl в воду, то полярные молекулы воды будут ориентироваться вокруг положительно и отрицательно заряженных ионов соли NaCl, т. е. будет происходить процесс гидратации, сопровождаю-

щийся выделением тепла. Под действием выделившейся тепловой энергии происходит разрушение кристаллической решетки соли NaCl и гидратированные ионы Na^+ и Cl^- переходят в раствор.



Распад на ионы молекул с ковалентным полярным типом связи (HCl) можно представить в виде следующей схемы:



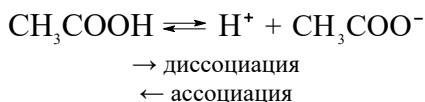
11.2. СИЛЬНЫЕ И СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ, ИХ ДИССОЦИАЦИЯ

Критериями силы электролитов служат степень диссоциации α_d и для слабых электролитов константа диссоциации K_d .

Степень и константа диссоциации

Электролитическая диссоциация – процесс обратимый: прямой, происходящий слева направо, характеризует распад на ионы, обратный – ассоциацию ионов в молекулы. Поэтому в растворах электролитов наряду с их ионами присутствуют и молекулы.

При равенстве скоростей диссоциации v_d и ассоциации v_{ac} ($v_d = v_{ac}$) в растворах электролитов устанавливается равновесие:



Степень диссоциации (α_d) электролита – это отношение количества молей вещества, распавшегося на ионы, т. е. подвергшегося диссоциации (n_d), к общему количеству молей растворенного вещества (N):

$$\alpha_d = \frac{n_d}{N}.$$

Степень диссоциации электролита определяется опытным путем и выражается в долях единиц или в процентах. Если диссоциация отсутствует, то $\alpha_d =$

= 0; если электролит полностью распадается на ионы, то $\alpha_d = 1$ (100%). Если $\alpha_d = 30\%$, то это означает, что из 100 молекул данного электролита 30 распались на ионы.

На величину α_d оказывают влияние следующие факторы.

1. *Природа растворителя.* Диссоциирующая сила растворителя определяется величиной диэлектрической проницаемости среды ϵ . *Диэлектрическая проницаемость ϵ* – величина, показывающая, во сколько раз сила электростатического притяжения между двумя разноимённо заряженными частицами (ионами) в данной среде меньше, чем в безвоздушном пространстве. Чем больше величина ϵ , тем больше диссоциирующая способность растворителя. Для воды $\epsilon = 80,4$; для бензола $\epsilon = 2,3$; поэтому вода обладает наибольшей диссоциирующей силой и растворы электролитов, как правило, водные.

2. *Природа растворенного вещества.* По степени диссоциации электролиты делят на:

а) *сильные*, имеющие $\alpha_d > 30\%$ в 0,1 М растворе. К сильным электролитам относятся:

- большинство минеральных кислот, например: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HClO_4 ;

- гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов: NaOH , KOH , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2 ;

- все растворимые соли: NaCl , K_2SO_4 , FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и т. д.

Сильные электролиты при растворении в воде практически полностью диссоциируют на ионы;

б) *слабые* электролиты, имеющие $\alpha_d < 3\%$ в 0,1 М растворе. К ним относятся:

- почти все органические кислоты, слабые минеральные кислоты, например: H_2CO_3 , H_2S , HNO_2 , HClO , H_2SiO_3 ;

- многие основания, например: NH_4OH , Cu(OH)_2 , Zn(OH)_2 , Fe(OH)_3 и т. д. К слабым электролитам относится вода;

- малорастворимые соли, например: CaCO_3 , AgCl , BaSO_4 , ZnS и т. д.

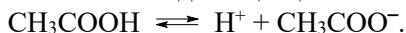
Слабые электролиты при растворении в воде диссоциируют частично;

в) *средней силы* электролиты $3\% < \alpha_d < 30\%$.

3. *Температура.* У сильных электролитов с повышением температуры α уменьшается, у слабых проходит максимум (в области 60°C).

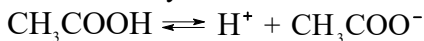
4. *Концентрация раствора.* С увеличением концентрации раствора степень диссоциации уменьшается, как это следует из принципа Ле Шателье.

5. *Наличие одноименных ионов.* Прибавление к раствору слабого электролита одноименных ионов уменьшает степень диссоциации этого электролита. Например:



При введении в раствор уксусной кислоты ацетата натрия $\text{NaCH}_3\text{COO} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$, в соответствии с принципом Ле Шателье, равновесие смещается в обратном направлении и степень диссоциации α_d кислоты уменьшается. Такой же эффект даёт также введение в раствор ионов H^+ путём прибавления сильной кислоты, например: $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$.

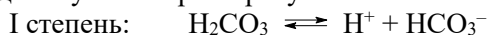
Сильные электролиты при растворении в воде практически полностью диссоциируют на ионы и констант диссоциации K_d , являющихся константами химического равновесия процесса диссоциации, не имеют. Слабые электролиты, например CH_3COOH , диссоциируют частично, и поэтому к установившемуся равновесию применим закон действующих масс:



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

Константа диссоциации K_d характеризует способность слабого электролита диссоциировать на ионы. Она не зависит от концентрации раствора электролита, но зависит от природы электролита, природы растворителя и от температуры.

Если электролит, например угольная кислота, диссоциирует ступенчато, то каждая ступень характеризуется своей константой диссоциации:



$$K_{d1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,31 \cdot 10^{-7}.$$



$$K_{d2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5,61 \cdot 10^{-11}.$$

$K_{d1} > K_{d2}$, т. е. первичная диссоциация всегда больше вторичной и т. д.

Константа диссоциации K_d связана со степенью диссоциации α_d законом разбавления В. Ф. Оствальда:

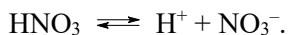
$$\alpha_d = \sqrt{\frac{K_d}{c}},$$

где c – концентрация, моль/л.

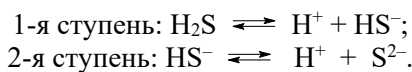
Степень диссоциации слабого электролита α_d обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации раствора.

Диссоциация электролитов

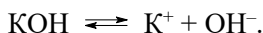
Кислоты – электролиты, которые при диссоциации образуют в качестве катионов только ионы водорода.



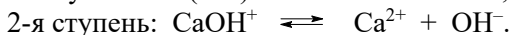
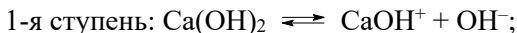
Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато с отрывом по одному иону H^+ :



Основания – электролиты, которые при диссоциации образуют в качестве анионов только гидроксид-ионы.

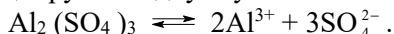


Многокислотные основания диссоциируют ступенчато с отрывом по одному иону OH^- :

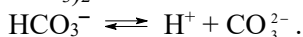
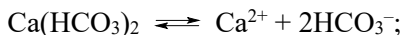


Соли – электролиты, которые при диссоциации образуют катионы металлов и анионы кислотных остатков.

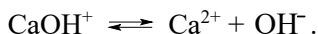
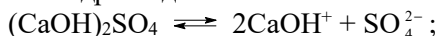
Средние соли диссоциируют в одну ступень:



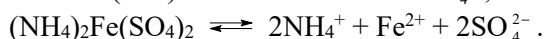
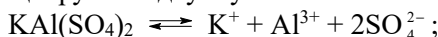
Кислые соли диссоциируют ступенчато, сначала отщепляя ионы металла, а затем ионы водорода от кислого кислотного остатка:



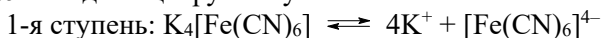
Основные соли диссоциируют также ступенчато, в начале отщепляя анионы кислотных остатков, а затем гидроксид-ионы от катионов основных остатков:



Двойные соли диссоциируют в одну ступень:



Комплексные соли диссоциируют ступенчато:

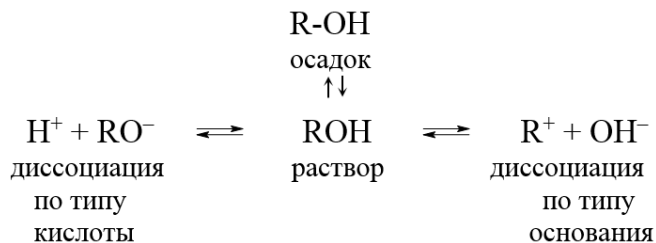


по типу сильных электролитов;

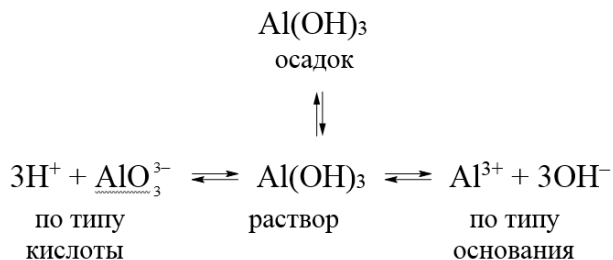


по типу слабых электролитов.

Амфотерные электролиты – электролиты, которые при диссоциации образуют как ионы водорода, так и гидроксид-ионы.



Например: в водном растворе гидроксида алюминия существует равновесие:



Теория сильных электролитов

В 1923 г. нидерландский физикохимик П. Й. В. Дебай и немецкий физикохимик Э. А. Гюккель создали теорию сильных электролитов. В разработку этой теории большой вклад внесли российские учёные Д. Н. Коновалов, И. А. Каблуков, В. А. Кистяков и др. Согласно этой теории, в растворах сильных электролитов действуют электростатические силы притяжения между разноимёнными ионами и силы отталкивания между одноимёнными. Вокруг каждого иона образуется ионная атмосфера, состоящая из ионов противоположного знака. Каждый из ионов этой атмосферы находится в окружении другой ионной атмосферы. Все это обуславливает довольно сложные взаимоотношения между компонентами раствора.

Растворы сильных электролитов являются реальными, так как не удовлетворяют основному условию идеальности: $E_{A-A} = E_{B-B} = E_{A-B}$. При наличии большой концентрации ионов в растворах этих электролитов между ними проявляются силы электростатического взаимодействия. Каждый из этих ионов оказывается в окружении противоположно заряженных ионов (противоионной сферы). Силы электростатического взаимодействия ионов мешают их реальному проявлению в растворах и сказываются на их свойствах.

Для учета отклонений свойств реальных растворов от идеальных Льюисом была введена величина активности иона (a) вместо концентрации (c).

Активностью иона называют эффективно действующую или реально проявляющуюся концентрацию растворов.

Величина активности a связана с концентрацией c следующим соотношением:

$$a = f \cdot c,$$

где f – коэффициент активности.

Коэффициент активности f – это отношение активности a к концентрации c :

$$f = a / c.$$

Коэффициент активности определяют опытным путём. Если $f < 1$, то $a < c$, действия ионов стеснены. Если $f = 1$, то движения ионов не стеснены и $a = c$. Это имеет место в растворах слабых электролитов и разбавленных растворах сильных электролитов.

Для сильного электролита вместо концентрации ионов (c) используют их активности (a). Тогда закон действующих масс для электролита АВ запишется следующим образом:

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

$$K_d = \frac{a(A^+) \cdot a(B^-)}{a(AB)}.$$

11.3. РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Реакции в водных растворах электролитов являются реакциями между ионами. Такие реакции протекают с очень большими скоростями.

Реакции, при которых не происходит изменения степени окисления ионов называются *реакциями ионного обмена*.

Реакции ионного обмена изображают в виде ионных уравнений. При составлении ионных уравнений реакций следует вещества малодиссоциированные, нерастворимые и газообразные записывать в виде молекул. Сильные электролиты как полностью диссоциированные записываются в виде ионов. Ионно-обменные реакции в растворах электролитов, которые протекают необратимо, можно разделить на четыре типа:

1. Реакции, протекающие с образованием осадка:

$\text{FeCl}_3 + \text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3 \text{NaCl}$ – молекулярное уравнение;

$\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^- + 3\text{Na}^+ + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{Na}^+ + 3\text{Cl}^-$ – полное ионно-молекулярное уравнение;

$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$ – сокращённое ионно-молекулярное уравнение.

2. Реакции, протекающие с образованием газообразных соединений:

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ – молекулярное уравнение;

$2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ – полное ионно-молекулярное уравнение;

$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ – сокращённое ионно-молекулярное уравнение.

3. Реакции, протекающие с образованием малодиссоциирующих веществ:

$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ – молекулярное уравнение;

$2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- = 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ – полное ионно-молекулярное уравнение;

$\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ – сокращённое ионно-молекулярное уравнение.

4. Реакции, протекающие с образованием комплексных соединений:

$\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_4\text{OH} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ – молекулярное уравнение;

$\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ – полное ионно-молекулярное уравнение;

$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ – сокращённое ионно-молекулярное уравнение.

11.4. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ВЫПОЛНЕНИЮ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ»

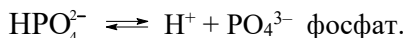
Ионно-молекулярные, или просто ионные, уравнения реакций обмена отражают состояние электролита в растворе. В этих уравнениях сильные растворимые электролиты, поскольку они полностью диссоциированы, записывают в

виде ионов, а слабые электролиты, малорастворимые и газообразные вещества записывают в молекулярной форме.

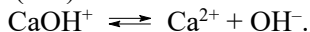
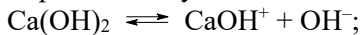
В ионно-молекулярном уравнении одинаковые ионы из обеих частей исключаются. При составлении ионно-молекулярных уравнений следует помнить, что сумма электрических зарядов в левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов в правой части уравнения.

Пример 1. Напишите уравнения диссоциации на ионы следующих электролитов: а) H_3PO_4 ; б) $\text{Ca}(\text{OH})_2$; в) $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$; г) $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$; д) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; е) $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

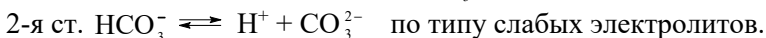
Решение. а) Ортофосфорная кислота H_3PO_4 диссоциирует ступенчато по типу кислот с отрывом по одному катиону водорода:



б) Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ диссоциирует по типу оснований ступенчато с отрывом по одному гидроксид-иону:



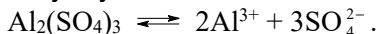
в) Гидрокарбонат магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ – кислая соль и диссоциирует ступенчато:



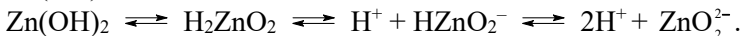
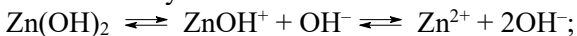
г) Сульфат гидроксомеди (II) $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ – основная соль и диссоциирует ступенчато:



д) Сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – средняя соль. Этот сильный электролит диссоциирует полностью в одну ступень:

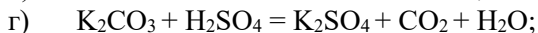
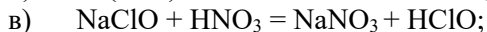
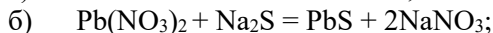


е) Гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – амфотерный, он диссоциирует по типу оснований и по типу кислот:



Пример 2. Напишите ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ: а) HCl и NaOH ; б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2S ; в) NaClO и HNO_3 ; г) K_2CO_3 и H_2SO_4 ; д) CH_3COOH и NaOH .

Решение. Запишем уравнения взаимодействия указанных веществ в молекулярном виде:



Запишем полные ионные уравнения:

- а) $\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$;
- б) $\text{Pb}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 2\text{Na}^+ + \text{S}^{2-} = \text{PbS} + 2\text{Na}^+ + 2\text{NO}_3^-$;
- в) $\text{Na}^+ + \text{ClO}^- + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- = \text{Na}^+ + \text{NO}_3^- + \text{HClO}$;
- г) $2\text{K}^+ + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- д) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

При взаимодействии этих веществ образуются слабые электролиты (H_2O , HClO), осадок (PbS) и газ (CO_2).

Исключая одинаковые ионы из обеих частей равенства: а) Na^+ и Cl^- ; б) Na^+ и NO_3^- ; в) Na^+ и NO_3^- ; г) K^+ и SO_4^{2-} ; д) Na^+ , запишем сокращённые ионные уравнения соответствующих реакций:

- а) $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$;
- б) $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{PbS}$;
- в) $\text{ClO}^- + \text{H}^+ = \text{HClO}$;
- г) $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- д) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$.

Пример 3. Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют следующие ионно-молекулярные уравнения:

- а) $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- б) $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{PbCrO}_4$;
- в) $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$;
- г) $\text{ZnOH}^+ + \text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$.

Решение. В левой части данных ионно-молекулярных уравнений указаны свободные ионы, которые образуются при диссоциации растворимых сильных электролитов. Следовательно, при составлении молекулярных уравнений следует исходить из соответствующих растворимых сильных электролитов.

Например:

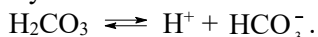
- а) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{PbCrO}_4 + 2\text{KNO}_3$;
- в) $\text{KHCO}_3 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- г) $\text{ZnOHCl} + \text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Запишем эти уравнения в полном ионном виде:

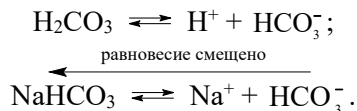
- а) $2\text{Na}^+ + \text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = 2\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- б) $\text{Pb}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 2\text{K}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{PbCrO}_4 + 2\text{K}^+ + 2\text{NO}_3^-$;
- в) $\text{K}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{K}^+ + \text{OH}^- = 2\text{K}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$;
- г) $\text{ZnOH}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$.

Пример 4. К раствору угольной кислоты добавили раствор гидрокарбоната натрия. В какую сторону сместится равновесие диссоциации угольной кислоты? Как изменится степень диссоциации угольной кислоты?

Решение: Угольная кислота относится к слабым электролитам, диссоциирует в основном по первой ступени:



При добавлении к раствору угольной кислоты сильного электролита гидрокарбоната натрия (NaHCO_3), содержащего одноимённые ионы HCO_3^- , равновесие диссоциации угольной кислоты по принципу Ле Шателье смещается в сторону подавления диссоциации кислоты:



Степень диссоциации угольной кислоты в присутствии гидрокарбоната уменьшается.

Пример 5. Константа диссоциации хлорноватистой кислоты $K_{\text{HClO}} = 5 \cdot 10^{-8}$. Вычислите степень диссоциации хлорноватистой кислоты в 0,05 М растворе.

Решение. Для решения этой задачи воспользуемся уравнением закона разбавления Оствальда:

$$\alpha_d = \sqrt{\frac{K_d}{c}}.$$

Подставим данные задачи в уравнение и выполним расчёт:

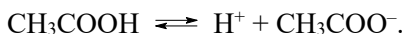
$$\alpha_d(\text{HClO}) = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-8}}{0,05}} = 1 \cdot 10^{-3}.$$

Пример 6. Степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 М растворе равна $1,32 \cdot 10^{-2}$. Найдите константу диссоциации уксусной кислоты. Вычислите концентрацию ионов водорода в этом растворе.

Решение. Подставим данные задачи в полное уравнение закона разбавления Оствальда и вычислим константу диссоциации кислоты:

$$K_d = \frac{\alpha_d^2 c}{1 - \alpha_d} = \frac{(1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1}{1 - 1,32 \cdot 10^{-2}} = 1,77 \cdot 10^{-5}.$$

Запишем уравнение диссоциации уксусной кислоты:



Вычислим концентрацию ионов водорода в 0,1 М растворе уксусной кислоты по формуле

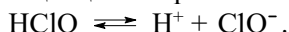
$$[\text{H}^+] = \alpha_d c = 1,32 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Пример 7. Вычислите концентрацию ионов водорода в 0,1 М растворе хлорноватистой кислоты HClO , если $K_d(\text{HClO}) = 5 \cdot 10^{-8}$.

Решение. Находим степень диссоциации HClO по приближённому уравнению закона разбавления Оствальда:

$$\alpha_d = \sqrt{\frac{K_d}{c}} = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-8}}{0,1}} = 7 \cdot 10^{-4}.$$

Запишем уравнение диссоциации хлорноватистой кислоты:



Вычислим концентрацию ионов водорода в 0,1 М растворе хлорноватистой кислоты по формуле

$$[H^+] = \alpha_d \cdot c = 7 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1 = 7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Концентрацию ионов водорода можно найти, исходя из константы диссоциации:

$$[H^+] = \sqrt{K_d \cdot c} = \sqrt{5 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

11.5. ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ»

1. Напишите уравнения диссоциации на ионы следующих электролитов:

а) H_2SO_3 ; б) KOH ; в) $Al_2(SO_4)_3$; г) $(MgOH)_2CO_3$; д) KH_2PO_4 .

2. Напишите уравнения диссоциации на ионы следующих электролитов:

а) H_3BO_3 ; б) $Cu(OH)_2$; в) $(NH_4)_2S$; г) $(CaOH)_2SO_4$; д) $(NH_4)_2HPO_4$.

3. Напишите уравнения диссоциации на ионы следующих электролитов:

а) AlO_2 ; б) $Cr(OH)_3$; в) $CuSO_4$; г) $(ZnOH)_2SO_4$; д) $Cu(HSO_3)_2$.

4. Напишите уравнения диссоциации на ионы следующих электролитов:

а) H_2SO_4 ; б) $Fe(OH)_2$; в) $CuCl_2$; г) $Fe(OH)_2Cl$; д) $Ca(HSO_4)_2$.

5. Напишите уравнения диссоциации на ионы следующих электролитов:

а) H_2S ; б) $Zn(OH)_2$; в) $MgCl_2$; г) $ZnOHCl$; д) $Mg(HCO_3)_2$.

6. Напишите уравнения диссоциации на ионы следующих электролитов:

а) HNO_2 ; б) $Fe(OH)_3$; в) $MgSO_4$; г) $FeOHCl_2$; д) $Ca(HCO_3)_2$.

7. Составьте по три молекулярных уравнения реакций, которые выражают-ся ионно-молекулярными уравнениями:

а) $Mg^{2+} + CO_3^{2-} = MgCO_3$;

б) $H^+ + OH^- = H_2O$.

8. Какое из веществ: $Al(OH)_3$, H_2SO_4 , $Ba(OH)_2$, будет взаимодействовать с гидроксидом калия? Выразите эти реакции молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

9. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) $NaHCO_3$ и $NaOH$; б) K_2SiO_3 и HCl ; в) $BaCl_2$ и Na_2SO_4 .

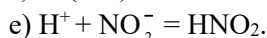
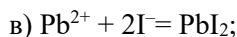
10. Какое из веществ: $KHCO_3$, CH_3COOH , $NiSO_4$, Na_2S , взаимодействует с раствором серной кислоты? Запишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения этих реакций.

11. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) $AgNO_3$ и K_2CrO_4 ; б) $Pb(NO_3)_2$ и KI ; в) $CdSO_4$ и Na_2S .

12. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:

а) $CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{2+} + H_2O + CO_2$;

б) $Al(OH)_3 + OH^- = AlO_2^- + 2H_2O$;

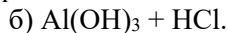
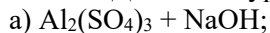


13. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) H_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; б) FeCl_3 и NH_4OH ; в) CH_3COONa и HCl .

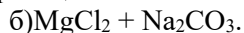
14. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) FeCl_3 и KOH ; б) NiSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; в) MgCO_3 и HNO_3 .

15. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) K_2S и HCl ; б) FeSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; в) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и KOH .

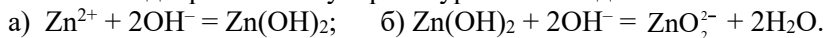
16. Допишите уравнения реакций и составьте к ним ионные уравнения:



17. Допишите уравнения реакций и составьте к ним ионные уравнения:



18. Подберите молекулярные уравнения к данным ионным:



19. К раствору азотистой кислоты добавили раствор соляной кислоты. Как сместится равновесие диссоциации азотистой кислоты?

20. К раствору гидроксида аммония добавлен раствор гидроксида натрия. Как это повлияет на равновесие диссоциации гидроксида аммония?

21. К раствору H_2S добавили раствор NaHS . Как это скажется на равновесии диссоциации H_2S ?

22. К раствору гидроксида кальция добавили раствор CaCl_2 . Как это повлияет на равновесие диссоциации гидроксида кальция?

23. При какой концентрации раствора степень диссоциации азотистой кислоты будет равна 0,02 (константа диссоциации $4 \cdot 10^{-4}$).

24. Степень диссоциации угольной кислоты по первой ступени в 0,1 М растворе равна $2,11 \cdot 10^{-3}$. Вычислите константу диссоциации угольной кислоты по первой ступени.

25. Константа диссоциации масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ равна $1,5 \cdot 10^{-5}$. Вычислите степень ее диссоциации (в %) в 0,005 М растворе.

26. Степень диссоциации угольной кислоты по первой ступени в 0,1 н. растворе равна 0,2%. Вычислите первую константу диссоциации угольной кислоты.

27. Вычислите степень диссоциации одноосновной масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ в 0,04 М растворе ($K_d = 1,5 \cdot 10^{-5}$).

28. Степень диссоциации одноосновной кислоты в 0,001 М растворе равна 0,0212. Вычислите константу диссоциации.

29. Константа диссоциации гидроксида аммония NH_4OH равна $1,8 \cdot 10^{-5}$. Вычислите степень диссоциации в 0,1 М и 0,001 М растворах.

30. Вычислите массу гидроксида калия, необходимую для приготовления 1 л раствора $\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$ с массовой долей KOH 10%.

11.6. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ»

Изучение диссоциации электролитов

О п ы т 1. Сравнение электропроводности растворов некоторых электролитов

Выполнение работы. Угольные электроды, укрепленные на деревянной дощечке, опустите в стакан емкостью 50 мл и включите их в цепь последовательно с электрической. Вставьте вилку в штепсель.

В стакан с электродами налейте 20–30 мл дистиллированной воды. Загорается ли лампочка? Проводит ли вода электрический ток?

Внесите в стакан с водой 4–5 микрошпателей измельченного сахара. Является ли проводником раствор сахара? Перенесите электроды в стакан с дистиллированной водой и промойте их.

В сухой стакан насыпьте поваренную соль так, чтобы она покрыла дно стакана. Опустите в соль электроды. Проводит ли ток сухая соль? Прилейте из промывалки 20–30 мл дистиллированной воды. Что наблюдается? Промойте электроды в стакане с дистиллированной водой.

Объясните, почему раствор соли является проводником тока, хотя чистая вода и сухая соль, взятые в отдельности, тока не проводят.

В четыре стакана емкостью 50 мл каждый налейте по 20–30 мл 0,1 н. растворов: в первый – соляной кислоты, во второй – едкого натра, в третий – уксусной кислоты, в четвертый – раствора аммиака. Испытайте электропроводность этих растворов, погружая в них электроды. После каждого погружения промывайте электроды в стакане с дистиллированной водой. Во время опыта сделайте качественный вывод о силе исследуемых кислот и оснований.

Последние два раствора (уксусной кислоты и аммиака) слейте вместе и испытайте электропроводность полученного раствора. Объясните разницу в степени накала лампочки в этом случае и в случае прохождения тока через уксусную кислоту и раствор аммиака, взятые отдельно.

Опишите наблюдаемые явления и объясните их.

О п ы т 2. Получение и диссоциация гидроксида магния

Выполнение работы. В две пробирки внесите по 3–5 капель 0,5 н. раствора хлорида магния и добавьте в каждую по 2–3 капли раствора гидроксида натрия. В первую пробирку к осадку добавьте 8–10 капель 2 н. раствора хлороводородной кислоты, а другую 8–10 капель 2 н. раствора гидроксида натрия. В каком случае происходит растворение осадка?

Запись данных опыта. Напишите молекулярные и ионные уравнения проведенных химических реакций:

- получения гидроксида магния;
- растворения гидроксида магния в кислоте.

Составьте уравнение диссоциации гидроксида магния. Сделайте вывод о характере диссоциации гидроксида магния.

О п ы т 3. Получение и диссоциация гидроксида цинка

Выполнение работы. В две пробирки внесите по 5–6 капель 0,5 н. раствора сульфата цинка и добавьте в каждую по 2 капли 2 н. раствора гидроксида натрия до момента образования осадка. В первую пробирку к осадку добавьте по каплям 2 н. раствор хлороводородной кислоты до растворения осадка, а в другую – избыток 2 н. раствора гидроксида натрия до полного растворения осадка.

Запись данных опыта. Напишите молекулярные и ионные уравнения проведенных химических реакций:

- а) получения гидроксида цинка;
- б) растворения гидроксида цинка в кислоте;
- в) растворения гидроксида цинка в щелочи.

Составьте уравнение диссоциации гидроксида цинка. Сделайте вывод о характере диссоциации гидроксида цинка.

О п ы т 4. Получение и диссоциация кремниевой кислоты

Выполнение работы. В пробирку внесите 5–6 капель 0,5 н. раствора силиката натрия и прилейте по каплям 2 н. раствор хлороводородной кислоты до образования осадка. К полученному осадку добавьте несколько капель концентрированного раствора гидроксида натрия до растворения осадка.

Запись данных опыта. Напишите молекулярные и ионные уравнения проведенных химических реакций:

- а) получения кремниевой кислоты;
- б) растворения кремниевой кислоты в концентрированном растворе щелочи.

Составьте уравнение диссоциации кремниевой кислоты. Каков характер диссоциации кремниевой кислоты?

Смещение равновесия диссоциации слабых электролитов

О п ы т 5. Влияние соли слабой кислоты на диссоциацию этой кислоты

Выполнение работы. В две пробирки внесите по 5–7 капель 0,1 н. раствора уксусной кислоты. В каждую пробирку прибавьте одну каплю метилового оранжевого. Под влиянием каких ионов метиловый оранжевый принимает розовую окраску? Одну пробирку с уксусной кислотой оставьте в качестве контрольной, а в другую внесите 3–4 микрошпателя ацетата натрия и перемешайте раствор стеклянной палочкой. Сравните окраску полученного раствора с окраской в контрольной пробирке. На изменение концентрации каких ионов указывает изменение окраски метилового оранжевого?

Запись данных опыта. Напишите уравнение диссоциации уксусной кислоты и выражение константы ее диссоциации. Объясните, как смещается равновесие диссоциации кислоты при добавлении к ней ацетата натрия? Как меняются при этом степень диссоциации уксусной кислоты и концентрация ионов H^+ ?

О п ы т 6. Влияние соли слабого основания на её диссоциацию

Выполнение работы. В две пробирки внесите по 5–7 капель 0,1 н. раствора аммиака. В каждую пробирку прибавьте одну каплю раствора фенолфталеина. Под влиянием каких ионов фенолфталеин принимает малиновую окраску? Одну пробирку с раствором аммиака оставьте в качестве контрольной, а в другую добавьте 3–4 микрошпателя хлорида аммония и перемешайте раствор стеклянной палочкой. Сравните окраску полученного раствора с раствором в контрольной пробирке.

Запись данных опыта. Напишите схему установившегося равновесия в растворе аммиака. Как смещается равновесие в этом растворе при добавлении к нему хлорида аммония? Почему при этом окраска фенолфталеина бледнеет?

Сравнение химической активности кислот

О п ы т 7. Взаимодействие соляной и уксусной кислот с мрамором

Выполнение работы. В одну пробирку внесите 3–4 капли 2 н. раствора уксусной кислоты, в другую – столько же 2 н. раствора хлороводородной кислоты. Бросьте по одному кусочку мрамора в каждую пробирку. Какой газ выделяется?

Запись данных опыта. В какой пробирке процесс идет более энергично? Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций. От концентрации каких ионов зависит скорость выделения газа? В растворе какой кислоты концентрация этих ионов больше? Сравните степени диссоциации кислот.

Сделайте вывод об относительной силе исследованных кислот.

О п ы т 8. Взаимодействие соляной и уксусной кислот с цинком

Выполнение работы. В одну пробирку до $\frac{1}{3}$ ее объема налейте 2 н. раствор уксусной кислоты, в другую – столько же 2 н. раствора соляной кислоты. Выберите два одинаковых по величине кусочка цинка. В каждую пробирку бросьте по одному кусочку.

Запись данных опыта. В каком случае водород выделяется более энергично? Напишите уравнения реакций. Объясните наблюдаемое различие в скоростях реакций.

О п ы т 9. Ионные реакции

Выполнение работы:

1. В одну пробирку возьмите 2 капли раствора CH_3COONa , в другую – столько же раствора NH_4Cl . В первую пробирку прилейте 2–3 капли раствора соляной кислоты, во вторую 2 капли раствора гидроксида натрия. Испытайте на запах обе пробирки.

Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций.

2. Возьмите в обе пробирки по 3 капли растворов: в одну сульфата меди (II), в другую сульфата никеля (II). Затем в каждую из пробирок прибавьте по 2–3 капли свежей сероводородной воды (сероводородная вода находится под тягой).

Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций.

3. Внесите отдельно в пробирки по одному микрошпателью карбонатов натрия, калия, кальция, гидрокарбоната натрия. Добавьте в каждую пробирку по 5–6 капель раствора соляной кислоты. Между какими ионами протекают реакции? Напишите ионные уравнения реакций.

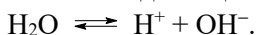
Г л а в а XII

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ СРЕДЫ РАСТВОРОВ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

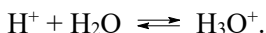
12.1. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. PH КАК ПОКАЗАТЕЛЬ РЕАКЦИИ СРЕДЫ И ЕГО РОЛЬ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Вода является средой, в которой протекают самые разнообразные химические процессы. Она обладает хорошей растворяющей способностью и вызывает электролитическую диссоциацию многих растворенных в ней веществ.

Химически чистая вода сама является слабым электролитом и подобно кислотам, основаниям и солям частично диссоциирует на ионы:



Ионы водорода H^+ легко гидролизуются, образуя ионы гидроксония H_3O^+ , которые для простоты обозначаются как H^+ :



Тщательно очищенная вода, как показал немецкий физик Ф. Кольрауш, обладает очень незначительной электропроводностью. Константа электролитической диссоциации воды K_d , согласно закону действующих масс, при 22°C составляет $1,8 \cdot 10^{-16}$, а степень диссоциации $\alpha_d = 1,7 \cdot 10^{-9}$.

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

Учитывая столь незначительную степень диссоциации воды, концентрацию недиссоциированных молекул можно приравнять к общему количеству воды и считать ее постоянной величиной $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$. В связи с этим данное уравнение можно представить в виде

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_d [\text{H}_2\text{O}] = K_v,$$

где K_v – ионное произведение воды.

Поскольку в литре воды находится $1000/18 = 55,6$ моль H_2O , подставляя это значение, а также численное значение константы диссоциации воды в выражение K_v , получим

$$K_v = K_d [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 10^{-14} \text{ (при } 22^\circ\text{C)}.$$

Таким образом, в любом водном растворе, при постоянной температуре произведение концентраций (точнее активностей) катионов водорода и гидроксид-анионов сохраняет вполне определенное, постоянное значение, равное ионному произведению воды K_v .

Следует отметить, что вышеприведенная закономерность справедлива для очень разбавленных растворов, для которых активности практически равны аналитическим концентрациям ($a = c$). Для растворов электролитов обычных концентраций только величина произведения активностей ионов $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$, а не произведение концентраций $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ является постоянной величиной, т. е.

$$a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = f[\text{H}^+] \cdot f[\text{OH}^-] = f^2[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_v,$$

где f – коэффициент активности.

В уравнениях ионного произведения воды (две величины) $[H^+]$ или $[OH^-]$ никогда не могут быть равными нулю. Если в воде будет растворена кислота и тем самым повысится содержание H^+ , концентрация гидроксид OH^- -ионов должна понизиться так, чтобы сохранилось постоянное значение K_w , равное при 22°C всегда 10^{-14} . Совершенно аналогичное действие произойдет при введении в раствор щелочи. При избытке гидроксид-ионов значение K_w должно остаться прежним. Численное значение K_w не зависит от природы растворенного вещества, поскольку $[H^+]$ и $[OH^-]$ являются величинами сопряженными. Опыт показывает, что диссоциация воды представляет собой эндотермический процесс, поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье при повышении температуры равновесие будет смещаться в сторону образования ионов, что повлечет за собой увеличение K_w при:

0°C	$K_w = 0,13 \cdot 10^{-14} = 10^{-14,89}$,
10°C	$K_w = 0,36 \cdot 10^{-14} = 10^{-14,45}$,
25°C	$K_w = 1,27 \cdot 10^{-14} = 10^{-13,9}$,
50°C	$K_w = 5,66 \cdot 10^{-14} = 10^{-13,25}$,
80°C	$K_w = 34,00 \cdot 10^{-14} = 10^{-12,47}$,
100°C	$K_w = 74,00 \cdot 10^{-14} = 10^{-12,3}$.

Из курса неорганической химии известно, что все свойства, характерные для кислот, зависят от наличия в растворе катионов водорода H^+ (точнее ионов гидроксония H_3O^+), а свойства, характерные для щелочей, – от гидроксид-ионов OH^- . Растворы, в которых $[H^+] = [OH^-]$, называются нейтральными; если $[H^+] > [OH^-]$, растворы называются кислыми; если $[H^+] < [OH^-]$ – щелочными.

Чистая вода имеет нейтральную реакцию, потому что в ней $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль-ион/л (при 22°C). Концентрации H^+ , с которыми приходится иметь дело на практике, обычно выражаются весьма малыми величинами. Так, желудочный сок, являющийся самой кислой жидкостью организма человека, имеет концентрацию H^+ -ионов около 10^{-1} моль-ион/л, концентрация H^+ -ионов в слюне – около 10^{-2} моль-ион/л и т. д.

Характеризовать кислотность или щелочность растворов числами с отрицательными показателями степени (10^{-5} , 10^{-12}) практически неудобно. Поэтому реакцию водных растворов, показывающую степень их кислотности или щелочности, принято выражать не концентрацией (или активностью) ионов H^+ или OH^- , а водородным показателем pH.

Показатель водородных ионов (pH) впервые был предложен как условное обозначение в 1909 г. датским физикохимиком С. П. Л. Серенсенем (р – первая буква датского слова *potenz* – математическая степень, буква Н – символ водорода); он определяется общей формулой:

$$pH = -\lg a_{H^+},$$

а для разбавленных растворов:

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

Следовательно, *водородным показателем* рН (читается «пэ-аш») называют величину, численно равную отрицательному десятичному логарифму концентрации (или активности) водородных ионов, выраженной в моль/л.

Аналогично концентрацию OH^- ионов $[\text{OH}^-]$ можно выразить через показатель гидроксид-ионов рОН.

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

С помощью рН реакция растворов характеризуется так:

нейтральная среда рН = 7, *кислая* рН < 7, *щелочная* рН > 7.

Чем меньше рН, тем больше концентрация ионов H^+ , т. е. выше кислотность среды; и наоборот, чем больше рН, тем меньше концентрация ионов H^+ , т. е. выше щелочность среды.

Для абсолютно чистой воды при 22°C $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$.

Логарифмируя ионное произведение воды, т. е.

$$\lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = \lg 10^{-14},$$

изменив знаки на обратные, запишем:

$$-\lg[\text{H}^+] - \lg[\text{OH}^-] = -\lg 10^{-14}.$$

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

$$\text{pH} + \text{pOH} = -\lg K_{\text{в}} = -\lg 10^{-14} = 14 \text{ (при 22°C)}.$$

Если $-\lg K_{\text{в}}$ как постоянную величину обозначить через $\text{p}K_{\text{в}}$, то выражение примет вид

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_{\text{в}} = 14.$$

Роль концентрации водородных ионов в биологических процессах

Как известно, каждый ион играет особую роль в различных биологических процессах, однако водородные ионы занимают особое положение среди других. Концентрация водородных ионов является одной из важных констант внутренней среды организмов. Так, рН крови человека равняется 7,36, пепсина желудочного сока – 1,5–2,0; птиалина – 6,7. При отклонении величины рН от оптимальных значений активность ферментов, как показывает опыт, сильно снижается или даже вовсе прекращается, что в конечном итоге приводит организм к гибели. Концентрация водородных ионов имеет большое значение в жизнедеятельности различных микроорганизмов. Так, например, усвоение атмосферного азота клубеньковыми бактериями идет при значении рН почвы, равном 7,2. Использование растениями различных питательных элементов из почвы также в значительной мере зависит от рН среды. Было установлено, что нитратный азот (NO_3^-) усваивается растениями в слабокислой среде при рН 5, а азот в аммиачной форме (NH_4^+) усваивается в нейтральной среде при рН ≈ 7 . Отношение высших растений к рН почвы также различно. Для каждого растения установлена наиболее благоприятная, оптимальная реакция среды. Для картофеля рН 5, для пшеницы рН 6–7, для люцерны рН 7–8. Нейтральной реакцией с небольшими отклонениями в кислую или щелочную сторону обладают черноземы; подзолистые, дерново-подзолистые и болотные почвы имеют, как правило,

кислую реакцию среды; засоленные почвы, наоборот, отличаются щелочной реакцией и т. д.

Многие агрохимические приемы направлены на создание в почве наиболее благоприятной для растений и почвенной микрофлоры реакции среды. Например, путем внесения в кислые почвы извести (CaCO_3) добиваются устранения избыточной кислотности, а внесение в почву гипса (CaSO_4) и железного купороса (FeSO_4) способствует устранению избыточной щелочности почвенного раствора.

Не менее важное значение имеет реакция среды и в области технической биохимии. Например, контроль технологического процесса и качества готовой продукции по величине pH имеет большое значение во многих отраслях пищевой, мясной и молочной промышленности. Не менее важное значение имеет водородный показатель в химической технологии. Вот почему определение концентрации водородных ионов нашло применение во всех областях не только биологии, но и химии, агрохимии, почвоведении, физиологии, бактериологии, медицины и в других областях науки и практики.

Активная и общая кислотность растворов

Любая кислота или щелочь содержит в свободном состоянии определенное количество соответственно ионов H^+ (точнее H_3O^+) или OH^- , при нейтрализации кислоты щелочью ионы H^+ и OH^- связываются в молекулу воды.

При этом все катионы водорода, содержащиеся в растворе, участвуют в процессе нейтрализации.

Таким образом, общее количество катионов водорода, содержащееся в единице объема раствора, носит название *общей, или титруемой, кислотности*. Количество же свободных гидратированных ионов водорода составляет так называемую *активную кислотность раствора*. Та и другая кислотность выражаются обычно в моль/л или г/л. В таблице 12.1 сопоставлены титруемая (общая) и активная кислотности для 1 н. растворов некоторых кислот.

Таблица 12.1 – Активная и общая кислотность некоторых кислот

Кислоты	Степень диссоциации в 1 н. растворе	Общая кислотность, г/л	Активная кислотность, г/л
HCl	0,79	1	0,79
HNO_3	0,82	1	0,82
HCN	0,000036	1	0,000036
CH_3COOH	0,0034	1	0,0034

Из данных этой таблицы видно, что различные кислоты при одинаковой общей кислотности довольно резко отличаются по активной кислотности. Концентрация ионов H^+ (в моль/л), а также pH для одноосновных слабых кислот и оснований могут быть вычислены теоретическим путем.

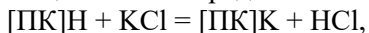
В настоящее время отечественные и зарубежные ученые получили много новых данных о природе почвенной кислотности и путях ее устранения. При агрохимической характеристике почв различают три вида почвенной кислотности:

сти: активную (или актуальную), обменную и гидролитическую. Последние два вида объединяются общим названием «потенциальная кислотность».

Активная кислотность. Под активной кислотностью понимается концентрация (точнее активность) водородных ионов в почвенном растворе или в суспензии. Для определения активной кислотности готовят водную вытяжку, и в этом растворе определяется pH колориметрическим или потенциометрическим методом.

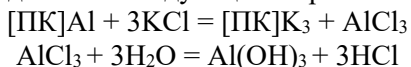
Обменная кислотность. Эта кислотность обнаруживается в результате обмена поглощенных почвенными коллоидами (высокодисперсной частью почвы) ионов водорода или алюминия на катионы солевого раствора, которым обрабатывается почва.

Если привести почву во взаимодействие с раствором нейтральной соли, например с хлоридом калия, произойдет вытеснение ионов водорода в раствор. При этом образуется соляная кислота HCl, а эквивалентное количество калия поглотится почвой. Эту реакцию можно представить в виде следующей схемы:



где [ПК] – почвенный поглощающий комплекс.

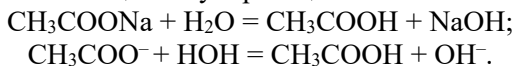
Нетрудно догадаться, что чем больше ионов водорода будет вытеснено из почвенного поглощающего комплекса, тем больше будет обменная кислотность почвы. То же самое произойдет с почвами, содержащими обменный алюминий. Эту реакцию можно представить следующим образом:



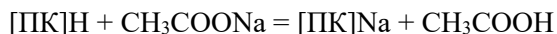
Для определения обменной кислотности почву обычно обрабатывают 1 н. раствором хлорида калия. В центрифугате (или фильтрате) определяют величину pH, т. е. концентрацию водородных ионов и общее количество образовавшейся кислоты, путем титрования ее щелочью в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора.

В почвах, имеющих щелочную реакцию водной суспензии (pH > 7), обменную кислотность искать не следует: ее там нет, но в слабокислых и близких к нейтральным почвам незначительная обменная кислотность иногда обнаруживается.

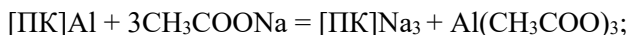
Гидролитическая кислотность. Эта кислотность образуется в результате обработки почв раствором соли сильного основания и слабой кислоты, например ацетата натрия. Такая соль называется гидролитически щелочной, так как в водном растворе она имеет щелочную реакцию:

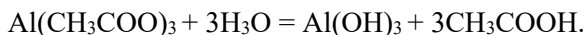


При взаимодействии ацетата натрия с почвой могут происходить различные реакции в зависимости от содержания в ней поглощенных ионов алюминия и водорода. Реакция взаимодействия ацетата натрия с почвой протекает по следующей схеме:



или по другой:





Количество образующейся кислоты соответствует величине гидролитической кислотности почвы.

Гидролитическая кислотность обычно бывает больше, чем обменная. По мнению Л. Н. Прянишникова, нейтральная соль KCl (в случае определения обменной кислотности) вытесняет лишь часть поглощенного водорода (или алюминия), а щелочная соль CH_3COONa вытесняет почти весь поглощенный водород (алюминий), поэтому гидролитическая кислотность бывает больше обменной.

Щелочность почвенного раствора. Если водная суспензия почвы имеет pH больше 7, в ней присутствуют соли щелочных металлов. В зависимости от того, какими солями вызывается щёлочность, различают несколько ее видов: щелочность от присутствия карбонатов щелочных металлов (Na_2CO_3 , K_2CO_3), щелочность от их гидрокарбонатов (NaHCO_3 , KHCO_3) и щелочность от гидрокарбонатов щелочноземельных металлов [$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$]. Общая щелочность вызывается всеми указанными солями. На практике ее определяют обычно путем титрования водной вытяжки или почвенного раствора кислотой в присутствии различных индикаторов.

12.2. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ, ИХ БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Свойство растворов сохранять определенное значение pH называется буферным действием. А растворы, обладающие буферным действием, получили название буферных растворов или буферных смесей. Буферные растворы по своему составу бывают в основном двух типов. Они могут состоять из слабой кислоты и ее гидролитически щелочной соли и слабого основания и гидролитически кислой соли этого основания.

В качестве примеров можно привести следующие буферные смеси:

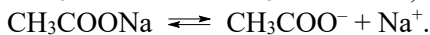
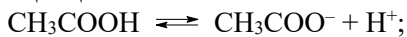
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ – ацетатный буфер;

$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ – бикарбонатный буфер;

$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ – аммиачный буфер;

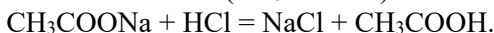
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ – фосфатный буфер.

Последний буфер, как видим, состоит из смеси двух солей, одна из которых однозамещенная, вторая – двухзамещенная соль фосфорной кислоты. При этом первая соль (NaH_2PO_4) играет роль слабой кислоты. Сущность буферного действия смеси слабой кислоты с ее солью можно рассмотреть на примере ацетатного буферного раствора. В этом растворе происходят следующие реакции электролитической диссоциации:



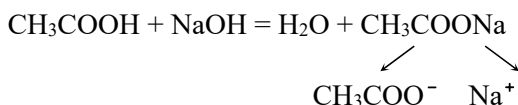
Поскольку степень диссоциации кислоты очень мала, в растворе преобладают ее недиссоциированные молекулы. Ацетат натрия, являясь сильным электролитом, диссоциирует полностью на анионы CH_3COO^- и катионы Na^+ . Таким образом, в ацетатной буферной смеси присутствие в большом количестве анио-

нов CH_3COO^- смещает равновесие при диссоциации уксусной кислоты в сторону образования ее молекул. При этом диссоциация уксусной кислоты может быть настолько подавленной, что кислоту можно считать практически недиссоциированной. В результате этого активная кислотность смеси очень мала. Добавление кислоты или щелочи к ацетатной смеси не вызывает существенного изменения концентрации водородных ионов в растворе. Так, при добавлении соляной кислоты к ацетатному буферу происходит реакция обменного разложения с одним из компонентов смеси (CH_3COONa):



Как видно, сильная кислота в результате этой реакции заменяется эквивалентным количеством слабой кислоты. В соответствии с законом разбавления Оствальда увеличение концентрации уксусной кислоты понижает степень ее диссоциации, в результате чего концентрация ионов водорода в буферном растворе увеличивается очень незначительно.

Также незначительно изменяется pH буферного раствора при добавлении к нему небольшого количества щелочи. При этом щелочь реагирует с уксусной кислотой (реакция нейтрализации), в результате чего гидроксид-ионы связываются с ионами водорода с образованием молекул воды:



В итоге этой реакции добавляемая щелочь заменяется эквивалентным количеством слабоосновной соли, которая влияет на реакцию среды в значительно меньшей степени, чем NaOH. Поскольку в результате этой реакции уксусная кислота расходуется, можно было бы ожидать значительного снижения содержания ионов H^+ . Однако вместо прореагировавших ионов кислоты H^+ и CH_3COO^- за счёт потенциальной кислотности образуются новые ионы H^+ и CH_3COO^- и активная кислотность смеси (pH) почти не изменяется. Как показывает опыт, каждая из буферных смесей характеризуется определенной концентрацией водородных ионов, которую буферная система и стремится сохранять при добавлении к ней кислоты или щелочи. Для буферной смеси, образованной слабой кислотой и ее гидролитически щелочной соли, pH равен

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{дк}} + \lg [\text{соль}] - \lg [\text{кислота}],$$

где $\text{p}K_{\text{дк}}$ – отрицательный логарифм константы диссоциации слабой кислоты.

Величина pH буферного раствора зависит от величины константы диссоциации слабой кислоты или слабого основания, а также от соотношения концентраций компонентов буферных смесей.

Для буферных растворов, состоящих из смеси слабого основания и гидролитически кислой соли, уравнение будет иметь вид

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{досн}} + \lg [\text{соль}] - \lg [\text{основание}],$$

где $\text{p}K_{\text{досн}}$ – отрицательный логарифм константы диссоциации слабого основания.

Таким образом, для приготовления буферных смесей с желаемым значением pH необходимо взять слабые кислоты или основания с соответствующими значениями констант диссоциации, а также подобрать определенные соотношения компонентов.

Поскольку константа электролитической диссоциации K_d при данных условиях постоянна, pH буферного раствора будет зависеть только от соотношения концентраций кислоты (или основания) и соли, взятых для приготовления буферной смеси, и не будет зависеть от абсолютного значения этих концентраций. Поэтому при разбавлении буферных растворов концентрация водородных ионов должна оставаться неизменной.

Способность буферных растворов противодействовать резкому изменению pH при прибавлении к ним кислоты или щелочи является ограниченной. Буферная смесь поддерживает pH постоянным только при условии, что количество прибавляемых к раствору сильной кислоты или щелочи не превышает определенной величины. Превышение этого количества вызывает резкое изменение pH, т. е. буферное действие раствора прекращается.

Предел, в котором проявляется буферное действие, называется буферной емкостью. *Буферную емкость* выражают количеством моль эквивалентов сильной кислоты или основания, которое следует добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить pH на единицу:

$$B = \frac{C}{\text{pH}_1 - \text{pH}_2},$$

где B – буферная емкость; C – количество сильной кислоты или основания, моль-экв; pH_2 – водородный показатель до добавления сильной кислоты или основания; pH_1 – водородный показатель после добавления кислоты или щелочи.

Величина буферной емкости зависит от концентрации компонентов буферной смеси и соотношения между этими концентрациями. Из сущности механизма действия буферных систем следует, что наибольшей буферной емкостью обладают растворы, содержащие большие концентрации входящих в них компонентов, и растворы, составленные из компонентов, взятых в равных количествах.

Таким образом, буферные растворы обладают следующими свойствами:

- 1) концентрация водородных ионов буферных смесей мало зависит от разбавления;
- 2) добавление к буферным смесям небольших количеств (в пределах буферной емкости растворов) кислоты или щелочи мало изменяет pH;
- 3) величина буферной емкости зависит от концентрации компонентов буферной смеси и от соотношения между этими компонентами.

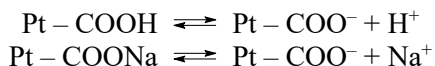
БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ БУФЕРНЫХ СИСТЕМ

Буферность почв и почвенного раствора

Явление буферности имеет чрезвычайно большое биологическое значение, так как обуславливает постоянство pH в различных тканях животного и растительного организма. Буферные системы в живых организмах поддерживают постоянство pH в крови и тканях. Сохранение постоянства реакции внутри организма обеспечивается наличием в нем мощных буферных систем. В организме человека особенно большую роль играют белковый, бикарбонатный и фосфатный буферы. Буферной смесью крови является карбонатная смесь, состоящая из $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$, а также фосфатные смеси, состоящие из $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$. Бикарбонатный буфер присутствует в крови также в довольно большой концентрации. Однако наиболее мощными буферными системами крови являются так называемые гемоглобиновые буферы, которые составляют примерно 75% всей буферной емкости крови.

Большое значение в поддержании постоянного pH внутри живых клеток имеет так называемый белковый буфер. Этот буфер состоит из протеина (Pt) и его соли, образованной сильным основанием Na или K.

Компоненты этого буфера можно представить как слабо диссоциирующую кислоту $\text{Pt} - \text{COOH}$ и ее соль $\text{Pt} - \text{COONa}$:



Эта буферная система будет действовать аналогично буферным смесям, рассмотренным ранее.

Почвы и почвенные растворы аналогично растворам биологического происхождения обладают определенной буферностью. Буферность почв зависит от состава и свойств твердой фазы почвы, а также от состава почвенного раствора. Буферность твердой фазы почвы обуславливается двумя факторами: количеством почвенных коллоидов и составом поглощенных катионов. Чем больше почва содержит органического вещества, тем выше ее буферное действие. Органические вещества почвы преимущественно состоят из слабых кислот (т. е. кислот, имеющих очень малую константу диссоциации), они в значительной степени будут связывать поступающие в почвенный раствор ионы водорода и тем самым оказывать буферное действие против подкисления почвы. Почвенный раствор обладает буферностью в том случае, если в нем присутствуют соли сильных оснований и слабых кислот. К сильным основаниям относятся основания щелочных металлов (натрия, калия), к более слабым – кальция и магния. Из слабых кислот в почвах встречаются гуминовые и фульвокислоты, щавелевая и др. Из сильных кислот в почве встречаются серная и азотная. Эти кислоты попадают в почву с удобрениями или освобождаются при поглощении растениями питательных элементов из физиологически кислых удобрений, например аммония из $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и т. д. Чем выше содержание в почвенном растворе этих солей, тем выше его буферная способность.

Практика сельского хозяйства показывает, что в слабо буферных почвах реакция среды может довольно резко изменяться от внесения физиологически

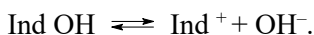
кислых или щелочных удобрений. В почвах, обладающих хорошей буферной способностью, этого не происходит. Путем внесения органических и минеральных коллоидов (например, ила или глин) буферность почвы можно значительно улучшить. В кислых почвах буферность по отношению к кислотам можно повысить путем внесения в почву извести. На почвах с малой буферностью рекомендуется вносить минеральные удобрения в несколько приемов уменьшенными дозами, чтобы предотвратить резкое смещение реакции среды.

Определение pH. Кисотно-основные индикаторы

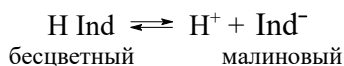
Так как величина pH имеет большое значение, методам ее определения уделяется самое серьезное внимание. Методы определения pH могут быть различными. В настоящее время наиболее широкое распространение получили электрометрический (с помощью pH-метров) и колориметрический методы. Первый метод является наиболее точным, хотя и более сложным. Колориметрические методы более просты, но менее точны, чем электрометрические. Колориметрические методы определения pH основаны на принципе изменения цвета кислотно-основных индикаторов.

Индикаторы, с помощью которых определяют pH среды, представляют собой слабые органические кислоты (или слабые основания), у которых недиссоциированные молекулы и образуемые ими ионы имеют различную окраску. Они носят название кислотно-основных индикаторов.

Индикаторы, обладающие способностью присоединять протоны (акцепторы протонов), называются *основными* и обозначаются через Ind OH, где Ind⁺ – катион индикатора. Такие индикаторы диссоциируют по схеме:



Индикаторы, обладающие способностью отдавать протоны (доноры протонов) называются *кислыми* и обозначаются через H-Ind. Например, для фенолфталеина:



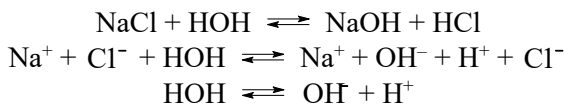
12.3. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролизом солей называют взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита и изменению водородного показателя среды pH.

Гидролизу подвергаются только растворимые в воде соли. При этом соли могут условно подразделяться на четыре типа:

- 1) соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием;
- 2) соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием;
- 3) соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием;
- 4) соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием.

В соответствии с сущностью понятия гидролиза первый тип солей гидролизу не подвергается, так как в водном растворе среда нейтральная pH 7. Например:



Рассмотрим три типа гидролиза солей.

1. Гидролиз солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием (гидролиз по катиону)

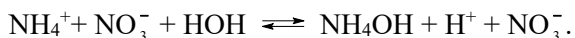
Примерами таких солей являются NH_4Cl , NH_4NO_3 , AlCl_3 .

Рассмотрим гидролиз на примере нитрата аммония. Соль NH_4NO_3 образована слабым основанием NH_4OH и сильной кислотой HNO_3 . Поэтому взаимодействовать с водой, а именно с OH^- , будет катион NH_4^+ соли по следующему уравнению:

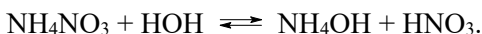


Образующиеся в результате гидролиза ионы H^+ в свободном виде обеспечивают кислую среду ($\text{pH} < 7$).

Это уравнение представляет собой сокращенную форму ионно-молекулярного уравнения гидролиза:

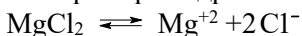


Молекулярное уравнение гидролиза NH_4NO_3 при этом имеет вид:



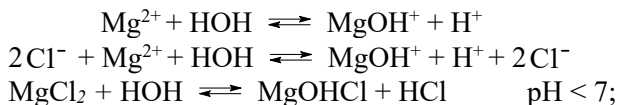
Если катион слабого основания одновалентен, то продуктами реакции будут слабое основание и сильная кислота. В случае если катион основания многовалентен, то гидролиз будет проходить ступенчато, и на первой ступени получится не слабое основание, а малодиссоциирующий ион гидроксометалла.

Рассмотрим этот случай на примере гидролиза соли хлорида магния.

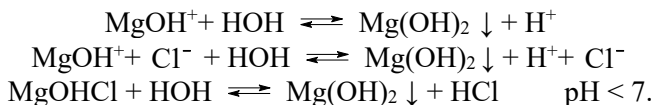


Соль MgCl_2 образована слабым основанием $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и сильной кислотой HCl . Поэтому взаимодействовать с H_2O будет катион Mg^{2+} .

1-я ступень:



2-я ступень:

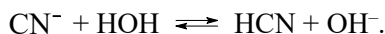


Итак, гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, протекает по катиону, и при этом среда раствора кислая ($\text{pH} < 7$). В случае многозарядного катиона гидролиз идет ступенчато с образованием на первой ступени гидроксо (основной) соли и сильной кислоты.

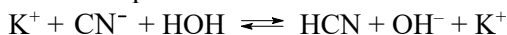
2. Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием (гидролиз по аниону)

Примерами солей этого типа являются: Na_2CO_3 , K_2S , Na_3PO_4 , CH_3COOK , BaS , KCN и др.

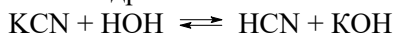
Рассмотрим пример гидролиза одной из таких солей KCN , протекающего в одну ступень. Эта соль образована сильным основанием KOH и слабой одноосновной циановодородной кислотой HCN . Поэтому взаимодействовать с водой, а именно с H^+ , будет анион кислотного остатка соли.



Образующиеся в результате гидролиза ионы OH^- в свободном виде обеспечивают щелочную среду с $\text{pH} > 7$. Запишем полное ионно-молекулярное уравнение, добавив слева и справа ион K^+ :



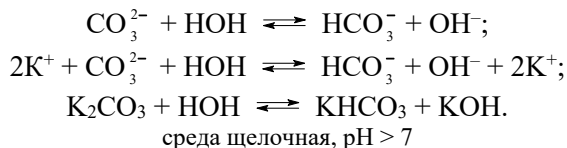
Молекулярное уравнение гидролиза:



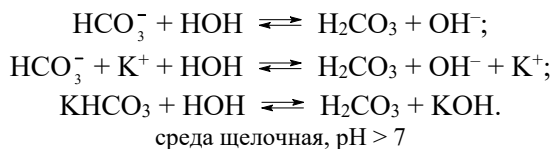
Если соль содержит анион многовалентный (CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} и т. д.), то гидролиз будет протекать ступенчато, причем в большей степени по первой ступени.

Рассмотрим этот случай на примере K_2CO_3 .

1-я ступень:



2-я ступень:



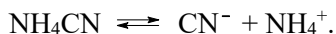
Следовательно, гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, протекает по аниону.

Если заряд аниона больше 1, гидролиз происходит ступенчато. При этом получаются кислая соль и сильное основание, обеспечивающее щелочную среду ($\text{pH} > 7$).

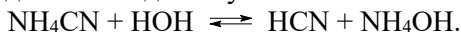
3. Гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой (гидролиз по катиону и аниону)

Примерами солей этого типа являются NH_4CN , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$, Al_2S_3 , $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ и др.

Гидролиз в данном случае идет и по катиону, и по аниону одновременно. Например, соль диссоциирует:



Эта соль образована и слабой кислотой HCN, и слабым основанием NH_4OH . Поэтому с водой взаимодействуют и катионы NH_4^+ , и анионы CN^- .



В этом случае мы не можем по ионному уравнению сразу определить, какая будет среда, как это делалось ранее при рассмотрении гидролиза по катиону или по аниону. Но можно определить pH раствора с помощью индикаторов или pH-метров. Возможно также решить вопрос о pH среды, сравнив степени диссоциации (константы диссоциации) продуктов гидролиза. Степень диссоциации NH_4OH равна 1,3%, а HCN – 0,007%. Отсюда следует, что среда будет слабощелочной, так как NH_4OH диссоциирует в большей степени, обеспечивая несколько больше свободных ионов OH^- . Соли, образованные слабым многокислотным нерастворимым основанием и слабой многоосновной летучей кислотой (Al_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$, Fe_2S_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_3$) гидролизуются полностью, т. е. степень гидролиза их равна 100%, и процесс гидролиза идет до конца необратимо сразу в одну ступень с образованием соответствующих основания и кислоты:



В таблице растворимости против таких солей стоит прочерк, эти соли в водном растворе не могут существовать.

Степень гидролиза α_r – это отношение концентрации гидролизованной части соли (c_r) к общей концентрации ее в растворе ($c_{\text{общ}}$):

$$\alpha_r(\%) = \frac{c_r}{c_{\text{общ}}} \cdot 100\%.$$

К любому обратимому процессу приложим закон действующих масс. Можно характеризовать процесс гидролиза константой химического равновесия, которая в этом случае носит название константы гидролиза K_r .

В случае гидролиза по аниону (соль образована сильным основанием и слабой кислотой) константа гидролиза K_r равна

$$K_r = K_{\text{в}} / K_{\text{к}},$$

где $K_{\text{в}}$ – ионное произведение воды; $K_{\text{к}}$ – константа диссоциации слабой кислоты.

В случае гидролиза соли по катиону (соль образована слабым основанием и сильной кислотой) константа гидролиза K_r равна

$$K_r = K_{\text{в}} / K_{\text{осн}},$$

где $K_{\text{осн}}$ – константа диссоциации слабого основания.

В случае гидролиза по катиону и аниону одновременно (соль образована слабой кислотой и слабым основанием) константа гидролиза равна:

$$K_r = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{к}} \cdot K_{\text{осн}}}.$$

Степени гидролиза α_r можно рассчитать по нижеприведенным формулам в соответствии с предыдущими формулами:

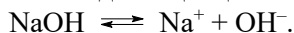
$$c\alpha_{\text{г}}^2 = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{к}}}; \quad c\alpha_{\text{г}}^2 = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{осн}}}; \quad c\alpha_{\text{г}}^2 = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{к}} \cdot K_{\text{осн}}},$$

где c – молярная концентрация соли в ее водном растворе. Чем слабее кислота и основание, образующие соль, тем больше степень ее гидролиза.

12.4. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ВЫПОЛНЕНИЮ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ СРЕДЫ РАСТВОРОВ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ»

Пример 1. Чему равен pH и концентрация ионов OH^- в 0,001 М растворе гидроксида натрия.

Решение. Напишем уравнение диссоциации гидроксида натрия:



Гидроксид натрия – сильный электролит, $\alpha_{\text{д}} \approx 1$.

Находим концентрацию ионов OH^- по формуле

$$[\text{OH}^-] = c \cdot \alpha_{\text{д}} = 0,001 \text{ моль/л} \cdot 1 = 0,001 \text{ моль/л} = 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем концентрацию ионов H^+ по формуле

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{в}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль/л}.$$

Находим pH раствора:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg [\text{H}^+]; \\ \text{pH} &= -\lg [10^{-11}] = 11. \end{aligned}$$

Пример 2. Определите концентрацию ионов водорода в растворе, pH которого равен 4,60.

Решение. Согласно условию задачи:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 4,60.$$

Следовательно, концентрация ионов водорода равна

$$[\text{H}^+] = 10^{-4,6} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Пример 3. Чему равна концентрация гидроксид-ионов в растворе, pH которого равен 10,80?

Решение. Из соотношения $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ находим:

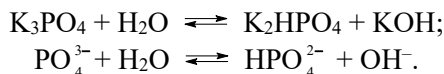
$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 10,80 = 3,20.$$

Отсюда концентрация гидроксид-ионов равна:

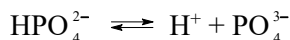
$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\lg [\text{OH}^-] = 3,20; \\ [\text{OH}^-] &= 10^{-3,2} = 6,31 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

Пример 4. Определите pH 0,1 М раствора ортофосфата калия.

Решение. Будем считать, что гидролиз K_3PO_4 практически протекает только по первой ступени:



Константа гидролиза по этой ступени определяется константой диссоциации образовавшейся слабой кислоты HPO_4^{2-} (обозначается далее $K_{\text{дк}}$):



$$K_{\text{дк}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 1,3 \cdot 10^{-12};$$

$$K_r = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{дк}}} = \frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-12}} = 7,7 \cdot 10^{-3}.$$

Находим степень гидролиза:

$$\alpha_r = \sqrt{\frac{K_r}{c}} = \sqrt{\frac{7,7 \cdot 10^{-3}}{0,1}} = 2,8 \cdot 10^{-2}.$$

Концентрация образовавшихся гидроксид-ионов равна:

$$[\text{OH}^-] = \alpha_r \cdot c;$$

$$[\text{OH}^-] = 2,8 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Отсюда

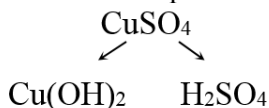
$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg [2,8 \cdot 10^{-3}] = 2,55.$$

Окончательно получаем

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,45.$$

Пример 5. Напишите молекулярные и ионные уравнения гидролиза сульфата меди (II). Определите среду раствора.

Решение. Определяем, какими электролитами образована данная соль:



слабое основание сильная кислота

Сульфат меди (II) образован слабым основанием Cu(OH)_2 и сильной кислотой H_2SO_4 , поэтому гидролиз идёт по катиону.

Составляем уравнение диссоциации соли:

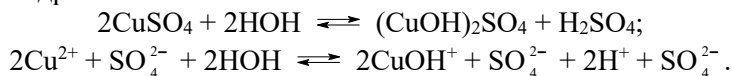


Составляем сокращённое уравнение гидролиза по катиону слабого электролита и определяем среду раствора:

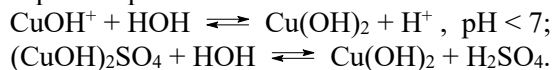


Кислая среда раствора создаётся свободными катионами водорода H^+ .

Составляем молекулярное и полное ионно-молекулярное уравнения гидролиза CuSO_4 по первой ступени. При гидролизе по катиону промежуточным продуктом гидролиза является основная соль:

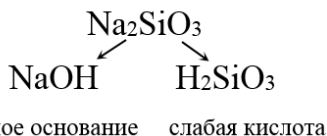


При обычных условиях (без нагревания и разбавления) гидролиз идёт по первой ступени (с одной молекулой воды на один ион соли). При нагревании или разбавлении идёт последующая ступень гидролиза до образования слабого электролита, из которого образована соль:



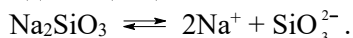
Пример 6. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза силиката натрия.

Решение. Определяем, какими электролитами образована данная соль:



Силикат натрия образован сильным основанием NaOH и слабой кислотой H₂SiO₃, поэтому гидролиз идёт по аниону.

Составляем уравнение диссоциации соли:

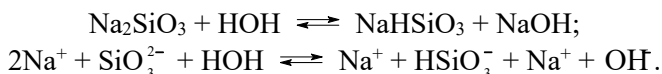


Составляем сокращённое ионно-молекулярное уравнение гидролиза по аниону слабого электролита и определяем среду раствора:

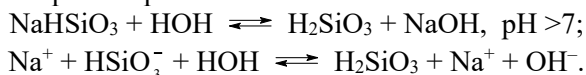


Щелочная среда раствора создаётся свободными гидроксид-ионами OH⁻.

Составляем молекулярное и полное ионные уравнения гидролиза Na₂SiO₃ по первой ступени. При гидролизе по аниону промежуточным продуктом гидролиза является кислая соль:

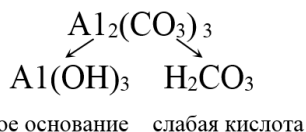


При обычных условиях (без нагревания и разбавления) гидролиз идёт по первой ступени (с одной молекулой воды на один ион соли). При нагревании или разбавлении идёт последующая ступень гидролиза до образования слабого электролита, из которого образована соль:



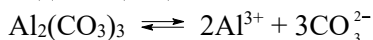
Пример 7. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза карбоната алюминия. Определите среду раствора.

Решение. Определяем, какими электролитами образована данная соль:

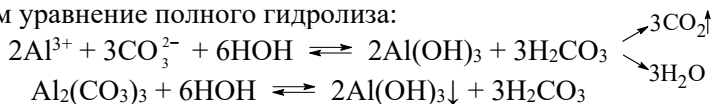


Карбонат алюминия образован слабым многокислотным нерастворимым основанием Al(OH)₃ и слабой многоосновной летучей кислотой H₂CO₃, поэтому необратимо идёт полный гидролиз по катиону и аниону с образованием соответствующих основания и кислоты.

Составляем уравнение диссоциации соли:



Составляем уравнение полного гидролиза:



В таблице растворимости против таких солей стоит прочерк, эти соли в водном растворе не могут существовать.

12.5. УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ СРЕДЫ РАСТВОРОВ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ»

1. Что называется ионным произведением воды и от чего оно зависит?
2. Вычислите концентрацию ионов водорода в растворе, в котором концентрация гидроксид-иона равна 10^{-9} моль/л.
3. Вычислите концентрацию ионов водорода в 0,01 н. растворе NaOH.
4. Вычислите концентрацию гидроксид-ионов в 0,001 н. растворе HNO_3 .
5. От чего зависит реакция среды раствора?
6. Рассчитайте pH раствора гидроксида бария концентрацией 0,005 моль/л (можно принять диссоциацию основания полной).
7. Чему равен pH раствора гидроксида калия концентрацией: а) 0,1 моль/л; б) 0,001 моль/л.
8. Вычислите pH 3,12%-ного раствора соляной кислоты, плотность которого равна 1,015 г/см³.
9. Вычислите pH и pOH децимолярного раствора азотной кислоты.
10. pH раствора равен 12. Вычислите концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов.
11. Чему равен pH и pOH 0,01 М раствора NH_4OH , если $\alpha_d = 0,01$?
12. Ацетатный буферный раствор содержит 1 моль/л кислоты и 0,5 моль соли. $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Вычислите pH буферного раствора.
13. Аммиачный буферный раствор содержит 0,1 моль/л гидроксида аммония ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$) и 0,01 моль соли. Определите pH буферной смеси.
14. Объясните, почему pH буферного раствора при добавлении небольших количеств кислоты или щелочи практически не меняется?
15. Вычислите pH смеси растворов: а) 0,1 М NH_4OH и 1 М NH_4Cl ; б) 0,1 М NH_4OH и 2 М NH_4Cl .
16. Объясните, почему растворы солей могут иметь: а) кислую; б) щелочную; в) нейтральную реакцию. Приведите примеры.
17. Напишите ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей: а) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Укажите реакцию раствора.
18. Напишите уравнения реакций гидролиза и укажите реакцию раствора следующих солей: а) сульфата меди; б) карбоната калия.
19. Укажите, какие из приведенных ниже солей гидролизуются: KNO_3 , CuCl_2 , KBr , K_2S , Na_2SO_4 . Для солей, подвергающихся гидролизу, составьте ионные и молекулярные уравнения реакций гидролиза.
20. Напишите ионные и молекулярные уравнения следующих реакций (с учетом гидролиза):
а) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$; б) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}$.
21. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций гидролиза и укажите реакцию растворов солей: а) сульфата цинка; б) сульфида рубидия.
22. Закончите уравнения следующих реакций (с учетом гидролиза):
а) $\text{AlCl}_3 + \text{Na}_2\text{S}$; б) $\text{FeCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

23. Как изменится рН среды после растворения в воде: а) ацетата натрия; б) хлорида аммония; в) хлорида натрия? Ответ подтвердите с помощью уравнений.

24. Как сместится равновесие реакции гидролиза соли $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ при добавлении NH_4OH к раствору?

25. Как повлияет на равновесие реакции гидролиза соли FeCl_3 добавление раствора HCl ?

12.6. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ СРЕДЫ РАСТВОРОВ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ»

О п ы т 1. Определение рН среды в водных растворах

Выполнение работы. В семь пробирок до 1/3 их объема налейте нейтральный раствор лакмуса. Одну пробирку оставьте в качестве контрольной, а в остальные добавьте по одному микрошпателью кристаллов следующих солей: в первую – ацетата натрия; во вторую – хлорида алюминия; в третью – карбоната натрия; в четвертую – карбоната аммония; в пятую – хлорида калия; в шестую – ацетата аммония.

Растворы размешайте (стеклянные палочки не переносите из одного раствора в другой).

По изменению окраски лакмуса сделайте вывод о реакции среды в растворе каждой соли.

Запись данных опыта. Полученные результаты сведите в таблицу:

№ пробирки	Формула соли	Окраска лакмуса	Реакция среды	рН раствора (рН <7, рН >7, рН7)

Какие из исследованных солей подвергаются гидролизу? Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций их гидролиза и укажите вид гидролиза каждой соли (простой или ступенчатый). В случае ступенчатого гидролиза напишите уравнение реакции только для первой ступени, так как практически в достаточно концентрированных растворах последующие ступени протекают очень слабо. Сделайте общие выводы о реакции среды в растворах солей, образованных:

- а) сильным основанием и слабой кислотой;
- б) слабым основанием и сильной кислотой;
- в) слабым основанием и слабой кислотой;
- г) сильным основанием и сильной кислотой.

О п ы т 2. Образование основных и кислых солей при гидролизе

Выполнение работы.

а) Гидролиз ацетата алюминия.

В пробирку внесите 7–8 капель раствора хлорида алюминия и такой же объем раствора ацетата натрия. Укрепите пробирку в штативе и опустите в водяную баню, нагретую до кипения. Отметьте образование осадка основной соли алюминия $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})$.

Запись данных опыта. Напишите молекулярное уравнение реакции образования ацетата алюминия и ионное уравнение его гидролиза. Продуктом какой

ступени гидролиза является образовавшийся осадок основной соли? При гидролизе каких солей могут образоваться основные соли?

б) Гидролиз сульфита натрия.

Налейте в пробирку до 1/3 ее объема воды, внесите туда 1–2 микрошпателя кристаллов сульфита натрия и размешайте стеклянной палочкой. Две капли полученного раствора нанесите на индикаторную бумагу и определите pH.

На присутствие каких ионов в растворе указывает найденное значение pH? В результате какого процесса эти ионы появились?

По отсутствию запаха сернистого газа убедитесь в том, что сульфит натрия подвергается неполному гидролизу. Какая соль является продуктом гидролиза по первой ступени?

Запись данных опыта. Напишите молекулярное и ионное уравнения реакции гидролиза сульфита натрия. При гидролизе каких солей образуются кислые соли?

О п ы т 3. Полный гидролиз

Выполнение работы. В две пробирки внесите по 6–8 капель раствора хлорида алюминия. В одну пробирку добавьте такой же объем раствора сульфида аммония, в другую – раствора карбоната натрия. Отметьте выделение сероводорода в первой пробирке (по запаху) и пузырьков диоксида углерода во второй. В обоих случаях в осадок выпадает гидроксид алюминия.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций, которые привели к образованию гидроксида алюминия. Почему не получилось сульфида и карбоната алюминия?

О п ы т 4. Влияние силы кислоты и основания, образующих соль, на степень ее гидролиза

Выполнение работы. В две пробирки до 2/3 их объема налейте дистиллированную воду. В одну пробирку внесите один микрошпатель кристаллов сульфита натрия, в другую – столько же кристаллов карбоната натрия. В каждую пробирку добавьте по одной капле фенолфталеина.

Запись данных опыта. Напишите ионные уравнения гидролиза сульфита натрия и карбоната натрия (по первой ступени). В растворе какой соли окраска фенолфталеина более интенсивна? В каком растворе концентрация ионов OH^- более высокая? Степень гидролиза какой соли больше? Почему?

Степень гидролиза какой соли при одинаковых концентрациях и температуре должна быть больше: AlCl_3 или MgCl_2 ? В растворе какой соли концентрация ионов H^+ выше? Проверьте свой ответ опытом, определив ориентировочно при помощи индикаторной бумаги pH растворов этих солей.

Сделайте общий вывод о влиянии силы кислоты и основания, образующих соль, на степень ее гидролиза.

О п ы т 5. Влияние температуры на степень гидролиза соли

Выполнение работы. В пробирку внесите 5–6 мл раствора ацетата натрия CH_3COONa и 1–2 капли индикатора (фенолфталеина). Содержимое пробирки разделите на 2 части, одну из них оставьте для сравнения, другую – нагрейте до кипения.

Сравните окраску индикатора в обеих пробирках. Дайте пробирке остыть и снова сравните окраску индикатора в обеих пробирках. Опишите и поясните свои наблюдения.

Запись данных опыта. Составьте уравнение реакции гидролиза соли, назвав предварительно гидролизующийся ион. Сделайте вывод о среде раствора и о влиянии температуры на гидролитическое равновесие.

О п ы т 6. Смещение равновесия реакции гидролиза нитрата свинца при разбавлении раствора

Выполнение работы. Убедитесь в том, что концентрированный раствор нитрата свинца прозрачен.

В коническую колбу налейте 50 мл дистиллированной воды и добавьте 1–2 капли концентрированного раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Наблюдайте образование осадка.

Запись данных опыта.

1. Назовите гидролизующийся ион, составьте уравнение реакции гидролиза и объясните, почему концентрированный раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ прозрачен.

2. Объясните, почему при разбавлении в колбе появился осадок. Составьте уравнение реакции образования осадка. Имеет ли отношение эта реакция к процессу гидролиза рассматриваемой соли?

3. Сделайте вывод о влиянии разбавления растворов гидролизующихся солей на гидролитическое равновесие.

О п ы т 7. Влияние разбавления раствора на степень гидролиза хлорида сурьмы

Выполнение работы. В пробирку внесите 2–3 капли раствора хлорида сурьмы (III) и постепенно по каплям прибавляйте воду до выпадения белого осадка хлорида дигидроксосурьмы $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$. Этот осадок образуется на второй ступени гидролиза.

Запись данных опыта. Напишите ионные уравнения первой и второй ступеней гидролиза хлорида сурьмы (III) и общее уравнение ее гидролиза до образования $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$. Напишите формулу для вычисления константы гидролиза хлорида сурьмы (III) для первой ступени. Покажите при помощи этой константы, как влияет разбавление на степень гидролиза этой соли. Добавлением какого реактива можно уменьшить степень гидролиза хлорида сурьмы? Проверьте свое заключение опытом. Сделайте общий вывод о влиянии разведения на степень гидролиза солей. Степень гидролиза каких солей не меняется при разбавлении раствора?

Глава XIII

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ, ИХ ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

13.1. ПОНЯТИЕ О ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

В природе и народном хозяйстве широко распространены дисперсные системы. Это такие смеси веществ, в которых одно вещество равномерно распределено в виде частичек различной величины внутри другого вещества. Дисперсные системы чрезвычайно разнообразны. К ним относятся естественные продукты: молоко, крахмал, кровь, белки, каучук, туман; природные воды; искусственно получаемые вещества: лаки, краски, светочувствительные, строительные материалы и т. д. В дисперсных системах различают *дисперсную фазу* – совокупность частиц мелко раздробленного вещества и *дисперсионную среду* – однородное вещество, в котором распределена дисперсная фаза. Например, туман – жидкость дисперсная фаза, воздух – дисперсионная среда.

Дисперсные системы классифицируют:

1) по степени дисперсности (величина частиц дисперсной фазы):

а) *грубодисперсные (взвеси)* с размером частиц дисперсной фазы 10^{-3} – 10^{-5} см. Это гетерогенные неустойчивые системы, частицы видны невооружённым глазом или в оптический микроскоп;

б) *коллоидно-дисперсные* (коллоидные системы) с размером частиц дисперсной фазы 10^{-5} – 10^{-7} см. Это *ультрамикрогетерогенные* неустойчивые системы, их частицы не видны в обычный микроскоп, а только в ультрамикроскоп;

в) *молекулярно- и ионно-дисперсные* (истинные растворы) с размером частиц $< 10^{-8}$ см. Это гомогенные устойчивые системы, частицы которых не обнаруживаются ультрамикроскопом и проходят через поры всех фильтров;

2) по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды различают следующие системы (см. табл. 13.1);

3) по характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды:

а) *лиофильные* (частицы дисперсной фазы обладают значительным сродством к дисперсионной среде). Если растворитель (дисперсионная среда) – вода, то говорят о *гидрофильных коллоидах*. Примеры: желатин + вода, натуральный каучук + бензин, плексиглаз + хлороформ и др.;

б) *лиофобные* (частицы дисперсной фазы которых обладают незначительным сродством к дисперсионной среде). Если дисперсионная среда – вода, то говорят о *гидрофобных коллоидах*. Примеры: золи Ag, AgI, Fe(OH)₃, BaSO₄, Al₂S₃, серы и др.

13.2. СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

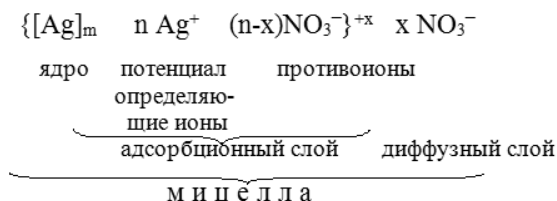
Коллоидные системы – ультрамикрогетерогенные дисперсные системы. Раздробленное вещество в гетерогенных дисперсных системах называют дисперсной фазой, а растворитель, в котором распределена дисперсная фаза, – *дис-*

персионной средой. Роль дисперсионной среды играет чаще всего компонент, взятый в избытке. Коллоидные системы принято называть *золями*.

Таблица 13.1 – Дисперсные системы

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Примеры дисперсных систем
Твёрдая	Газообразная	Табачный дым, цементная пыль
	Жидкая	Холодное молоко, коллоиды металлов
	Твёрдая	Металлические сплавы, искусственные драгоценные камни, цветные стёкла
Жидкая	Газообразная	Аэрозоли: туман, облака, газ в критическом состоянии, распылённые органические вещества
	Жидкая	Эмульсии: горячее молоко, маргарин, сливочное масло, некоторые кремы, мази, эмульсии масла в воде, воды в нефти
	Твёрдая	Природные минералы с жидкими включениями: жемчуг, опал и др.
Газообразная	Газообразная	Не относятся к дисперсным системам, так как являются гомогенными
	Жидкая	Различные пены: пивная, противопожарная и т. д.
	Твёрдая	Твёрдые пены: пенопласт, пемза, активированный уголь; ряд ионообменных смол, мелкопористая резина

Коллоиды занимают промежуточное положение между молекулярными растворами и грубодисперсными системами. Размер коллоидных частиц составляет 10^{-5} – 10^{-7} см. Элементарные частицы гидрофобных коллоидных систем называются *мицеллами*, а среда – межмицеллярной жидкостью. Мицелла состоит из трех основных частей: ядра, адсорбционного и диффузного слоев. Например, структурная формула мицеллы золя серебра при стабилизаторе AgNO_3 имеет следующий вид:



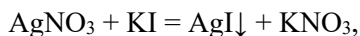
Гранула в данном случае заряжена положительно, мицелла же нейтральна. Ядро $[\text{Ag}]_m$ нерастворимо в дисперсионной среде. Поверхность ядра адсорбционно активна и адсорбирует ионы электролита-стабилизатора, находящегося в дисперсионной среде. Вещества, взаимодействующие с коллоидно-дисперсной фазой и повышающие устойчивость коллоидных систем, называются *стабилизаторами*. Экспериментально было доказано, что преимущественно адсорбируются ионы, одинаковые с теми, которые входят в состав ядра и содержатся в дисперсионной среде в избытке (*правило Пескова – Фаянса*).

Ионы $n\text{Ag}^+$, адсорбирующиеся непосредственно на поверхности ядра мицеллы золя Ag , носят название *потенциалопределяющих*, так как они определяют знак и величину потенциала поверхности. К заряженной поверхности из раствора в эквивалентном количестве притягиваются ионы противоположного знака (противоионы NO_3^-). Так образуется двойной ионный слой. Согласно современной теории, двойной слой состоит из *адсорбционной* и *диффузной* частей.

Адсорбционный слой противоионов $(n-x) \text{ NO}_3^-$ находится на расстоянии молекулярного радиуса от заряженной поверхности. Противоионы адсорбционного слоя испытывают помимо электрических еще и силы адсорбционного притяжения к поверхности ядра. Прочный комплекс «ядро + адсорбционный слой» называется *гранулой*. В формуле мицеллы гранула взята в фигурные скобки. Гранула имеет заряд, хотя мицелла в целом нейтральна.

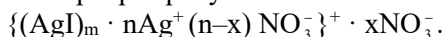
Часть противоионов вследствие теплового движения уходит от поверхности ядра на столь далекие расстояния, что притяжение их осуществляется только за счет электростатических сил, действие же адсорбционных сил незначительно. Эти противоионы менее прочно связаны с поверхностью ядра и составляют *диффузный слой* (свободные противоионы NO_3^-). Одноименный заряд частиц или гранул коллоидной системы стабилизирует её. Плотный адсорбционный слой при смещении одной из фаз относительно другой остается связанным с поверхностью ядра и поэтому называется неподвижным. Заряд гранулы золя одного и того же вещества может быть различным в зависимости от условий получения коллоида.

Так, при получении золя иодида серебра методом конденсации, основанном на реакции

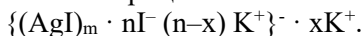


ядро мицеллы будет состоять из нейтральных молекул иодида серебра, а адсорбционный слой и заряд гранулы будут разными в зависимости от относительной концентрации исходных веществ.

При избытке нитрата серебра гранула имеет положительный заряд:



При избытке иодида калия – отрицательный:



При равных концентрациях исходных веществ гранула может быть нейтральной:

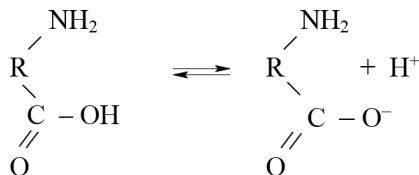


Разность потенциалов между твердой поверхностью коллоидной частицы вместе с плотным адсорбционным слоем ионов (т. е. гранулы), с одной стороны, и диффузным слоем – с другой, носит название *электрокинетического или дзета-потенциала*. Обозначается греческой буквой ζ (дзета). Чем выше этот потенциал, тем более устойчива гидрофобная коллоидная система.

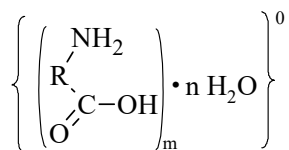
Гидрофильные дисперсные системы – это нетипичные коллоиды. Гидрофильные коллоиды образуют высокомолекулярные или полимерные соединения, к которым принадлежит большинство веществ биологического происхождения, в том числе белки, крахмал, каучук, гуминовые кислоты и т. д.

У лиофильных коллоидов форма частиц обычно палочкообразная или нитевидная. Они сильно гидратированы. В мицелле лиофильного коллоида нельзя выделить ядро, однако гранулы имеют заряд, который значительно влияет на устойчивость этих золей.

Например, строение мицеллы белка можно представить исходя из того, что белки, состоящие из аминокислот, являются слабыми электролитами, способными диссоциировать:

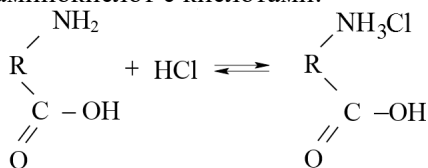


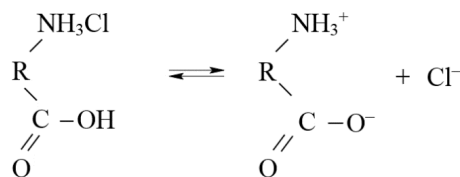
В нейтральной среде мицелла состоит из нейтральных молекул и небольшого числа сильно гидратированных отрицательно заряженных анионов аминокислот:



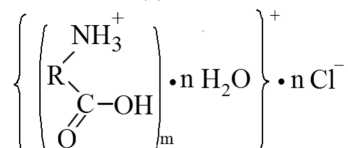
Главная причина устойчивости таких золей – сильная гидратация молекул аминокислот.

В кислой среде гранула имеет положительный заряд, так как протекает реакция взаимодействия аминокислот с кислотами:

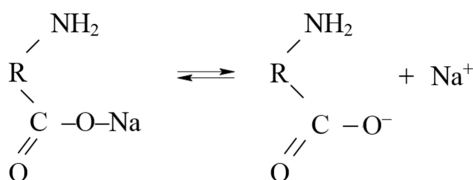
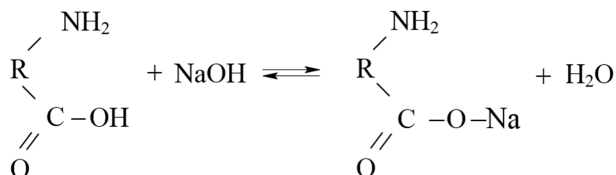




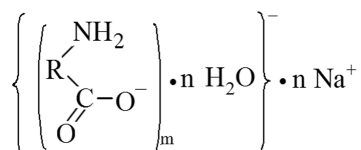
В кислой среде мицелла имеет вид



В щелочной среде гранула заряжается отрицательно, вследствие протекания реакции



В щелочной среде мицелла имеет вид



Кроме гидратации, в кислой и щелочной среде на устойчивость лиофильных зольей влияет заряд гранулы.

13.3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДОВ

Синтез коллоидных систем может быть осуществлен двумя методами: *конденсационными* и *дисперсионными*. При этом основными условиями существования коллоидных систем независимо от метода получения являются:

- 1) нерастворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде;
- 2) наличие в системе веществ-стабилизаторов, способствующих замедлению и остановке роста коллоидных частиц.

Стабилизаторами могут служить электролиты, поверхностно-активные вещества и высокомолекулярные соединения.

С молекулярно-кинетической точки зрения образование коллоидных систем в результате конденсации подобно процессу кристаллизации. Процесс кристаллизации включает две стадии: образование зародышей кристаллизации и рост кристаллов. При этом для образования коллоидных систем необходимо, чтобы скорость образования зародышей v_1 значительно превосходила скорость их роста v_2 ($v_1 \gg v_2$). Это обеспечивает коллоидную степень дисперсности ядер мицелл соответствующих коллоидов.

Конденсационный синтез коллоидных систем включает получение золей непосредственной конденсацией паров, заменой хорошего растворителя на плохой и путем различных химических реакций, приводящих к образованию нерастворимых веществ. Образование золей данным способом хорошо происходит при наличии большого количества зародышей и невысокой скорости их роста.

Метод диспергирования основан на измельчении веществ до коллоидной степени дисперсности. В зависимости от способа дробления существует несколько методов диспергирования: механический (на дробилках, жерновах, мельницах), электрический, ультразвуковой, химический.

Химическое диспергирование, или **пептизация**, – это переход в коллоидное состояние осадков, образующихся вследствие агрегативной неустойчивости золей. Процесс пептизации заключается в восстановлении ионно-сольватных оболочек вокруг коллоидных частиц, что приводит к уменьшению сил притяжения между ними и усилению отталкивания. Ставшие более устойчивыми мицеллы отдаляются друг от друга и равномерно распределяются в дисперсионной среде, вновь образуя коллоидную систему. Пептизация может быть осуществлена также вымыванием из осадка ионов, способствующих его образованию, и введением в него пептизатора-стабилизатора коллоидных частиц. Пептизировать можно только свежеприготовленные осадки, состоящие из малых кристаллов, не успевших перекристаллизоваться в крупные в результате старения. При пептизации степень дисперсности вещества в противоположность механическому и электрическому диспергированию практически не изменяется.

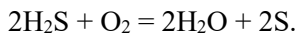
В некоторых случаях коллоидные системы могут образовываться путем самопроизвольного диспергирования дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Самопроизвольное диспергирование происходит без внешнего воздействия в результате одного лишь теплового движения. Условием самопроизвольного диспергирования, согласно П. А. Ребиндеру, является малая величина межфазного поверхностного натяжения $\sigma_m \leq 10^{-4}$ н/м. В результате самопроизвольного диспергирования образуются лиофильные термодинамически устойчивые системы, обладающие значительным сродством к растворителю. Примером лиофильных систем могут служить самопроизвольно образующиеся критические эмульсии, суспензии гидрофильных глин, полукolloиды типа мыл и др.

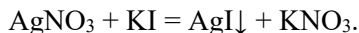
Конденсационные методы основаны на образовании из молекул нерастворяемого в данной среде вещества при их агрегации новой фазы коллоидной

степени дисперсности. Примерами химического метода конденсации служат различные реакции.

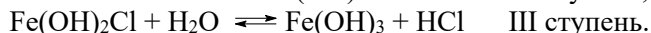
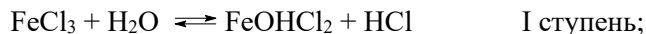
1. Окисления-восстановления:



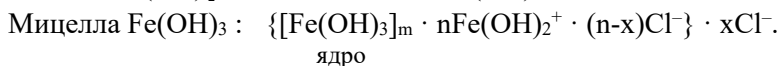
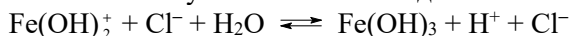
2. Обмена:



3. Гидролиза:



III ступень в ионном виде:



Полученный золь Fe(OH)_3 имеет цвет крепкого чая.

Примером *физической конденсации* является получение золя серебра конденсацией его паров, образующихся под действием электрической дуги при пропускании электрического тока через погруженные в воду серебряные проволочки.

Очистка коллоидных систем

Коллоидные системы содержат посторонние примеси, например побочные продукты реакции. Очистка золь основана на применении полупроницаемых перегородок (целлофан, пергамент, бычий пузырь и др.), через которые свободно проходят ионы и молекулы низкомолекулярных веществ и не проходят мицеллы коллоидных систем. Такой способ очистки коллоидных растворов называется *диализом*. Если примеси являются электролитами, то проводят *электродиализ*.

13.4. УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДОВ. КОАГУЛЯЦИЯ

Под устойчивостью дисперсных систем понимают способность дисперсной фазы сохранять исходную степень дисперсности частиц, а также равномерное их распределение в дисперсионной среде. Различают седиментационную (кинетическую) и агрегативную устойчивость. *Седиментационной устойчивостью* называют устойчивость к оседанию частиц под действием силы тяжести. *Агрегативной устойчивостью* называется способность отдельных первичных частиц системы сохранять степень дисперсности, т. е. не слипаться и не образовывать агрегатов под влиянием различных воздействий.

Коллоидные системы седиментационно устойчивы, но агрегативно неустойчивы.

Коагуляция является проявлением агрегативной неустойчивости коллоидных систем. Процесс коагуляции – это объединение коллоидных частиц в более крупные агрегаты, сопровождающееся выделением дисперсной фазы из дисперсионной среды. Процесс коагуляции протекает в две стадии:

1-я – *скрытая коагуляция*, когда визуально нельзя заметить каких-либо изменений в системе, хотя непрерывный процесс агрегирования частиц происходит;

2-я – *явная коагуляция*, при которой происходят уже видимые изменения системы, например усиление опалесценции, изменение окраски, помутнение, выпадение осадка.

Коагуляция наступает при нарушении агрегативной устойчивости мицелл, поэтому главными задачами снижения устойчивости коллоидных систем являются уменьшение заряда гранулы и разрушение гидратной (сольватной) оболочки.

Коагуляцию гидрофобных коллоидов можно вызвать:

1) добавлением электролитов-коагуляторов, при этом величина дзета-потенциала уменьшается до нуля;

2) повышением температуры, что приводит к уменьшению адсорбции ионов ядром мицеллы;

3) прибавлением золя с противоположно заряженной гранулой, что приводит к взаимной коагуляции (используется при очистке воды).

Коагуляцию гидрофильных коллоидов осуществляют:

1) добавлением большого количества электролита (высаливание);

2) добавлением дегидратирующего вещества (спирта), которое разрушает гидратную оболочку;

3) нагреванием некоторых гидрофильных зольей, способных при этом коагулировать.

Результаты многочисленных исследований по изучению коагуляции электролитами могут быть выражены в следующих общих положениях, известных как ***правила коагуляции***.

1. Все электролиты, взятые в определенной концентрации, способны коагулировать гидрофобные золи.

2. Для начала явной коагуляции необходимо, чтобы концентрация электролита превысила некоторую минимальную величину, называемую *порогом коагуляции* (Π). Экспериментально порог Π коагуляции определяется с помощью уравнения

$$\Pi = \frac{c_0}{(1+n) \cdot m},$$

где c_0 – исходная концентрация электролита; n – максимальное разбавление электролита, при котором наблюдается коагуляция; m – коэффициент, учитывающий разбавление коагулирующего электролита зольем (при соотношении 1:1 $m = 2$).

3. Порог коагуляции тем меньше, чем выше валентность коагулирующего иона. Согласно правилу *Шульце – Гарди*, величина порога коагуляции Π обратно пропорциональна шестой степени заряда z коагулирующего иона: $\Pi = \beta / z^6$ (значение константы β зависит от природы катионов и анионов).

4. Коагулирующий ион всегда несет заряд, противоположный заряду коллоидной частицы, и коагуляция наступает в тот момент, когда электрокинетический потенциал частицы доведен до минимального значения порядка 30 мВ.

5. Коагулят всегда уносит с собой из раствора некоторую часть коагулировавших его ионов.

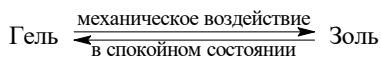
В отличие от типичных неустойчивых коллоидных систем (золей), некоторые высокомолекулярные соединения (желатин, белок, крахмал) в определенных растворителях образуют устойчивые лиофильные системы, малочувствительные к прибавлению электролитов. На устойчивости этих растворов основано явление защиты коллоидных систем, заключающиеся в том, что при прибавлении к коллоидным системам малых количеств высокомолекулярных соединений коллоиды приобретают устойчивость. При этом вещества, вызывающие повышение устойчивости зелей, называются *защитными коллоидами*. Механизм их защитного действия сводится к образованию на поверхности лиофобных частиц устойчивого адсорбционного слоя из высокомолекулярного вещества, имеющего большое сродство к растворителю и сообщаящего частицам свойства защитного коллоида.

Коллоидные системы могут переходить в состояние, при котором частицы связаны между собой. При этом образуется пространственная сетка, ячейки которой заполнены жидкостью. Такие системы называются гелями. *Гели* – связнодисперсные системы, обладающие пространственной структурой.

Гелеобразование – это проявление агрегативной неустойчивости. Гелеобразованию способствуют понижение температуры и повышение концентрации. От гелей следует отличать *студни* – растворы высокомолекулярных веществ в низкомолекулярных жидкостях (системы гомогенные). Их можно получить при набухании твердых полимеров в определенных жидкостях. Гели непрозрачны, со временем стареют, изменяют плотность.

Процесс уплотнения геля (внутреннего молекулярного каркаса) называется *синерезисом* (старение геля). Так из простокваши получают сыворотку и творог.

Иногда структуру геля (например, краски) можно разрушить встряхиванием.



Изотермический обратимый процесс перехода геля в золь при механическом воздействии и обратный переход золя в гель при спокойном состоянии называется *тиксотропией*.

13.5. ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ, ИХ ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА»

1. Какие отличительные особенности характеризуют коллоидное состояние системы?

2. Напишите структурную формулу мицеллы золя гидроксида железа (III), стабилизированного хлоридом железа (III). Какой заряд имеют коллоидные частицы (гранулы) данного золя?

3. Дайте определение процесса коагуляции. Каким зарядом должны обладать ионы, вызывающие коагуляцию вышеприведённого золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (вопрос 2), и почему?

4. В каких пределах находится размер частиц дисперсной фазы коллоидных систем?

5. Напишите структурную формулу мицеллы золя гидроксида железа (III), стабилизированного гидроксидом натрия. Какой заряд имеют коллоидные частицы данного золя?

6. Какими двумя основными факторами обеспечивается коагуляция коллоидных систем?

7. Какими методами получают коллоидные системы? Приведите примеры.

8. Напишите формулу мицеллы золя гидроксида алюминия, стабилизированного нитратом алюминия. Какой заряд имеют коллоидные частицы этого золя?

9. Что такое порог коагуляции (I) и как его величина зависит от заряда коагулирующих ионов?

10. Каковы основные условия существования коллоидных систем и как они обеспечиваются при получении коллоидов методом химической конденсации?

11. Напишите структурную формулу мицеллы золя иодида серебра, стабилизированного иодидом калия. Какой заряд имеют коллоидные частицы этого золя?

12. Какой из перечисленных электролитов-коагуляторов: CaCl_2 , NaNO_3 , K_3PO_4 , AlCl_3 самый эффективный для золя с отрицательно заряженными частицами и почему?

13. Перечислите признаки, по которым производится классификация дисперсных систем?

14. Какие молекулярно-кинетические свойства характерны для коллоидных систем?

15. Какие вещества называются поверхностно-активными (ПАВ)?

16. Напишите структурную формулу мицеллы золя сульфида меди, учитывая, что стабилизатором является гидросульфид натрия. Какой заряд имеют частицы данного золя?

17. Что такое агрегативная неустойчивость коллоидов? Какой процесс является проявлением агрегативной неустойчивости коллоидов?

18. Какой процесс называется седиментацией и от чего зависит его скорость?

19. Напишите структурную формулу мицеллы золя гидроксида алюминия, стабилизированного сульфатом алюминия. Какой заряд имеют частицы данного золя?

20. Какие коллоидные системы называют лиофильными? Что служит критерием лиофильности коллоидных систем? Приведите примеры таких систем.

21. При каких условиях возникает взаимная коагуляция коллоидов? Приведите примеры.

22. Напишите структурную формулу мицеллы золя гидроксида хрома (III) при щелочном стабилизаторе. Какой заряд имеют коллоидные частицы данного золя?

23. Какие дисперсные системы называются гелями?

24. В чем заключается конденсационный метод получения коллоидных систем? Каково необходимое условие формирования коллоидных систем данным методом?

25. Напишите структурную формулу мицеллы золя иодида серебра, полученного при добавлении к раствору AgNO_3 избытка раствора NaI той же концентрации. Определите заряд частиц данного золя.

13.6. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ, ИХ ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА»

О п ы т 1. Получение суспензии мела в воде

Выполнение работы. Налейте в пробирку до 1/2 её объема дистиллированной воды, внесите в нее один микрошпатель растертого в порошок мела и сильно взболтайте. Наблюдайте постепенное расслоение полученной суспензии. Перенесите стеклянной палочкой 2–3 капли мутной жидкости на зеркало и рассмотрите суспензию через лупу.

Что представляет собой эта суспензия? Что является в данной суспензии дисперсной фазой и дисперсионной средой?

Запись данных опыта. Опишите наблюдения и ответьте на поставленные вопросы.

О п ы т 2. Получение суспензии канифоли

Выполнение работы. Приготовьте 2%-ный раствор канифоли в этаноле. Затем наполните пробирку (на $\frac{3}{4}$) дистиллированной водой и добавьте 1 каплю приготовленного раствора, перемешивая палочкой. Попробуйте отфильтровать.

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемые явления.

О п ы т 3. Получение эмульсии бензола в воде

Выполнение работы. В две пробирки до 1/2 их объема налейте воды и в каждую внесите по 8–10 капель бензола. В одну из пробирок добавьте 10 капель 1%-ного раствора мыла. Обе пробирки плотно закройте пробками и сильно встряхните. Мыло добавляется для повышения устойчивости эмульсии: оно образует пленку на поверхности капелек бензола и препятствует слиянию их, а также уменьшает поверхностное натяжение.

В какой пробирке получается стойкая молочная-белая эмульсия? Отметьте быстрое расслоение эмульсии в другой пробирке.

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемые явления.

О п ы т 4. Получение эмульсии масла в воде

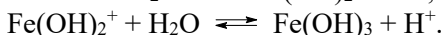
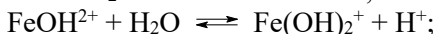
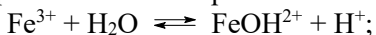
Выполнение работы. Налейте в пробирку около 1 мл дистиллированной воды, добавьте 6–8 капель растительного масла, закройте пробкой и сильно встряхните. Наблюдайте образование неустойчивой эмульсии (капельки масла сливаются друг с другом).

После этого внесите в пробирку 6–8 капель 1%-ного раствора мыла и сильно встряхните ее. Мыло повышает устойчивость эмульсии (молекулы мыла адсорбируются на капельках масла и препятствуют их слиянию).

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемое явление.

О п ы т 5. Получение золя гидроксида железа (III) методом конденсации и изучение его оптических свойств

Конденсация частиц молекулярной дисперсности может происходить в процессе гидролиза солей некоторых поливалентных металлов, например FeCl_3 . Гидролиз иона Fe^{3+} протекает по ступеням:



Гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не выпадает в осадок, так как степень гидролиза FeCl_3 по третьей ступени мала. Зарядообразующими или потенциалообразующими ионами в процессе образования золя могут быть Fe^{3+} , FeOH^{2+} и $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, а противоионами – Cl^- .

Выполнение работы. Пробирку заполните водой (примерно до 1/2 ее объема) и поставьте в горячую водяную баню. Через 5–7 мин внесите в пробирку 2–3 капли концентрированного раствора FeCl_3 . Наблюдайте образование красно-оранжевого золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Пользуясь осветительной установкой, убедитесь в том, что получен коллоид. Сохраните его для проведения опыта.

Запись данных опыта. При оформлении результатов опыта укажите:

- 1) состав ядра коллоидной частицы полученного золя;
- 2) состав коллоидной частицы полученного золя;
- 3) состав мицеллы полученного золя.

Объясните наблюдаемый оптический эффект Д. Тиндаля (светящийся конус на темном фоне) и причину агрегативной устойчивости золя.

О п ы т 6. Получение коллоидной системы сульфида сурьмы в результате реакции обмена

Выполнение работы. Налейте в пробирку до 1/2 ее объема 0,3%-ного раствора антимонил-тартрата калия $\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, медленно пропускайте в него сероводород до образования желто-красного золя сульфида сурьмы.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции получения сульфида сурьмы. Составьте формулу мицеллы сульфида сурьмы, учитывая, что на поверхности ее ядра адсорбируются ионы HS^- , образующиеся в результате диссоциации сероводорода.

О п ы т 7. Получение золя оксида марганца (IV) в результате окислительно-восстановительной реакции

Выполнение работы. К 5 мл раствора перманганата калия, содержащего 14 г соли в литре раствора, прибавьте 2%-ный раствор перекиси водорода до исчезновения фиолетовой окраски. Напишите уравнение протекающей реакции. Для установления конца реакции поступите следующим образом: к небольшой

пробе прибавьте несколько капель насыщенного раствора хлорида натрия и нагрейте. Если заметна фиолетовая окраска, добавьте к основному раствору еще перекиси водорода.

Полученный раствор подвергните диализу, испытывая промывные воды сначала фенолфталеином, а затем метилоранжем. Разлейте раствор в ряд пробирок и соответственно добавьте в них 1 н. растворы солей одно-, двух- и трехвалентных катионов.

Запись данных опыта. Что при этом наблюдается? Объясните происходящие процессы коагуляции. Составьте формулу мицеллы золя оксида марганца (IV) и объясните, в каком случае коагуляция идет полностью.

О п ы т 8. Получение золя гидроксида железа (III) методом диспергирования осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Примером получения золь методом диспергирования является получение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ путем пептизации его осадка. Пептизатором может служить электролит с одноименным ионом, входящим в состав осадка, например FeCl_3 (Fe^{3+} – одноименный ион). Добавление пептизатора к небольшому количеству осадка в водной среде приводит к тому, что ионы Fe^{3+} проникают вглубь осадка, постепенно разрыхляя и дробя его до коллоидной дисперсности. Дробление называют химическим потому, что ионы не просто проникают в осадок, а химически связываются с его частицами. Ионы Fe^{3+} являются зарядообразующими в составе коллоидных частиц получаемого золя, а ионы Cl^- – противоионами.

Выполнение работы. В стакан объемом 50 мл к 25 мл воды добавьте 10 капель раствора, в котором массовая доля хлорида железа FeCl_3 составляет 20%. Перемешайте содержимое стакана и после этого добавляйте по каплям (!) раствор гидроксида аммония NH_4OH до полного осаждения гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$. После того как осадок уплотнится на дне стакана, осторожно слейте с него избыток раствора. Осадок промойте 2–3 раза, добавляя к нему небольшие порции воды и сливая эту воду после того, как между ней и осадком четко обозначится граница раздела.

К осадку гидроксида железа (III) прилейте 25 мл H_2O и 3 капли раствора, в котором массовая доля FeCl_3 равна 20%. Смесь хорошо перемешайте. Для ускорения процесса пептизации нагрейте раствор на водяной бане. Прекратите нагревание тогда, когда раствор приобретет устойчивую красно-оранжевую окраску. Пользуясь осветительной установкой, убедитесь в том, что получен коллоидный раствор.

Сохраните полученный коллоид для проведения последующих опытов.

Запись данных опыта. При оформлении результатов опыта укажите:

- 1) состав ядра коллоидной частицы полученного золя.
- 2) состав коллоидной частицы полученного золя.
- 3) состав мицеллы полученного золя. Объясните роль пептизатора в процессе получения золя и причину наблюдаемого оптического эффекта.

О п ы т 9. Получение золя желатина из твердого коллоида

Выполнение работы. Поместите в пробирку кусочек твердого желатина и прилейте к нему примерно 10 мл воды. Через 10–15 мин нагрейте пробирку на водяной бане для ускорения процесса образования коллоида. Пользуясь осветительной установкой, убедитесь в том, что получен золь. Оставьте пробирку с золем желатина в штативе на 20–30 мин и наблюдайте образование геля (студня). При набухании твердого желатина в воде образуется гель, а потом при нагревании – золь.

Запись данных опыта. При оформлении результатов опыта ответьте на следующие вопросы.

1. Какой метод был использован при получении золя желатина – конденсации или диспергирования?
2. Какое вещество было использовано в качестве пептизатора?
3. Как вы убедились в том, что получили коллоидный желатин?
4. Какие стадии протекают в процессах получения гидрофильных зольей из твердых коллоидов?
5. В чем разница между составом ядер коллоидных частиц гидрофобных и гидрофильных зольей?

О п ы т 10. Получение золя крахмала методом диспергирования

Выполнение работы. Небольшое количество крахмала смочите в ступке дистиллированной водой до образования густого теста. Затем очень долго растирайте крахмал в ступке. После чего разбавьте дистиллированной водой, взболтайте и дайте отстояться (если необходимо, отцентрифугируйте). Отберите 2 капли прозрачного раствора и испытайте на присутствие крахмала раствором йода. Для сравнения также испытайте раствором йода две капли того раствора, который получен взбалтыванием примерно одинакового количества крахмала в одинаковом объеме дистиллированной воды без предварительного растирания в ступке.

Запись данных опыта. Когда обнаруживается крахмал в растворе? Как воздействует растирание и почему?

О п ы т 11. Получение геля и золя кремниевой кислоты

Выполнение работы. а) В коническую пробирку внесите 5 капель концентрированного раствора силиката натрия и 2 капли разбавленной соляной кислоты (3 объема воды и 1 объем концентрированной соляной кислоты). Перемешайте раствор стеклянной палочкой. Наблюдайте образование студенистой массы – геля кремниевой кислоты.

б) В коническую пробирку внесите 5 капель концентрированной соляной кислоты и 1–2 капли раствора силиката натрия. Содержимое пробирки хорошо перемешайте.

Запись данных опыта. Наблюдайте образование геля и золя кремниевой кислоты. Напишите формулу мицеллы. Определите заряд гранулы. При каких условиях образуется гель и золь кремниевой кислоты?

О п ы т 12. Получение золя иодида серебра реакцией обмена

Выполнение работы. К 5 мл 0,002 М раствора иодида калия прибавьте 0,5 мл 0,01 М раствора нитрата серебра и взболтайте. Получается желтоватый мутный золь с отрицательным зарядом частиц (избыток иодида калия).

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемое явление. Напишите молекулярное и ионное уравнения полученного йодида серебра, формулу мицеллы, определите заряд гранулы.

О п ы т 13. Влияние концентрации на получение коллоидных систем

Выполнение работы. В три пробирки налейте: в первую 10 капель 0,005 н. раствора FeCl_3 и 10 капель 0,005 н. раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; во вторую – 10 капель 0,1 н. раствора FeCl_3 и 10 капель 0,1 н. раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; в третью 9–10 капель насыщенного раствора FeCl_3 и 10 капель насыщенного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Как различается характер получившихся веществ по внешнему виду? Немного геля из третьей пробирки перенесите микрошпатель в чистую пробирку, долейте дистиллированной водой до верха и перемешайте.

Запись данных опыта. Что наблюдается? Как влияет концентрация на получение коллоидного раствора?

О п ы т 14. Коагуляция золя гидроксида железа (III) действием электролитов

Выполнение работы. Налейте в три пробирки до $1/2$ их объема полученный ранее золь гидроксида железа (III). (Остаток золя гидроксида железа (III) сохраните.) В одну пробирку добавьте 1–2 капли 0,5 М раствора хлорида натрия, в другую – столько же 0,5 М раствора сульфата натрия. От действия какого реактива золь гидроксида железа мутнеет? В третью пробирку добавьте насыщенный раствор хлорида натрия до появления мути.

Запись данных опыта. Опишите наблюдения и ответьте на поставленные в ходе работы вопросы. Объясните, почему золь гидроксида железа (III) мутнеет при добавлении электролитов. Учитывая знак заряда гранулы гидроксида железа (III), укажите те ионы, которые вызвали коагуляцию. Какой из этих ионов проявил большую коагулирующую способность? Чем это объясняется?

О п ы т 15. Взаимная коагуляция золей

Выполнение работы. Налейте в пробирку до $2/3$ ее объема сероводородной воды и внесите в нее одну каплю раствора сульфата меди (II). Плотно закройте пробирку и взболтайте содержимое. Перелейте половину коллоидной системы сульфида меди (II) в другую пробирку и сохраните его для следующего опыта.

В одну из пробирок с золем сульфида меди добавьте такой же объем золя гидроксида железа (III), полученного в опыте 5.

Наблюдайте образование осадка – продукта взаимной коагуляции золей.

Отметьте цвет полученного золя сульфида меди (II). Напишите уравнение реакции образования сульфида меди (II). Составьте формулу мицеллы сульфида меди (II), учитывая, что на поверхности коллоидной частицы адсорбируются ионы HS^- , получающиеся в растворе в результате диссоциации сероводорода.

Запись данных опыта. Почему произошла коагуляция? Какие заряды имели гранулы мицелл сульфида меди (II) и гидроксида железа (III).

О п ы т 16. Коагуляция золя при нагревании

Выполнение работы. Пробирку с золем сульфида меди, полученным в опыте 15, укрепите в штативе и опустите в водяную баню. Через 2–3 мин наблюдайте образование осадка сульфида меди.

Запись данных опыта. Объясните, почему нагревание способствует коагуляции коллоидных частиц?

О п ы т 17. Защита золя хлорида серебра

Выполнение работы. Налейте в две пробирки 1/2 объема 0,001 н. раствора нитрата серебра и по одной капле 2 н. раствора азотной кислоты. В одну пробирку добавьте 10 капель 0,5%-ного коллоидного желатина, в другую – такой же объем дистиллированной воды. Растворы перемешайте стеклянными палочками. В обе пробирки добавьте по одной капле 0,1 н. раствора хлорида натрия и взболтайте.

Запись данных опыта. Почему раствор, к которому был добавлен желатин, не помутнел, а появилась только слабая опалесценция?

О п ы т 18. Защита золя гидроксида железа (III)

Выполнение работы. Повторите опыт 5 получения золя гидроксида железа (III), добавьте в каждую пробирку перед внесением растворов солей по 5 капель 0,5%-ного раствора желатина. Таким же способом испытайте действие 0,5%-ного раствора крахмала. Сопоставьте защитное действие желатина и крахмала для золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемое явление.

Глава XIV

НЕМЕТАЛЛЫ

14.1. ПОЛОЖЕНИЕ НЕМЕТАЛЛОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Неметаллы составляют около 20% от общего количества известных на сегодняшний день элементов. Они занимают в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева верхний правый угол, образуя треугольник вершиной которого является фтор, а основанием – линия, проходящая через элементы бор – астат (табл. 14.1).

Таблица 14.1 – Размещение неметаллов в периодической системе химических элементов

Периоды	Г р у п п ы							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII*
1	H							He
2			B	C	N	O	F	Ne
3				Si	P	S	Cl	Ar
4					As	Se	Br	Kr
5						Te	I	Xe
6							At	Rn
7								

*В атомах элементов главной подгруппы VIII группы внешние энергетические уровни заполнены электронами полностью, поэтому они обладают особыми свойствами.

Строение внешнего электронного уровня атомов элементов этих групп изменяется следующим образом: ns^2p^1 , ns^2p^2 , ns^2p^3 , ns^2p^4 , ns^2p^5 и ns^2p^6 .

Неметаллы являются *p*-элементами за исключением водорода и гелия, которые являются *s*-элементами. Как известно, к *p*-элементам относятся элементы, в атомах которых последним заполняется электронами *p*-подуровень (от p^1 до p^6). В атомах таких элементов валентными являются *s*- и *p*-электроны одного энергетического уровня, которые могут быть использованы при образовании химической связи. Общее число валентных электронов элемента и высшая положительная степень окисления соответствуют номеру группы, в которой расположен элемент. Так например, в атомах элементов VA подгруппы число валентных электронов равно 5 и высшая положительная степень окисления составляет +5 (P_2O_5 , As_2O_5).

У *p*-элементов, расположенных в одной группе, радиус атомов последовательно увеличивается по мере возрастания заряда ядра и, следовательно уменьшается сила притяжения внешних электронов к ядру. Этим объясняется уменьшение окислительной и возрастание восстановительной способности атомов в группах сверху вниз.

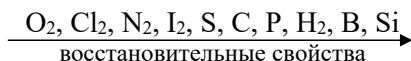
В целом у неметаллов *p*-элементов восстановительная активность выражена сравнительно слабо. Наоборот, при переходе от IIIA к VIIA подгруппе наблюдается усиление окислительной активности нейтральных атомов, растут величины энергии сродства к электрону и энергии ионизации, увеличивается электроотрицательность *p*-элементов.

В периодах с увеличением порядкового номера у *p*-элементов повышаются заряды ядер, уменьшаются радиусы атомов, увеличивается число электронов на внешнем уровне. Следовательно, в этом же направлении слева направо уменьшается восстановительная и усиливается окислительная способность атомов. В связи с этим у неметаллов преобладают окислительные свойства. Особенно сильные окислительные свойства, т.е. способность присоединять электроны, проявляют неметаллы, находящиеся во втором и третьем периодах VI–VII главных подгрупп. Самым сильным окислителем является фтор. В соответствии со значениями относительных электроотрицательностей окислительные способности неметаллов увеличиваются в следующем порядке:



Фтор – самый типичный неметалл, которому не характерны восстановительные свойства, т.е. способность отдавать электроны в химических реакциях.

Кислород может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства, но только с фтором ($\overset{+2}{\text{O}}\overset{-1}{\text{F}_2}, \overset{+1}{\text{O}_2}\overset{-1}{\text{F}_2}$). Все остальные неметаллы могут проявлять восстановительные свойства, которые возрастают от кислорода к кремнию:



Физические свойства неметаллов

Хотя неметаллов и немного по сравнению с общим числом химических элементов, крайне трудно выделить их характерные общие признаки. Они довольно сильно отличаются друг от друга. Часть из них при стандартных условиях являются твёрдыми веществами (B, C, Si, P, As, S, Se, Te, J₂, At₂), другие – газы (N₂, O₂, F₂, Cl₂), а бром – жидкость. Столь же разнообразна и окраска неметаллов, охватывающая все цвета спектра от красного брома (Br₂) и фосфора (P) до фиолетового у йода (I₂).

Простые вещества водорода, кислорода, азота, фтора, хлора, брома и йода имеют молекулярное строение, молекулы их состоят из двух атомов типа Э₂. Связи между молекулами в конденсированном состоянии слабые, поэтому они имеют низкие температуры кипения и плавления. Так, водород кипит при – 252,6°C и плавится при – 259,1°C. Однако с увеличением размеров молекул и

молекулярной массы возрастает и плотность простых веществ, что приводит к повышению температуры кипения и плавления. Так, хлор кипит при -34°C и плавится при -101°C , а бром соответственно при 59°C кипит и при $-7,3^{\circ}\text{C}$ плавится. В твёрдом состоянии они образуют молекулярные кристаллические решётки.

Некоторые неметаллы (углерод, кремний, фосфор, сера) имеют немолекулярное строение, способны образовывать цепи из одинаковых атомов. Так, например, углерод образует цепи практически неограниченной длины, кремний – из 6 атомов, сера – из 8 атомов.

Неметаллы (кислород, углерод, фосфор, мышьяк и др.) образуют различные аллотропные формы, т. е. несколько простых веществ.

Кислород известен в двух аллотропных модификациях. Это двухатомная молекула O_2 , называемая обычно молекулярным кислородом, и трёхатомная молекула озона O_3 . При обычных условиях обе модификации газообразны.

Углерод образует три аллотропные модификации – *алмаз*, *графит* и *карбин*. Кристаллическая решётка алмаза атомная.

Алмаз имеет вид прозрачных, обычно бесцветных кристаллов, которые сильно преломляют лучи света и поэтому блестят, как бы «играя». Алмаз – это самое твердое вещество в природе (твёрдость по шкале Мооса 10), однако он хрупок. Алмаз не проводит электрический ток и плохо проводит тепло. Кислоты и щелочи не действуют на него даже при высокой температуре. В атмосфере кислорода при $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$ алмаз сгорает с образованием оксида углерода (IV).

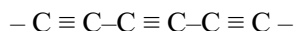
В России искусственные алмазы получают из графита при 2000°C и давлении выше 10^7 кПа. При нагревании до $1800\text{--}1850^{\circ}\text{C}$ без доступа воздуха алмаз превращается в графит.

Графит – темно-серое кристаллическое вещество с металлическим блеском. В отличие от алмаза, он очень мягок, хорошо проводит электрический ток и тепло. Графиту свойственны тугоплавкость, жаростойкость и химическая инертность. Разупорядоченная структура мелкокристаллического графита лежит в основе строения различных форм аморфного углерода, важнейшими из которых являются кокс, бурые и каменные угли, сажа и активированный уголь.

Существенные различия в свойствах алмаза и графита обусловлены особенностями строения их кристаллов. Кристаллическая решётка алмаза атомная. Каждый атом углерода расположен в центре тетраэдра, четыре вершины которого заняты другими атомами углерода. Все атомы находятся на одинаковых расстояниях друг от друга (0,154 нм) под воздействием очень больших ковалентных сил. Кристалл алмаза – это как бы единая макромолекула с очень плотной упаковкой атомов, характеризующаяся большой компактностью и твёрдостью. Алмазу свойственна sp^3 -гибридизация электронных орбиталей.

В кристаллах графита атомы углерода расположены в углах правильных шестиугольников, находящихся в параллельных плоскостях. Расстояния между атомами невелики (0,145 нм) и связи достаточно прочны. Атомы углерода в графите находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Из-за различия в структуре алмаз и графит по-разному ведут себя в химических реакциях.

Карбин – твердое кристаллическое вещество. Крупные природные кристаллы карбина имеют белый цвет, а мелкие искусственные – черный. Впервые карбин был получен советскими химиками в начале 1960-х годов. Карбин представляет собой линейный полимер углерода, в котором чередуются одинарные и тройные связи:



Он обладает полупроводниковыми свойствами.

Поликумулен – линейная модификация карбина с двойными связями: $(=C=C=C=C=C=)_n$.

Кремний образует две аллотропные формы: *кристаллический кремний* – темно-серое вещество с металлическим блеском, обладает полупроводниковыми свойствами, химически инертен; *аморфный кремний* – бурый порошок, химически более активный.

Фосфор образует основные аллотропные модификации: белый, красный и чёрный фосфор. *Белый фосфор* в химически чистом состоянии бесцветен и прозрачен, а технический окрашен примесями в желтоватый цвет. Получается белый фосфор при быстром охлаждении паров фосфора, имеет плотность $1,83 \text{ г/см}^3$, плавится при $+44^\circ\text{C}$, кипит при $+280,5^\circ\text{C}$, самовоспламеняется при $+50^\circ\text{C}$, на воздухе легко окисляется, светится в темноте. У белого фосфора в узлах молекулярной кристаллической решетки расположены тетраэдрические молекулы P_4 . Малая прочность связей между атомами обуславливает высокую химическую активность белого фосфора.

Красный фосфор имеет вид темно-малинового порошка и представляет собой смесь нескольких модификаций фосфора. Он получается при нагревании белого фосфора до $250\text{--}300^\circ\text{C}$ без доступа воздуха.

По ряду свойств красный фосфор существенно отличается от белого: труднее воспламеняется (при 260°C), на воздухе окисляется медленно, не требует хранения под водой, не растворяется в сероуглероде, не ядовит; плотность его $2,0\text{--}2,4 \text{ г/см}^3$. Красный фосфор является неорганическим полимером, содержащим открытые цепи и циклы: $(-P-P-P-)_n$.

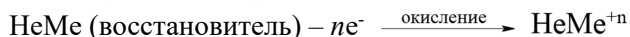
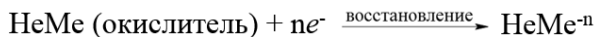
Черный фосфор получают из белого при нагревании его до 200°C под высоким давлением (свыше $1,2 \cdot 10^{10} \text{ Па}$). По внешнему виду он напоминает графит, жирный на ощупь, тяжелее других модификаций (плотность $2,7 \text{ г/см}^3$), является полупроводником, воспламеняется при 490°C . В химическом отношении он очень инертен. Пластичность и инертность черного фосфора обусловлены тем, что он имеет атомную пространственную кристаллическую решетку слоистого строения. Кристалл состоит из параллельных плоскостей, слабо связанных силами Ван-дер-Ваальса; расстояние между слоями $0,324 \text{ нм}$.

Кристаллические решетки металлов и твердых веществ-неметаллов отличаются между собой. Атомы металлов образуют плотноупакованную кристаллическую структуру, в которой между атомами существует особый вид связи — металлическая связь. Атомы неметаллов образуют менее плотноупакованную структуру, в которой между атомами существуют ковалентные связи. В кристаллической решетке неметаллов, как правило, нет свободных электронов.

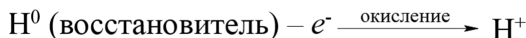
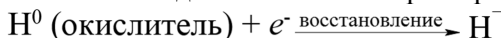
В связи с этим твердые вещества-неметаллы, в отличие от металлов, плохо проводят тепло и электричество, не обладают пластичностью.

Химические свойства неметаллов

Неметаллы в элементарном состоянии находятся в промежуточной степени окисления; поэтому они могут выступать в окислительно-восстановительных реакциях как в роли окислителя, так и в роли восстановителя (исключение фтор и кислород), т. е. в общем виде можно представить следующей схемой:



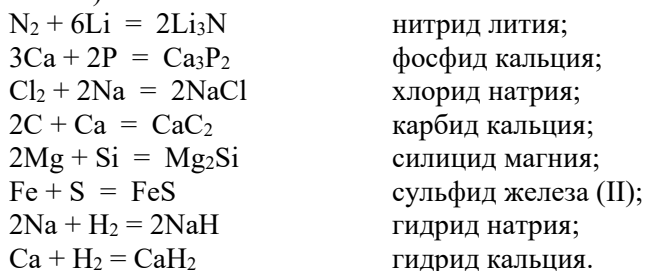
Окислительно-восстановительная двойственность характерна и для водорода:



Этим объясняется двойственное положение его в периодической системе (в I и VII группах).

Окислительные свойства неметаллов

1) Взаимодействие неметаллов как окислителей с простыми веществами (металлами):

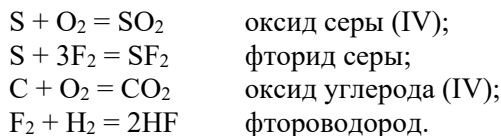


2) Взаимодействие неметаллов с водородом

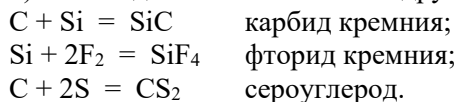


Восстановительные свойства неметаллов

1) Взаимодействие неметаллов как восстановителей с кислородом и фтором:

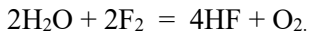


2) Взаимодействие неметаллов друг с другом:



Взаимодействие неметаллов со сложными веществами

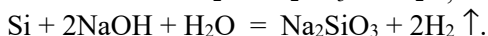
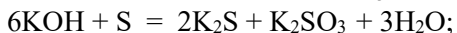
1. Взаимодействие с водой (большинство неметаллов с водой не взаимодействует):



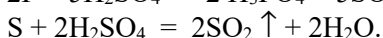
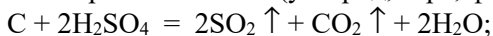
2. Со щелочами при обычных условиях:



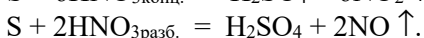
при нагревании:



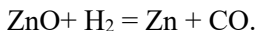
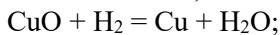
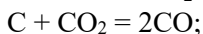
3. С серной кислотой (углерод, сера, фосфор и др.):



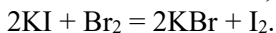
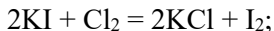
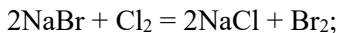
4. С азотной кислотой:



5. С оксидами (углерод и водород):



6. Галогены (каждый предыдущий галоген вытесняет последующий из его соединений с металлом или водородом):



14.2. ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕМЕТАЛЛОВ

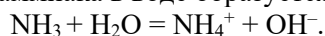
Наиболее типичными соединениями неметаллов с низшей отрицательной степенью окисления являются водородные соединения. Водородные соединения неметаллов, формулы которых приведены в таблице 14.2, представляют собой летучие газообразные соединения (кроме H_2O), например HCl , H_2S , NH_3 и др. Водородные соединения неметаллов характеризуются различным отношением к воде. Метан и силан в воде плохо растворимы. Аммиак и фосфин при растворении в воде образуют слабые основания – гидроксид аммония NH_4OH и гидроксид фосфония PH_4OH . При растворении в воде сероводорода H_2S , селеноводорода H_2Se и теллуридоводорода H_2Te , а также галогеноводородов – фтороводорода HF , хлороводорода HCl , бромоводорода HBr и йодоводорода HI , образуются кислоты той же формулы, что и сами водородные соединения.

Таблица 14.2 – Водородные соединения неметаллов

Общие формулы		Группы			
		IV	V	VI	VII
		ЭН ₄	ЭН ₃	ЭН ₂	ЭН
Периоды	2	CH ₄ Метан	NH ₃ Аммиак	H ₂ O Вода	HF Фтороводород
	3	SiH ₄ Силан	PH ₃ Фосфин	H ₂ S Сероводород	HCl Хлороводород
	4		AsH ₃ Арсин	H ₂ Se Селеноводород	HBr Бромоводород
	5			H ₂ Te Теллуридоводород	HI Иодоводород

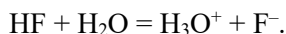
Число атомов водорода в молекуле рассматриваемых соединений увеличивается в периоде справа налево.

Атомы в молекулах связаны ковалентной полярной или слабополярной (CH₄, PH₃) связью. Полярность связи в периоде увеличивается слева направо, а в подгруппе – снизу вверх. Энергия связи атомов увеличивается в том же направлении. Полярность связи C–H очень мала. Метан – прочное устойчивое на воздухе соединение. В аммиаке полярность связи N–H больше, чем связи C–H. Кроме того, у азота есть неподеленная пара электронов, которая используется в образовании связи по донорно-акцепторному механизму с катионом H⁺. Поэтому при растворении аммиака в воде образуется основание:



Вода по отношению к NH₃ выступает в роли кислоты.

Полярность связи H–F больше, чем N–H. При растворении этого вещества в воде образуется кислота:

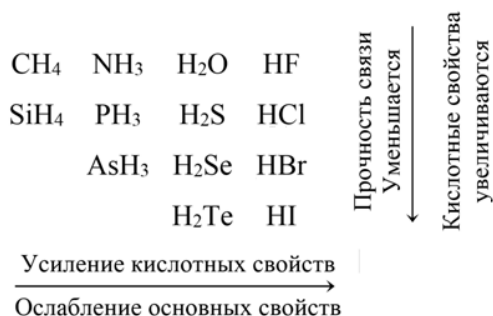


Вода по отношению к HF проявляет свойства оснований.

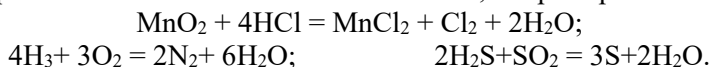
Таким образом, в периодах слева направо усиливаются кислотные и ослабевают основные свойства водных растворов водородных соединений.

Основные свойства водородных соединений V группы ослабевают с увеличением порядкового номера элемента. Так, фосфин PH₃, в отличие от NH₃, хотя и образует донорно-акцепторные связи с протоном, что приводит к образованию аналогичных аммиаку солей фосфония кислотами, например PH₄I – йодид фосфония, однако их прочность уступает солям аммония. Это отличие фосфина от аммиака обусловлено значительно большим радиусом атома фосфора по сравнению с атомом азота.

В VI и VIIA подгруппах кислотные свойства водородных соединений неметаллов усиливаются сверху вниз. (HI – самая сильная бескислородная кислота.)

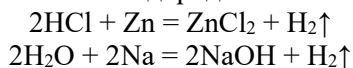


В окислительно-восстановительных реакциях водородные соединения неметаллов проявляют восстановительные свойства, например:

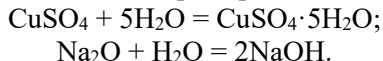


Восстановительные свойства водородных соединений в группах сверху вниз усиливаются, а в периодах они ослабевают слева направо.

В роли окислителей водородные соединения неметаллов могут выступать за счет наличия в молекулах атома водорода в степени окисления +1:



Водородные соединения неметаллов вступают и в реакции, протекающие без изменения степени окисления. Например:



14.3. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕМЕТАЛЛОВ

Оксиды неметаллов можно рассматривать как соединения с высшей положительной степенью окисления. Неметаллы с кислородом образуют оксиды с ковалентной полярной связью (B₂O₃, P₂O₃, P₂O₅, SiO₂).

Возрастание кислотных свойств высших оксидов соответствующих элементов в периодах слева направо объясняется постепенным возрастанием положительного заряда ионов этих элементов.

В качестве примера рассмотрим изменение свойств оксидов элементов 3 периода от кремния Si до хлора Cl:

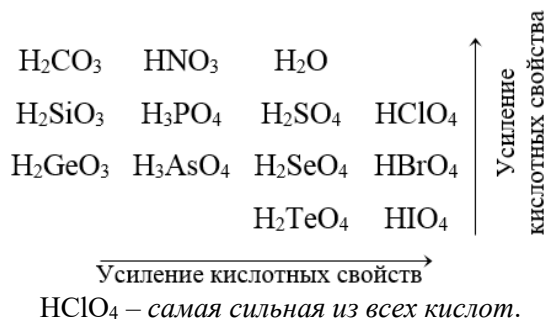
Группа	IV	V	VI	VII
Оксид	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
Гидроксид	H ₂ SiO ₃	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₃	HClO ₄

Оксиду кремния SiO₂ соответствует очень слабая кислота, упрощенная формула которой H₂SiO₃.

Фосфорная кислота H_3PO_4 которая соответствует оксиду фосфора P_2O_5 , является уже кислотой средней силы. Оксиду серы (VI) SO_3 соответствует серная кислота H_2SO_4 , которая принадлежит к сильным кислотам. Оксид хлора (VII) Cl_2O_7 является оксидом одной из самых сильных кислот – хлорной кислоты HClO_4 .

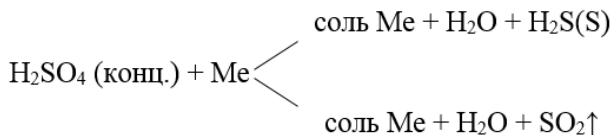
В главных подгруппах периодической системы химических элементов в направлении сверху вниз кислотные свойства высших оксидов неметаллов уменьшаются. Например, N_2O_5 обладает более сильными кислотными свойствами (образует одну из сильнейших кислот – азотную кислоту HNO_3), чем P_2O_5 . Это объясняется тем, что атом фосфора имеет больший атомный радиус по сравнению с азотом. Поэтому действие положительных ионов фосфора на ионы кислорода и водорода слабее, чем соответствующее действие положительных ионов азота, размер которых значительно меньше. Сила кислот в группах с увеличением порядкового номера элемента уменьшается, а в периодах их кислотные свойства слева направо увеличиваются.

Например:

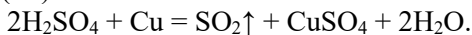


Кислоты, в которых элементы имеют высшую степень окисления, могут выступать в качестве окислителей, например: HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 .

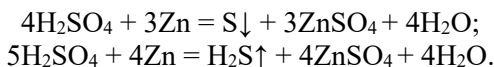
Концентрированная серная кислота растворяет почти все металлы независимо от положения их в ряду стандартных электродных потенциалов (кроме золота и платины). Роль окислителя в конц. H_2SO_4 играют анионы SO_4^{2-} (S^{6+}). Водород при этом не выделяется, а получают продукты восстановления серной кислоты (оксид серы (IV), свободная сера или сероводород), соль и вода:



Продукты восстановления $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ зависят от активности металла. Взаимодействуя с малоактивным металлом, например с медью, она восстанавливается до оксида серы (IV):

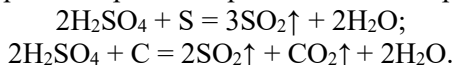


Но при взаимодействии ее с более активным цинком возможно восстановление до серы или сероводорода:

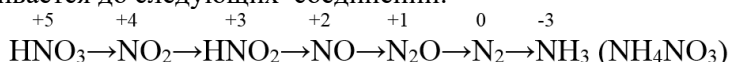


Очень концентрированная H_2SO_4 при обычной температуре не растворяет некоторые металлы Al, Fe, Cr, поскольку она способствует образованию на их поверхности защитной пленки. Эти металлы медленно растворяются в кипящей концентрированной H_2SO_4 .

Концентрированная серная кислота окисляет и некоторые *неметаллы*. Аморфный углерод и порошкообразная сера окисляются горячей $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$:



Окислительные свойства азотной кислоты обусловлены азотом, имеющим максимальную степень окисления +5. При этом HNO_3 последовательно восстанавливается до следующих соединений:

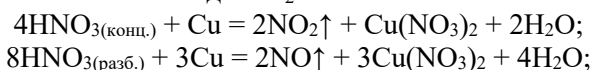


При взаимодействии азотной кислоты с металлами *не происходит выделения водорода*.

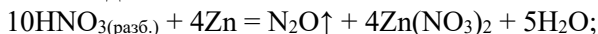
HNO_3 способна растворять не только металлы, расположенные в ряду активности левее водорода, но и малоактивные – Cu, Ag, Hg.

Концентрированная азотная кислота не действует на железо, хром и алюминий (без нагревания). Более того, она «пассивирует» эти металлы.

При взаимодействии азотной кислоты с металлами низкой и средней активности она восстанавливается до NO_2 или NO :



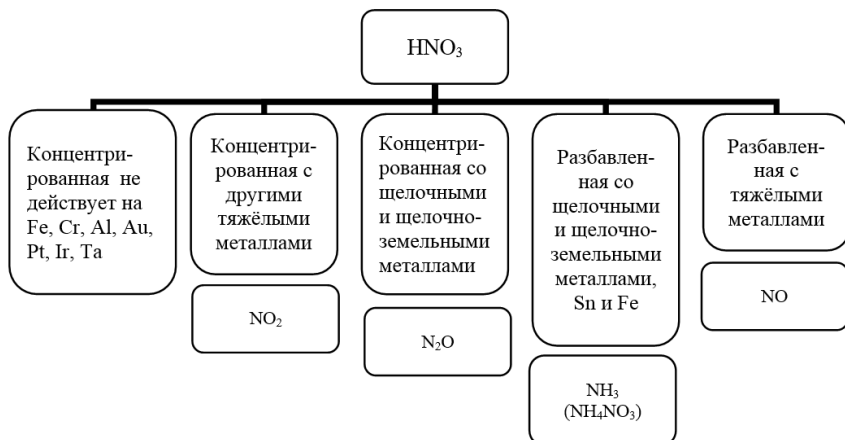
с активными металлами до N_2O :



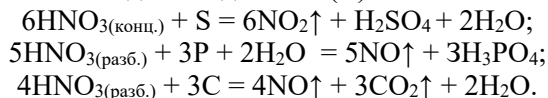
а со щелочными и щелочноземельными металлами – до N^{-3} (NH_4NO_3):



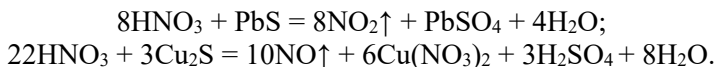
Восстановление азотной кислоты различной концентрации при взаимодействии с металлами разной активности иллюстрирует следующая схема:



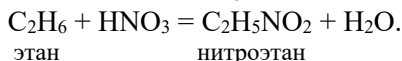
HNO_3 окисляет неметаллы (P, S, C и др.) до их высших степеней окисления. При этом концентрированная азотная кислота восстанавливается до оксида азота (IV), а разбавленная – до оксида азота (II):



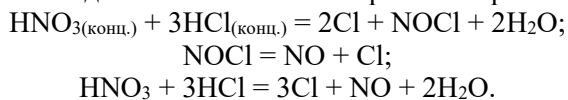
Азотная кислота окисляет сложные вещества. Особенно важными являются реакции окисления сульфидов некоторых металлов, которые не растворяются в других кислотах:



В реакциях органического синтеза HNO_3 является нитрующим агентом:



Наиболее сильным окислительным действием отличается смесь одного объема концентрированной азотной кислоты с тремя объемами концентрированной соляной кислоты, называемая царской водкой. Она растворяет «царя металлов» – золото и другие металлы, окислительное действие ее обусловлено выделением при взаимодействии кислот атомарного хлора:

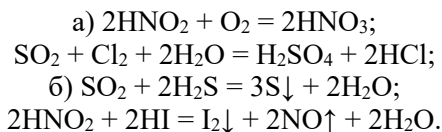


Золото растворяется с образованием золотохлористоводородной кислоты:



Неметаллы могут иметь переменные степени окисления, например: HNO_2 , H_2SO_3 и др.

Такие соединения могут выступать как в роли восстановителей (а), так и окислителей (б):



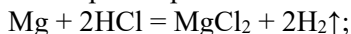
14.4. ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ НЕМЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Получение неметаллов

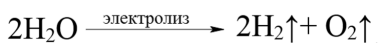
Некоторые неметаллы находятся в природе как в свободном виде, так и в виде соединений: кислород, азот, углерод и др. Неметаллы получают в лабораторных и промышленных условиях.

Получение водорода. В лабораторных условиях водород получают:

1) взаимодействием металла с растворами кислот:

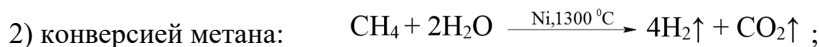


2) электролизом воды:

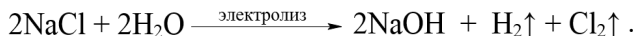


В промышленности водород получают:

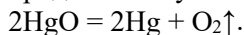
1) электролизом воды;



Значительные количества водорода получают в качестве побочного продукта при производстве гидроксида натрия электролизом водного раствора хлорида натрия:

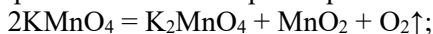


Получение кислорода. Кислород был получен Шееле в 1772 г.:

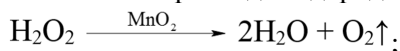


В лабораторных условиях кислород получают:

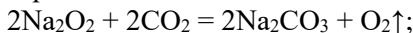
1) путем разложения различных солей при нагревании



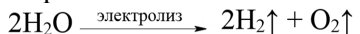
2) каталитическим разложением пероксида водорода:



3) взаимодействием пероксидов щелочных металлов с углекислым газом:



4) электролизом водных растворов щелочей или солей кислородсодержащих кислот. Сущность происходящих при этом процессов сводится к разложению воды под действием электрического тока:



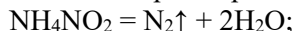
В промышленности кислород получают:

1) фракционной перегонкой жидкого воздуха ($T_{\text{кип.}} = 183^\circ\text{C}$);

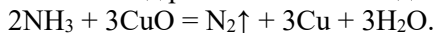
2) электролизом воды.

Получение азота. В лаборатории азот получают:

1) разложением нитрита аммония при нагревании:



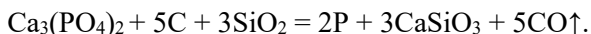
2) пропусканием аммиака над раскаленным оксидом меди (II):



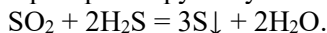
В промышленности азот получают сжижением воздуха с последующим испарением в специальных установках. Азот испаряется первым ($T_{\text{кип.}} = 195,8^\circ\text{C}$) и таким образом отделяется от других компонентов воздуха.

Получение фосфора. Смесь измельченного фосфорита с песком и углем нагревают в специальной печи электрической дугой. Пары фосфора уходят через трубы в приемник и сгущаются под водой. Полученный фосфор очищают перегонкой.

Фосфор получают из фосфорита или апатита. Суммарное уравнение реакции имеет вид:



Получение серы. В лаборатории серу получают:

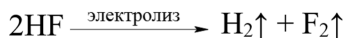


Распространен метод подземной выплавки серы. Пирит нагревают в специальных печах до 600°C, при этом он разлагается с выделением свободной серы:



Серу получают также из полиметаллических сульфидных руд.

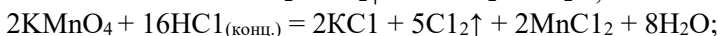
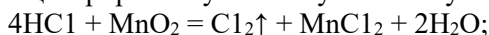
Получение галогенов. Фтор получают электролизом жидкого фтороводорода:



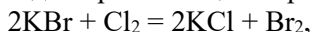
Хлор в промышленности получают электролизом раствора хлорида натрия:



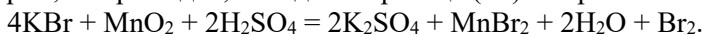
В лаборатории хлор получают, действуя сильными окислителями (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2) на концентрированную соляную кислоту:



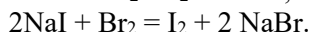
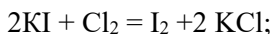
Бром выделяют из бромидов при помощи хлора:



а в лаборатории, из бромидов, оксидом марганца (IV) и серной кислотой:

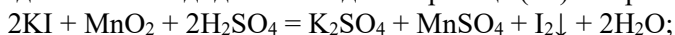


Обычно йод вытесняют из солей более активным хлором или бромом:

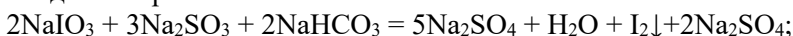


В лаборатории йод можно получить:

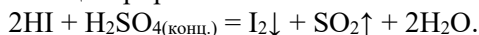
1) взаимодействием иодидов с оксидом марганца (IV) и серной кислотой:



2) из иодата натрия:



3) окислением HI концентрированной H_2SO_4 :



Применение неметаллов и их соединений

Наибольшее сельскохозяйственное значение имеют соединения элементов VA подгруппы (азота, фосфора, мышьяка), а также элементов IIIA подгруппы (бора) и VIIA подгруппы (фтора и хлора).

Элементарные вещества и соединения некоторых *p*-элементов имеют большое значение для новой техники. Например, элементы IVA подгруппы кремний и германий – полупроводники; широко применяется в промышленности алмаз.

Большое значение в сельскохозяйственном производстве имеют *азотные удобрения*. Они характеризуются содержанием в них N_2O_5 :

Аммиак жидкий NH_3 (82,4%);

Аммиачная вода $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (20–28%);

Хлорид аммония NH_4Cl (25%);

Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (21%);

Мочевина, карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (46,5%);
 Нитрат аммония, аммиачная селитра NH_4NO_3 (35%);
 Нитрат натрия, натриевая селитра NaNO_3 (16%);
 Нитрат кальция, кальциевая селитра $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (15–15,5%);
 Нитрат калия, калийная селитра KNO_3 (13%).

Соли H_3PO_4 используется в качестве удобрений, а также как пестициды для борьбы с сорной растительностью.

Растения не могут нормально расти и развиваться при недостатке фосфора в почве – особенно зерновые культуры, сахарная свекла, хлопчатник. Поэтому необходимо вносить *фосфорные удобрения*, характеризующиеся содержанием P_2O_5 :

Фосфоритная и апатитная мука $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (15–35% P_2O_5);
 Двойной суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (до 35% P_2O_5);
 Нитрофоска $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{KNO}_3$ (10% P_2O_5 , 11% K_2O , 11% N_2O_5);
 Аммофос $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (35–50% P_2O_5 , 9–12% N_2O_5);
 Нитрофосфат $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (14–27% P_2O_5 , 21–24% N_2O_5);
 Преципитат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30–35% P_2O_5);
 Простой суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (14–20% P_2O_5);
 Обесфторенный фосфат, термофосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (20–32% P_2O_5).

Фосфорная кислота используется при производстве реактивов для получения органических веществ и создания защитных покрытий на металлах. Фосфаты кальция и аммония применяются для производства эмалей.

14.5. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «НЕМЕТАЛЛЫ»

Лабораторные работы «Неметаллы IIIA подгруппы»

О п ы т 1. Получение борной кислоты из буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Выполнение работы. В пробирку с 5–6 каплями горячего насыщенного раствора буры внесите 2–3 капли H_2SO_4 (конц.), отметьте быстрое выпадение кристаллов борной кислоты.

Запись данных опыта. Напишите молекулярное уравнение реакции получения борной кислоты. Солью какой кислоты является бура? Напишите эмпирическую формулу этой кислоты. Дайте химическое название буры.

О п ы т 2. Получение ортоборной кислоты

Выполнение работы. В пробирку с 5–6 каплями горячего насыщенного раствора буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ внесите 2–3 капли концентрированной H_2SO_4 . Отметьте быстрое выпадение кристаллов борной кислоты.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции получения борной кислоты из тетрабората натрия и серной кислоты. Солью какой кислоты является тетраборат натрия? Напишите формулу этой кислоты.

О п ы т 3. Кислотные свойства ортоборной кислоты

Выполнение работы. В 3 пробирках с 5–8 каплями горячей дистиллированной воды растворите по несколько кристалликов борной кислоты. В одну из пробирок прибавьте 3–5 капель нейтрального раствора лакмуса. Отметьте изменение его окраски.

В другую пробирку внесите кусочек магнитной ленты или 1 микрошпатель порошка магния. Отметьте выделение газа. Какого?

В третью пробирку опустите на несколько секунд полоску универсальной индикаторной бумаги и сравните ее окраску с окраской эталонной шкалы.

Сделайте вывод о pH борной кислоты в полученном растворе.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций: а) взаимодействия борной кислоты с магнием; б) диссоциации борной кислоты; в) значение pH в полученном растворе борной кислоты и величину константы диссоциации 1-й ступени (используя справочные материалы). Сильным или слабым электролитом является борная кислота?

О п ы т 4. Окрашивание пламени

Выполнение работы. Накалите в пламени горелки платиновую проволочку, отметьте цвет пламени. Опустите накаленную проволочку в порошок борной кислоты и вновь внесите в пламя (у края внешнего конуса). Какую окраску пламени дает борная кислота?

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемое явление.

О п ы т 5. Гидролиз тетрабората натрия

Выполнение работы. В пробирку с 5–6 каплями нейтрального раствора лакмуса добавьте 3–4 капли раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Как изменилась окраска лакмуса?

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакции ступенчатого гидролиза тетрабората натрия, учитывая, что в результате первой ступени гидролиза образуется борная ортокислота и метаборат натрия NaBO_2 , по второй ступени – борная ортокислота и едкий натр.

О п ы т 6. Получение малорастворимых боратов

Выполнение работы. В три пробирки внесите по 3–4 капли насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и добавляйте по несколько капель растворов: в первую – нитрата серебра, во вторую – сульфата меди, в третью – сульфата алюминия. Отметьте цвета выпавших осадков.

Запись данных опыта. Напишите уравнения протекающих реакций, учитывая, что во всех реакциях участвует вода и получается борная ортокислота; выпадающие осадки представляют собой в первой пробирке метаборат серебра, во второй – основную соль меди CuOHBO_2 – метаборат гидроксомеди, в третьей пробирке – гидроксид алюминия. Почему в двух последних случаях не получились средние соли – борат меди и борат алюминия? Ответ объясните, написав уравнения соответствующих реакций.

О п ы т 7. Получение перлов буры

Борнокислые соли некоторых металлов характерно окрашены, и их растворы в расплавленной буре после охлаждения образуют цветные стекла, которые называются перлами.

Выполнение работы.

а) Получение перла $\text{Co}(\text{BO}_2)_2$.

Несколько кристалликов буры положите на предметное стекло и рядом на некотором расстоянии немного растертого в порошок нитрата кобальта.

Нагрейте в пламени горелки платиновую проволочку с ушком на конце и коснитесь ею кристалликов буры. Снова нагрейте проволочку с кристалликами буры до сплавления их в прозрачную стекловидную массу. Слегка охлажденной каплей осторожно коснитесь порошка нитрата кобальта, чтобы захватить очень малое количество соли. Затем снова нагрейте проволочку в пламени горелки до получения однородной стекловидной массы. Охладите перл и отметьте его окраску.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций разложения тетрабората натрия на метаборат натрия и борный ангидрид и взаимодействия борного ангидрида с нитратом кобальта, протекающего с образованием метабората кобальта и оксида азота (V).

Напишите общее уравнение реакции взаимодействия буры с нитратом кобальта.

После опыта платиновую проволочку следует очистить, для чего легким постукиванием раздробите перл, промойте в соляной кислоте и прокалите проволочку в пламени горелки.

б) Получение перла $\text{Cr}(\text{BO}_2)_3$

Повторите предыдущий опыт, заменив нитрат кобальта сульфатом хрома.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакций: разложения тетрабората натрия и взаимодействия борного ангидрида с сульфатом хрома.

Напишите общее уравнение реакции взаимодействия сульфата хрома с бурой. Очистите проволочку, как указано выше.

14.6. УПРАЖНЕНИЯ И ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «НЕМЕТАЛЛЫ IV ГРУППЫ»

1. Напишите примеры соединений элементов IV группы, в которых они проявляют степени окисления +4 и –4. Какова их валентность в этих соединениях? Ответ мотивируйте.

2. Сравните электронные конфигурации атомов элементов подгруппы углерода и подгруппы азота. Почему для углерода возможен переход $s^2p^2 \rightarrow sp^3$?

3. Как, исходя из строения атома объяснить, что при переходе от углерода к свинцу неметаллические свойства ослабевают и возрастают металлические?

4. Составьте уравнения реакций, характеризующие свойства оксида углерода (IV).

5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращение: $\text{C} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{KHCO}_3$.

6. Напишите электронные формулы атомов элементов четвертой группы. На каких подуровнях находятся валентные электроны?

7. Приведите примеры и составьте уравнения реакций, в которых углерод проявляет восстановительные и окислительные свойства.

8. Каково строение молекулы оксида углерода (IV)? Расскажите о получении, свойствах и применении оксида углерода (IV).

9. Напишите уравнения диссоциации угольной кислоты. Какие соли она образует и при каких условиях?

10. Назовите гидриды углерода. Каков их состав, свойства?

11. Какой газ образуется: а) при сильном прокаливании смеси известняка; б) при сильном прокаливании смеси известняка с углем?

12. Сколько литров CO_2 можно получить из 600 кг известняка, содержащего 30% примесей?

13. Оксид углерода (IV), полученный при разложении 12,5 г, известняка, пропустили через раствор, содержащий 5 г гидроксила кальция. Какая соль и сколько граммов получено, если массовая доля CaCO_3 в известняке составляет 80%?

14. Смесь CO и CO_2 массой 10 г занимает объем 6,72 л. Определите объемный состав газов.

15. Смесь CO и CO_2 объемом в 1 л пропустили через 50 г 3,32%-ного раствора гидроксида калия. При этом образовалась кислая соль. Каков объемный состав смеси?

16. Как получить карбонат и гидрокарбонат натрия? Напишите соответствующие уравнения реакций.

17. В результате каких химических реакций из углерода можно получить: Al_2C_3 , CaC_2 , CO, CO_2 , CS_2 ?

18. Какую среду имеет раствор карбоната калия? Ответ подтвердите молекулярными и ионными уравнениями гидролиза этой соли.

19. Напишите электронную формулу атома кремния. Почему неметаллические свойства кремния выражены слабее, чем у углерода?

20. Природные соединения кремния и его получение.

21. Какова общая формула поликремниевых кислот? Как их можно получить? Назовите их важнейшие свойства.

22. Карборунд, получение, свойства и применение.

23. Что такое кварц? Каковы свойства кварцевого стекла? Где оно применяется?

24. Что такое силикагель? Опишите адсорбционные свойства угля и силикагеля.

25. Напишите уравнения реакций, протекающих при прокаливании: а) песка и соды; б) песка и едкого натра; в) поташа и кремниевой кислоты; г) кремнезема и гашеной извести. Объясните сходства и различия в свойствах CO_2 и SiO_2 ; H_2SiO_3 и H_2CO_3 .

26. Обычное стекло содержит 13% оксида натрия, 11,7% оксида кальция и 75,3% оксида кремния (IV). Выразите состав нормального стекла формулой в виде соединения оксидов.

27. Напишите уравнение реакций взаимодействия силицида магния: а) с водой; б) с соляной кислотой; в) с раствором едкого натрия.

28. В виде каких соединений находится кремний в природе. Приведите примеры природных силикатов. Какие процессы происходят при их разрушении?

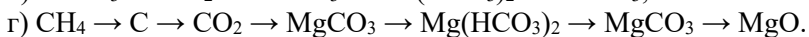
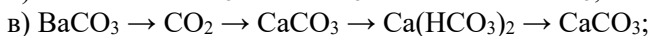
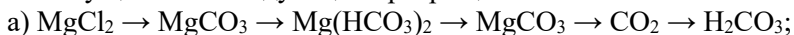
29. Напишите уравнения реакций получения кремниевой кислоты в молекулярном и ионном виде. Как диссоциирует кремниевая кислота? Напишите выражение константы диссоциации по первой ступени.

30. Напишите уравнение гидролиза Na_2SiO_3 . Как изменяется степень гидролиза Na_2SiO_3 при добавлении к раствору хлорида аммония?

31. Охарактеризуйте физические и химические свойства оксида кремния (IV), его отношение к воде, кислотам и щелочам.

32. Какие из перечисленных газов при пропускании их через раствор щелочи вступают с ней в реакции: а) CO ; б) CO_2 ; в) HCN ; г) CF_4 ?

33. Осуществите следующие превращения:



14.7. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «НЕМЕТАЛЛЫ IV ГРУППЫ»

О п ы т 1. Адсорбционные свойства угля

а) Адсорбция красящих веществ из раствора.

Выполнение работы. В пробирку до 1/2 ее объема налейте светло-розовый раствор фуксина. Внесите в раствор немного активированного угля. Плотно закройте пробирку пальцем и энергично встряхивайте ее 2–3 мин. Дайте раствору отстояться и отметьте его обесцвечивание.

Опишите наблюдаемые явления.

б) Адсорбция ионов из раствора.

Выполнение работы. В пробирку внесите 2–3 капли 0,01 н. раствора нитрата свинца. Добавьте к нему одну каплю 0,1 н. раствора иодида калия. Полученный осадок иодида свинца сохраните для сравнения. В другую пробирку до половины ее объема налейте 0,01 н. раствора нитрата свинца и внесите небольшое количество (3–4 микрошпателя) порошка активированного угля. Закрыв отверстие пробирки пальцем, энергично встряхивайте ее 2–3 мин. Отделите жидкость от угля, для чего, обернув кончик капельной пипетки маленьким кусочком фильтровальной бумаги или ваты, отберите 3–4 капли прозрачного раствора и перенесите его в другую пробирку. Добавьте туда же одну каплю 0,1 н. раствора KI .

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемое явление. Составьте уравнение реакции. Сравните количество осадка иодида свинца, полученного в первом и втором случаях. Чем объясните различие?

О п ы т 2. Восстановительные свойства угля

а) Восстановление углем оксида меди (II).

Выполнение работы. Смешайте один объём порошка оксида меди (II) с двумя объёмами порошка угля. Приготовленную смесь поместите в цилиндрическую пробирку, которую укрепите в штативе горизонтально.

Полученную смесь раскалите сильным пламенем горелки в течение 10–12 мин. После охлаждения смесь перенесите на лист белой бумаги. Отметьте цвет полученного продукта. Обратите внимание на блестящий красноватый налет, образовавшийся на стенках пробирки, и объясните его образование.

Запись данных опыта. Напишите уравнение соответствующей реакции, укажите окислитель и восстановитель.

б) Восстановление углем серной кислоты.

Выполнение работы. В микроколбочку или цилиндрическую пробирку поместите 2–3 капли концентрированной серной кислоты (плотность $1,84 \text{ г/см}^3$) и маленький кусочек угля. Укрепите микроколбочку в штативе и на маленьком пламени горелки осторожно подогрейте ее. Наблюдайте выделение пузырьков газа. По запаху определите один из выделяющихся газов.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции, учитывая, что углерод окисляется до диоксида углерода. Какое вещество восстановилось?

О п ы т 3. Получение оксида углерода (IV) и его растворение в воде

Выполнение работы. В микроколбочку положите 3–4 маленьких кусочка мрамора. Укрепите колбочку в штативе вертикально, внесите в нее 5 капель воды и 10 капель концентрированной соляной кислоты. Быстро закройте колбочку пробкой с газоотводной трубкой. Конец трубки опустите в пробирку с нейтральным раствором лакмуса и пропускайте газ 2–3 мин. Отметьте изменение окраски лакмуса.

Запись данных опыта. Опишите проделанную работу. Напишите уравнение реакции образования оксида углерода (IV) и схему равновесия, существующего в его водном растворе диоксида углерода. Как сместится это равновесие при добавлении в раствор щелочи, кислоты? Укажите причину смещения равновесия в каждом случае.

О п ы т 4. Малорастворимые карбонаты некоторых металлов

Получение карбонатов щелочноземельных металлов и их растворение в уксусной кислоте.

Выполнение работы. В трех пробирках получите карбонаты кальция, стронция и бария взаимодействием растворов соответствующих солей с карбонатом натрия (по 3–4 капли). Дайте растворам отстояться, удалите пипеткой часть жидкости и добавьте к осадкам по одной капле уксусной кислоты. Что наблюдается?

Запись данных опыта. Отметьте выпадение осадков, их цвет и растворение в уксусной кислоте, сопровождающееся выделением газа. Напишите ионно-молекулярные уравнения всех протекающих реакций.

О п ы т 5. Гидролиз карбоната и гидрокарбоната натрия

Выполнение работы. В две пробирки внесите по 3–4 капли нейтрального раствора лакмуса. В одну из пробирок добавьте 1–2 капли раствора карбоната натрия, в другую – такое же количество раствора гидрокарбоната натрия. Отметьте различие в окраске лакмуса.

Запись данных опыта. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения реакции гидролиза первой и второй солей. В каком случае гидролиз протекает слабее? Почему?

О п ы т 6. Влияние иона CO_3^{2-} на гидролиз некоторых солей

Выполнение работы. К растворам солей железа (III) и олова (II) (3–4 капли) добавьте по 3–5 капель раствора карбоната натрия.

Запись данных опыта. Отметьте выделение газа и образование осадков гидроксидов железа и олова. Напишите уравнения реакций гидролиза указанных солей при добавлении к ним карбоната натрия. Почему в присутствии иона CO_3^{2-} гидролиз практически протекает до конца?

О п ы т 7. Термическое разложение карбонатов

Выполнение работы. В две пробирки внесите отдельно небольшие количества (не более 1/8 пробирки) сухих солей: карбоната гидроксомеди и карбоната кальция (порошок мела). Пробирку с солью меди укрепите в штативе в слегка наклонном положении отверстием вниз. Закройте ее пробкой с изогнутой газоотводной трубкой, конец которой опустите в пробирку с известковой водой. Пробирку с солью нагревайте маленьким пламенем горелки.

Запись данных опыта. Что происходит с известковой водой? Чем объяснить это явление? Каков состав образовавшегося осадка? Напишите уравнения реакций разложения карбоната гидроксомеди (II) при нагревании и взаимодействия выделяющегося газа с известковой водой.

Аналогичный опыт повторите с солью кальция. Прокаливание CaCO_3 ведите более энергично и продолжительно. Наблюдайте соответствующие явления. Отметьте различие в термической устойчивости солей. Напишите уравнения реакций.

О п ы т 8. Получение геля и золя кремниевой кислоты

Выполнение работы. В две пробирки внесите по 4–5 капель в одну – силиката натрия, в другую – концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³). Добавьте в первую пробирку 6–7 капель 2 н. раствора соляной кислоты и во вторую – 1–2 капли насыщенного раствора силиката натрия. Закройте пробирки пальцем и встряхните их. Наблюдайте образование геля кремниевой кислоты в первой пробирке и золя – во второй. Полученный золь кремниевой кислоты нагрейте маленьким пламенем горелки до перехода в гель. Как называется процесс перехода золя в гель? Какое значение имеет нагревание?

Запись данных опыта. Опишите проделанную работу. Напишите уравнение реакции получения кремниевой метакислоты H_2SiO_3 (данная формула является условной, действительный состав кремниевых кислот более сложный и может быть выражен общей формулой $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

О п ы т 9. Адсорбирующие свойства силикагеля

Выполнение работы. Поместите в пробирку 5–7 капель раствора сульфата тетраамминмеди (II). В раствор всыпьте измельченный силикагель. Закройте пробирку пальцем и, энергично встряхивая, перемешайте раствор. Наблюдайте окрашивание силикагеля и ослабление окраски раствора вследствие адсорбции силикагелем ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Дайте раствору отстояться, слейте его с силикагеля или удалите пипеткой. Силикагель промойте 2–3 раза дистиллированной водой. Добавьте 5–10 капель соляной кислоты. Наблюдайте обесцвечивание силикагеля вследствие разрушения окрашенных ионов соляной кислотой по уравнению



О п ы т 10. Соли кремниевой кислоты

а) Получение силиката натрия (растворимого стекла).

Выполнение работы. Поставьте тигелек на фарфоровый треугольник, положите в него пинцетом кусочек едкого натрия величиной с горошину. Нагрейте тигель до полного расплавления щелочи. В расплавленную массу внесите один микрошпатель прокаленного силикагеля и снова нагрейте массу до полного расплавления. Чтобы убедиться, что получилась действительно соль кремниевой кислоты, проведите следующий опыт. Тигелек охладите, прибавьте в него 5–8 капель дистиллированной воды и тщательно перемешайте стеклянной палочкой. Несколько капель раствора перенесите пипеткой в цилиндрическую пробирку. В раствор прибавьте равный объем 2 н. раствора соляной кислоты и нагревайте маленьким пламенем горелки.

Запись данных опыта. Отметьте образование геля кремниевой кислоты. Напишите уравнение реакций получения силиката натрия и кремниевой метакислоты условной формулы H_2SiO_3 .

б) Получение малорастворимых солей кремниевой кислоты.

Выполнение работы. В 4 пробирки внесите по 3–5 капель растворов солей: в первую – хлорида кальция, во вторую – нитрата кобальта (II), в третью – нитрата свинца (II) и в четвертую – сульфата меди (II). Добавьте в каждую пробирку по 2–3 капли раствора силиката натрия. Отметьте цвета осадков.

Запись данных опыта. Напишите уравнения соответствующих реакций.

О п ы т 11. Гидролиз силиката натрия

Выполнение работы. В две пробирки внесите по 5–6 капель раствора силиката натрия; в одну из них добавьте каплю фенолфталеина. Отметьте появление красной окраски. На избыток какого иона это указывает? Во вторую пробирку добавьте 4–5 капель раствора хлорида аммония.

Запись данных опыта. Отметьте наблюдаемые явления и объясните различие в степени гидролиза силиката натрия в чистой воде и в присутствии хлорида аммония.

Напишите молекулярные и ионные уравнения обоих случаев гидролиза. Присутствие какого иона увеличило степень гидролиза во втором случае? Как уменьшить гидролиз силиката натрия?

14.8. УПРАЖНЕНИЯ И ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «НЕМЕТАЛЛЫ V ГРУППЫ»

1. Какой из элементов более электроотрицателен: а) P, Si, S; б) N, P, As?

Ответ мотивируйте.

2. Как изменяются прочность и восстановительная способность водородных соединений: а) у элементов VA подгруппы при переходе от азота к висмуту; б) у элементов одного и того же периода при переходе от VA к VIIA подгруппе?

3. Напишите уравнения реакций получения аммиака при условии, что одним из исходных веществ будет являться: а) азот; б) соль аммония; в) азотная кислота; г) нитрид алюминия.

4. Напишите уравнения реакций взаимодействия газообразного аммиака:

а) с сероводородом; б) с ортофосфорной кислотой; в) с хлором.

5. Напишите уравнения реакций взаимодействия гидроксида аммония, взятого в избытке, а) с серной кислотой; б) с сульфатом никеля (II), принимая, что координационное число никеля (II) равно 4.

6. Напишите уравнения реакций термической и электролитической диссоциации: а) хлорида аммония; б) карбоната аммония; в) гидроксида аммония.

7. Напишите уравнения реакций получения оксида азота (II) тремя различными способами. Укажите, окислился или восстановился азот в каждой из этих реакций?

8. Напишите уравнения реакций получения оксида азота (IV): а) из азотной кислоты; б) разложением соли; в) синтезом газообразных веществ.

9. Напишите в молекулярном виде уравнения реакций перехода:

а) $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$; б) $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2^-$; в) $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$; г) $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$.

10. Напишите уравнения реакций разложения нитрата и нитрита аммония. NO_3^- ; NO_2^- .

11. Напишите уравнения реакций взаимодействия с разбавленной и концентрированной азотной кислотой: а) цинка; б) железа; в) меди; г) сурьмы.

12. С помощью какой реакции можно отличить ионы NO_3^- от ионов NO_2^- ?

13. Напишите уравнения реакций: а) получения хлорида фосфора (III); б) его окисления в хлорид фосфора (V); в) гидролиза хлорида фосфора (III) и хлорида фосфора (V).

14. Напишите уравнения реакций получения ортофосфорной кислоты: а) из фосфата кальция; б) окислением красного фосфора концентрированной азотной кислотой, в) растворением оксида фосфора (V) в воде; г) гидролизом бромида фосфора (V).

15. Напишите уравнения ступенчатой диссоциации ортофосфорной кислоты. Концентрация какого аниона в растворе наибольшая? Чем это объясняется?

16. Вычислите молярную массу эквивалента ортофосфорной кислоты в реакциях нейтрализации ее до среднего фосфата кальция, гидрофосфата кальция, дигидрофосфата кальция, написав соответствующие уравнения реакций.

17. Для какого из гидроксидов более характерны свойства оснований:
а) гидроксид мышьяка (III), гидроксид сурьмы (III) или гидроксид висмута (III);
б) гидроксид сурьмы (III) или гидроксид сурьмы (V)? Ответ мотивируйте.

14.9. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «НЕМЕТАЛЛЫ V ГРУППЫ»

О п ы т 1. Получение азота и нитрида магния

Выполнение работы. Соберите прибор (рис. 14.1). В цилиндрическую пробирку 1 насыпьте смесь измельченных кристаллов дихромата калия и сульфата аммония, трубку 2 наполните просушенным хлористым кальцием, в тугоплавкую трубку 3 поместите порошок магния. Все части прибора соедините и укрепите в штативе как указано на рисунке. Пробирку 1 осторожно нагревайте на маленьком пламени горелки, при этом смесь спокойно разлагается. Одновременно другой горелкой, сначала осторожно, а затем сильнее нагревайте порошок магния в трубке 3 в токе азота в течение 5–7 мин. После чего, дав трубке охладиться, отсоедините ее от прибора и извлеките полученный нитрид магния.

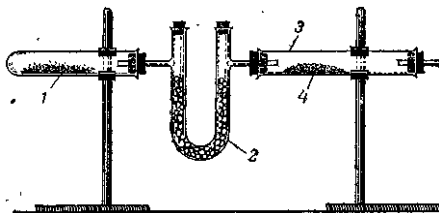


Рис. 14.1. Прибор для получения нитрида магния: 1 – пробирка для получения азота; 2 – хлоркальцевая трубка; 3 – тугоплавкая трубка; 4 – порошок магния.

Поместив его в тигелек или пробирку, добавьте 1–2 капли воды. Определите по запаху выделение аммиака.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций: а) взаимодействия дихромата калия с сульфатом аммония, учитывая, что при этом азот аммонийной группы окисляется до свободного азота, а $K_2Cr_2O_7$ восстанавливается до Cr_2O_3 ; б) образования нитрида магния при взаимодействии азота с магнием; в) разложения нитрида магния водой.

Примечание. Работа проводится совместно двумя студентами.

Подержите над отверстием пробирки или над тиглем влажную красную лакмусовую бумажку. Что наблюдается?

О п ы т 2. Получение аммиака, его взаимодействие с водой и хлороводородом

Выполнение работы. Поместите в фарфоровый тигелек по 3–4 микрошпателя сульфата аммония и гашеной извести. Стеклопалочкой тщательно перемешайте смесь и небольшое ее количество поместите в цилиндрическую пробирку (около $\frac{1}{2}$ объема). Отметьте запах аммиака. Пробирку укрепите в штативе, закрыв пробкой с отводной трубкой, конец которой опустите в кони-

ческую пробирку с водой около 2/3 объема (рис. 14.2). На слабом пламени горелки нагревайте смесь 3–5 мин, пропуская аммиак в воду, после чего пробирку с полученным раствором оставьте, закройте пробкой и сохраните для следующего опыта, а к отверстию отводной трубки поднесите стеклянную палочку, смоченную концентрированной соляной кислотой (плотность 1,19 г/см³), влажную красную лакмусовую бумажку.

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемые явления и объясните их. Напишите уравнения реакций: а) получения аммиака; б) взаимодействия аммиака с водой, приводящее частично к образованию иона аммония:

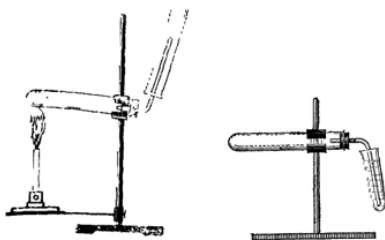
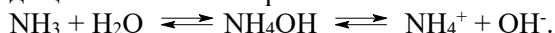


Рис 14.2. Прибор для получения аммиака

в) взаимодействия аммиака с хлороводородом.

Процесс можно рассматривать как протонирование молекулы аммиака, так как последняя является лучшим акцептором протона, чем молекула воды.

Опыт 3. Равновесие в водном растворе аммиака

Выполнение работы. Полученный в опыте 2 раствор аммиака разделите на две пробирки. В одну из них добавьте одну каплю фенолфталеина. Отметьте окраску раствора. На присутствие каких ионов она указывает? Добавьте в раствор 3–4 микрошпателя хлорида аммония и размешайте раствор. Как изменилась интенсивность окраски? Почему? К раствору аммиака во второй пробирке добавьте 5–6 капель раствора сульфата алюминия. Отметьте исчезновение запаха аммиака.

Запись данных опыта. Напишите: а) схему равновесия в водном растворе аммиака (см. опыт 2); б) молекулярное и ионное уравнения реакций взаимодействия сульфата алюминия с водным раствором аммиака.

Укажите, в каком направлении смещается равновесие в водном растворе аммиака при добавлении к нему хлорида аммония? Сульфата алюминия?

Как при этом изменяется концентрация компонентов данной равновесной системы: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$.

В каком направлении сместится равновесие данной системы при добавлении соляной кислоты? Почему?

О п ы т 4. Восстановительные свойства аммиака

Выполнение работы. В три пробирки внесите отдельно по 3–4 капли растворов: а) бромной воды; б) перманганата калия; в) дихромата калия. В каждую из пробирок добавьте по 3–5 капель 25%-ного раствора аммиака. В каждом случае растворы слегка подогрейте до изменений их окраски.

Запись данных опыта. Напишите соответствующие уравнения реакций, учитывая, что в каждом случае аммиак в основном окисляется до свободного азота, KMnO_4 восстанавливается до MnO_2 , а $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – до Cr_2O_3 . Во всех случаях отметьте изменение окраски растворов.

О п ы т 5. Гидролиз солей аммония

Выполнение работы. В три пробирки налейте по 5–6 капель нейтрального раствора лакмуса. В каждую из пробирок отдельно добавьте по 2–3 микрошпателя кристаллов хлорида, нитрата и ацетата аммония. Каждый раствор перемешайте чистой стеклянной палочкой.

Запись данных опыта. Отметьте изменение окраски лакмуса в каждом случае. Напишите в молекулярном и ионном виде соответствующие уравнения реакций гидролиза.

О п ы т 6. Качественная реакция NH_4^+ -иона

Выполнение работы. В пробирку внесите 2–3 капли раствора соли аммония и добавьте столько же 2 н. раствора гидроксида натрия (или калия). Слегка нагрейте пробирку и над ее отверстием подержите влажную красную лакмусовую бумажку. По запаху и по изменению цвета лакмусовой бумажки убедитесь в выделении аммиака и образовании OH^- -иона.

Запись данных опыта. Напишите в молекулярной и ионной форме уравнение реакции. Можно ли этой реакцией обнаружить NH_4^+ -ион в присутствии солей KCl , NaNO_3 ? Ответ мотивируйте.

О п ы т 7. Получение оксида и диоксида азота, исследование их свойств

Выполнение работы. В маленький кристаллизатор или фарфоровую чашку налейте воды. Коническую пробирку наполните водой, закрывая отверстие пальцем и, перевернув вверх дном, поместите в кристаллизатор. Открывая под водой пробирку, следите, чтобы вода из нее не вылилась и в нее не проник воздух. В микроколбочку с газоотводной трубкой поместите 2–3 маленьких кусочка медной стружки и 2–4 капли разбавленной азотной кислоты (плотность 1,12 г/см³). Колбочку укрепите в штативе вертикально и, если реакция идет недостаточно энергично, слегка подогрейте маленьким пламенем горелки. Газоотводную трубку опустите в кристаллизатор и подведите под пробирку с водой. Заполнив пробирку выделяющимся газом примерно на $\frac{3}{4}$ ее объема (в пробирке должна остаться вода), закройте ее под водой пальцем и, вынув из воды, переверните дном вниз.

Открыв на 1–2 с отверстие пробирки, наблюдайте побурение бесцветного газа (пробирку держите на белом фоне). Закрыв пробирку пальцем, встряхните ее несколько раз до полного поглощения водой полученного бурого газа. Снова

откройте пробирку и наблюдайте побурение газа вторично и его растворение в воде при встряхивании. К полученному раствору добавьте 1–2 капли нейтрального раствора лакмуса. Отметьте изменение окраски и сделайте вывод о реакции среды в растворе.

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакций: а) получения оксида азота (II) взаимодействием меди с разбавленной азотной кислотой; б) окисления оксида азота (II) до диоксида и реакцию димеризации последнего, напишите графические и электронные формулы этих оксидов. Объясните, чем объясняется легкая окисляемость NO и способность NO₂ к полимеризации; в) взаимодействия NO₂ с водой, сопровождающегося образованием азотной кислоты и оксида азота (II).

О п ы т 8. Получение оксида азота (III) и его разложение

Выполнение работы. Внесите в пробирку 3–4 капли насыщенного раствора нитрита калия и добавьте одну каплю 2 н. раствора серной кислоты. Отметьте появление в растворе голубой окраски N₂O₃, который является ангидридом неустойчивой азотистой кислоты. Объясните образование над раствором бурого газа.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций взаимодействия нитрита калия с серной кислотой, протекающего с образованием N₂O₃, и распада образовавшегося оксида N₂O₃ на NO и NO₂ (реакция диспропорционирования).

О п ы т 9. Восстановительные и окислительные свойства нитритов

Выполнение работы. В три пробирки внесите по 3–4 капли: в первую – иодида калия, во вторую – перманганата калия, в третью – дихромата калия. Во все пробирки добавьте по 2–4 капли 2 н. раствора серной кислоты и 4–5 капель раствора нитрита калия.

Запись данных опыта. Отметьте изменение окраски растворов в каждом случае. Напишите уравнения протекающих реакций, учитывая, что в первой пробирке нитрит калия восстанавливается до NO, во второй – KMnO₄ переходит в сульфат марганца (II), в третьей K₂Cr₂O₇ – в сульфат хрома (III). В какое соединение переходит при этом нитрит калия? Укажите, в каком случае он является окислителем, в каком восстановителем? Почему нитриты могут проявлять те и другие свойства?

О п ы т 10. Окислительные свойства азотной кислоты

Выполнение работы. Внесите в пробирку 3–4 капли концентрированной азотной кислоты (плотность 1,4 г/см³) и маленький кусочек медной стружки. В другую пробирку внесите 2 капли раствора азотной кислоты (плотность 1,12 г/см³) и 2 капли воды. Подученный раствор размешайте стеклянной палочкой, после чего внесите в него также кусочек медной стружки. Пробирку с разбавленной азотной кислотой слегка подогрейте. Обе пробирки держите на белом фоне. Отметьте различие течения реакций в обоих случаях.

Запись данных опыта. Какой газ выделяется в первой пробирке, какой – во второй? Напишите уравнения соответствующих реакций. Чем объяснить легкое пожелтение выделяющегося газа во второй пробирке в начале реакций?

Опыт 11. Окислительные свойства нитратов

Выполнение работы. В тигелек поместите по 5–10 капель 0,5 н. раствора нитрата калия и концентрированного раствора щелочи. Добавьте 2–3 микрошпателя порошка алюминия или магния. Поставьте тигелек на асбестовую сетку и осторожно нагрейте раствор (не кипятите!). В пары над тигельком внесите влажную красную лакмусовую бумажку. По ее посинению и по запаху (осторожно!) убедитесь в выделении аммиака. Этот опыт может служить реакцией обнаружения иона NO_3^- в отсутствии ионов NO_2^- и NH_4^+ .

Запись данных опыта. Отметьте наблюдаемые явления. Напишите уравнение реакции окисления Mg или Al нитратом калия в щелочной среде, учитывая, что алюминий в сильнощелочной среде окисляется с образованием иона $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. В виде какого соединения в данном случае получается магний?

Термическое разложение нитратов

Все нитраты при нагревании разлагаются с выделением свободного кислорода, вследствие чего в расплаве являются сильными окислителями. При этом нитраты щелочных металлов переходят в нитриты, а нитраты щелочноземельных и тяжелых металлов разлагаются с образованием их оксидов и диоксида азота. Нитраты малоактивных металлов с положительным электродным потенциалом разлагаются с выделением свободных металлов, а также диоксида азота. Во всех случаях протекают внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции.

Опыт 12. Разложение нитрата калия

Выполнение работы. В цилиндрическую пробирку поместите 3–4 кристаллика нитрата калия. Пробирку укрепите в штативе вертикально и нагревайте на пламени горелки до расплавления соли и начала выделения пузырьков газа. Внесите в пробирку тлеющую лучинку. Какой газ выделяется? Продолжайте нагревание до полного прекращения выделения пузырьков газа. Докажите образование нитрита калия при разложении нитрата. Для этого после охлаждения пробирки внесите в нее 4–6 капель воды и, помешивая стеклянной палочкой, растворите твердый остаток. По 2–3 капли полученного раствора внести в две пробирки, в одной из которых содержатся 3–4 капли раствора иодида калия, подкисленного 2 каплями 2 н. серной кислоты, а в другой 3–4 капли подкисленного раствора перманганата калия. Отметьте, как изменилась окраска растворов в первом и во втором случае. Проверьте, взаимодействует ли KNO_3 с KI.

Запись данных опыта. Напишите уравнения всех протекающих реакций.

Опыт 13. Разложение нитрата свинца

Выполнение работы. В цилиндрическую пробирку поместите 1–2 микрошпателя сухой соли нитрата свинца. Пробирку укрепите в штативе горизонтально и осторожно нагрейте. Определите по цвету один из выделяющихся (кроме кислорода) газов.

Запись данных опыта. Сделайте вывод о составе газообразных продуктов разложения нитрата свинца. Какое вещество осталось в пробирке? Укажите его

цвет и напишите формулу. Напишите уравнение реакции разложения нитрата свинца. Укажите окислитель и восстановитель.

О п ы т 14. Разложение нитрата серебра

Выполнение работы. В цилиндрическую пробирку поместите несколько кристалликов нитрата серебра. Пробирку укрепите в штативе горизонтально и на маленьком пламени горелки нагрейте соль до полного разложения. Отметьте окраску выделяющихся газообразных продуктов.

Запись данных опыта. Какие газы выделяются при разложении нитрата серебра? Напишите уравнение реакции, учитывая, что, кроме газообразных продуктов разложения, получается металлическое серебро.

Опыты с фосфором и его соединениями

Все опыты с белым и красным фосфором, а также с фосфористым водородом производить под тягой!

Белый фосфор ядовит и легко воспламеняется. Работа с ним требует особой осторожности. Белый фосфор разрешается брать только пинцетом. К месту проведения опыта фосфор следует переносить только в чашечке или ступке с водой.

Ожоги, вызываемые фосфором, очень опасны. В случае попадания белого фосфора на кожу необходимо тотчас же удалить его и промыть обожженное место 2%-ным раствором нитрата серебра, или сульфатом меди (II), или перманганатом калия.

После проведения опытов с белым и красным фосфором посуду следует погрузить на некоторое время в 10%-ный раствор сульфата меди (II), после чего вымыть обычным способом.

О п ы т 15. Получение фосфорного ангидрида

Выполнение работы. В фарфоровую чашку поместите ~ 0,3 г красного фосфора, подожгите его накаленной стеклянной палочкой и накройте горящий фосфор стеклянной воронкой, конец которой закрыт кусочком ваты (для уменьшения потерь образующегося оксида). Для увеличения доступа воздуха к горящему фосфору 1–2 раза слегка приподнимите воронку.

Наблюдайте осаждение фосфорного ангидрида на стенках воронки. Укажите цвет фосфорного ангидрида и его агрегатное состояние при комнатной температуре (белый, рыхлый).

По окончании опыта воронку с P_4O_{10} поместите в кольцо штатива для проведения последующих опытов.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции получения фосфорного ангидрида.

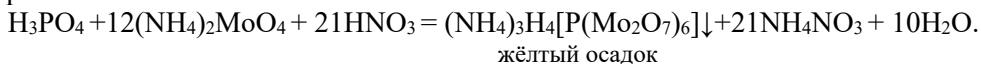
О п ы т 16. Получение метафосфорной кислоты

Выполнение работы. Полученный фосфорный ангидрид с помощью струи воды из промывалки смойте со стенок воронки небольшим количеством воды (5–10 мл) в стакан, поставленный под воронку. Образуется раствор метафосфорной кислоты.

Запись данных опыта. Отметьте окраску раствора. Напишите уравнение реакции получения метафосфорной кислоты.

О п ы т 17. Получение ортофосфорной кислоты (термический способ)

Выполнение работы. Внесите в пробирку небольшое количество красного фосфора (не больше одного микрошпателя) и прибавьте 3–5 капель концентрированной азотной кислоты (плотность 1,4 г/см³). Пробирку закрепите в штативе наклонно и слегка подогрейте маленьким пламенем до начала выделения газа. После чего нагревание прекратите. После охлаждения пробирки проведите характерную реакцию на ион PO_4^{3-} с молибдатом аммония, протекающую по уравнению



Для этого в цилиндрическую пробирку внесите 5–6 капель насыщенного раствора молибдата аммония, подкисленного HNO_3 (молибденовой жидкости), и прибавьте к нему каплю полученного в опыте раствора. Пробирку с раствором нагрейте на водяной бане. Выпадение желтого осадка подтверждает получение ортофосфорной кислоты. Данная реакция является качественной реакцией обнаружения иона PO_4^{3-} .

Запись данных опыта. Напишите:

- а) уравнение реакции получения ортофосфорной кислоты, учитывая, что при этом выделяется оксид азота (II);
- б) уравнение ступенчатой диссоциации ортофосфорной кислоты;
- в) уравнение реакции обнаружения иона PO_4^{3-} действием молибдата аммония.

О п ы т 18. Получение фосфорной кислоты из фосфоритной муки (экстракционный способ)

Выполнение работы. В фарфоровой чашке несколько минут кипятите 50 г фосфоритной муки со 100 мл серной кислоты. Затем содержимое чашки перенесите в стакан и после охлаждения разбавьте равным объемом холодной воды. Отфильтруйте от осадка сульфата кальция. Выпарьте прозрачный фильтрат. Он сгущается, приобретая консистенцию густого сиропа.

Запись данных опыта. Напишите уравнение получения фосфорной кислоты из фосфоритной муки ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).

О п ы т 19. Реакции ионов фосфорных кислот

Выполнение работы. 1. К раствору гидрофосфата натрия прилейте раствор AgNO_3 . Что представляет собой выпавший осадок? Каков его цвет? Испытайте отношение осадка к раствору азотной кислоты.

Запись данных опыта. Напишите ионно-молекулярные уравнения реакций.

2. К небольшому количеству раствора молибдата аммония, подкисленного раствором HNO_3 , прибавьте несколько капель раствора H_3PO_4 или ее соли. Смесь нагрейте. Что наблюдается? Каков вид и цвет осадка?

Запись данных опыта. Напишите качественную реакцию фосфат-иона.

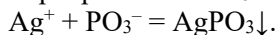
3. К растворам мета- и пирофосфата натрия в отдельных пробирках прилейте раствор AgNO_3 . Каков цвет выпавших осадков? Испытайте отношение осадков к раствору HNO_3 .

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций. В какой среде осаждаются соли серебра мета- и пирофосфорной кислот?

4. Налейте в две пробирки немного раствора белка в воде. Прилейте в одну пробирку раствор метафосфата натрия, во вторую – раствор пирофосфата натрия, затем в обе пробирки добавьте раствор уксусной кислоты. Наблюдайте, что происходит с белком в пробирке со смесью метафосфата натрия и уксусной кислоты.

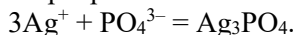
Запись данных опыта. На основании опытов 1–4 сделайте вывод, как определить присутствие ионов PO_3^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, PO_4^{3-} в растворе.

5. При действии нитрата серебра на ион PO_3^- выпадет белый осадок:



Для проведения реакции с метафосфорной кислотой раствор ее следует сильно разбавить водой или нейтрализовать содой до слабокислой реакции (испытание лакмусом).

6. При действии нитрата серебра на ион PO_4^{3-} выпадает желтый осадок:

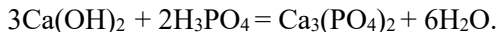


7. К сильно разбавленному раствору ортофосфорной кислоты (или ее соли) добавляют аммиачный раствор хлорида аммония с хлоридом магния и слегка подогревают. Образуется белый кристаллический осадок двойной соли ортофосфата магния – аммония $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, нерастворимый в аммиаке, но легко растворимый в разбавленных растворах минеральных кислот.

О П Ы Т 20. Получение солей ортофосфорной кислоты

а) Получение кальциевых солей ортофосфорной кислоты.

Выполнение работы. Получите кальциевые соли фосфорной кислоты. В пробирку налейте 5–6 мл известковой воды, добавьте 1–2 капли разбавленной в 15–20 раз ортофосфорной кислоты. Образуется нерастворимый в воде осадок фосфата кальция:



Осадок растворится в избытке кислоты. Для образования кислых фосфатов к полученному осадку добавьте 1–2 капли фосфорной кислоты; осадок растворяется, так как образуется дигидрофосфат кальция:



б) Получение и свойства кальциевых солей ортофосфорной кислоты.

Выполнение работы. Возьмите три конические пробирки. В одну пробирку внесите 3 капли раствора хлорида кальция, в другую – 3 капли раствора хлорида кальция и 3 капли раствора аммиака, в третью, как и в первую, – 3 капли раствора хлорида кальция. Затем в две первые пробирки прибавьте по 3 капли раствора Na_2HPO_4 , а в третью – 3 капли раствора NaH_2PO_4 . Что получается в каждой пробирке?

Запись данных опыта. Отцентрифугируйте осадки и испытайте их на растворимость в уксусной кислоте. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

в) Получение и свойства ортофосфатов бария, алюминия, железа.

Выполнение работы. Получите ортофосфаты бария, алюминия и железа. Для этого в три конические пробирки внесите по 5 капель растворов солей: в первую – хлорида бария, во вторую – сульфата алюминия, в третью – хлорида железа (III). Добавьте в каждую по 8–10 капель раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 . Отметьте цвета выпавших осадков.

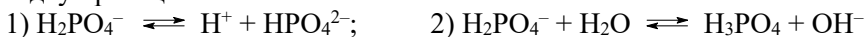
Содержимое каждой пробирки разделите пополам и на одну половину подействуйте (приливая по каплям и хорошо перемешивая стеклянной палочкой) 2 н. раствором уксусной кислоты, а на другую – 2 н. раствором соляной кислоты (с соблюдением тех же условий).

Запись данных опыта. Напишите ионно-молекулярные уравнения реакций получения и растворения в кислотах фосфатов бария, алюминия и железа. Объясните процесс растворения, пользуясь понятием произведения растворимости.

О п ы т 21. Гидролиз ортофосфатов натрия

Выполнение работы. В три пробирки внесите по 5–6 капель раствора нейтрального лакмуса. Одну пробирку оставьте как контрольную, а во вторую добавьте 3–4 кристалла фосфата натрия, в третью – столько же дигидрофосфата натрия. Содержимое второй и третьей пробирок тщательно размешайте чистыми стеклянными палочками до полного растворения солей. Отметьте изменение окраски лакмуса по сравнению с окраской в контрольной пробирке.

Запись данных опыта. На увеличение концентрации каких ионов указывает изменение окраски лакмуса при растворении фосфата и дигидрофосфата натрия? Напишите уравнение первой ступени гидролиза фосфата натрия в молекулярной и ионной форме. Кислотность раствора NaH_2PO_4 обусловлена тем, что из двух реакций:



первая – диссоциация H_2PO_4^- -иона – протекает более интенсивно, чем гидролиз этого иона, так как сопровождается образованием более слабого электролита HPO_4^{2-} по сравнению с H_3PO_4 ($K_{\text{дис}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 4,5 \cdot 10^{-12}$; $K_{\text{дис}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,9 \cdot 10^{-3}$).

О п ы т 22. Гидролиз хлоридов фосфора

Выполнение работы.

а) В пробирку внесите 3–4 капли хлорида фосфора (III). Наблюдайте образование тумана (гидролиз парами воды). Смочите стеклянную палочку концентрированным раствором аммиака и поднесите к отверстию пробирки. Наблюдайте образование густого белого дыма.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций гидролиза хлорида фосфора (III) и взаимодействия продукта гидролиза с аммиаком.

б) В пробирку к 3–4 каплям хлорида фосфора (V) добавьте столько же дистиллированной воды. Докажите образование хлороводорода (по покраснению влажной синей лакмусовой бумажки, если держать ее над отверстием пробир-

ки) и ортофосфорной кислоты (с магниезальной смесью: $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + 2\text{NH}_4\text{Cl}$).

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции гидролиза хлорида фосфора (V).

О п ы т 23. Получение малорастворимых ортофосфатов

Выполнение работы. В отдельные пробирки внесите по 5–6 капель 0,1 М растворов солей железа (II) и (III), алюминия, хрома, никеля, кобальта, марганца и добавьте в каждую пробирку по 5–6 капель 0,1 М раствора Na_2HPO_4 .

Запись данных опыта. Наблюдайте осаждение средних ортофосфатов. Отметьте цвет осадков. Напишите ионно-молекулярные уравнения реакций.

О п ы т 24. Отношение солей ортофосфорной кислоты к нагреванию

Выполнение работы.

а) В тигле прокалите 10 мин 0,5 г NaH_2PO_4 . После охлаждения соль растворите в 5 мл воды, к раствору добавьте 2–3 капли 1 М раствора HNO_3 и 5 мл водного раствора белка и нагрейте. Наблюдайте свертывание белка, что доказывает присутствие в растворе метафосфата.

Запись данных опыта. Составьте уравнение реакции термического разложения NaH_2PO_4 .

б) Аналогичный опыт проведите с Na_2HPO_4 . Гидрофосфат натрия при нагревании превращается в пирофосфат. Соль растворите и проверьте на свертываемость белка так же, как и в предыдущем опыте.

Запись данных опыта. Составьте уравнение реакции термического разложения Na_2HPO_4 .

О п ы т 25. Получение перлов фосфатов

Выполнение работы. Положите отдельно на фильтровальную бумагу или стеклышко кристаллы двойной соли гидрофосфата натрия-аммония $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, растертого в порошок нитрата кобальта (II) и порошокобразного оксида меди. Нагрейте пламенем горелки платиновую проволочку с петлей на конце. Нагретой проволочкой коснитесь кристаллов соли и снова нагрейте ее до расплавления приставших кристаллов. Наблюдайте разложение соли, сопровождающееся выделением аммиака, паров воды и образованием перла метафосфата натрия. Горячим перлом слегка коснитесь порошка соли кобальта и снова нагрейте его в окислительном пламени горелки. Отметьте цвет полученного перла в горячем состоянии и после охлаждения.

Очистите платиновую проволочку и повторите опыт, взяв вместо соли кобальта оксид меди.

Примечание. Для очистки платиновой проволочки слегка ударьте по перлу стеклянной палочкой или раскрошите его рукой. После этого проволочку прокалите в пламени горелки и промойте соляной кислотой.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций:

а) разложения гидрофосфата аммония-натрия;

б) взаимодействия оксида меди с метафосфатом натрия, протекающего с образованием двойной соли ортофосфорной кислоты CuNaPO_4 ;

в) взаимодействия нитрата кобальта с метафосфатом натрия, протекающего с образованием двойной соли CoNaPO_4 и неустойчивого оксида N_2O_5 .

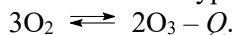
14.10. УПРАЖНЕНИЯ И ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «НЕМЕТАЛЛЫ VI ГРУППЫ»

1. Напишите электронные формулы атомов элементов шестой группы главной подгруппы и дайте общую характеристику.

2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



3. Реакция получения озона описывается уравнением



Укажите, каким образом (увеличением или уменьшением температуры и давления) можно повысить выход озона?

4. Дайте сравнительную характеристику сернистой, селенистой и теллуристой кислотам, указав изменения их устойчивости, кислотных свойств и окислительно-восстановительных свойств. Ответ проиллюстрируйте реакциями.

5. Сравните свойства серы и хлора. Какой из этих элементов является более типичным неметаллом?

6. Какими способами можно получить кислород в лаборатории и промышленности? Напишите соответствующие уравнения реакций.

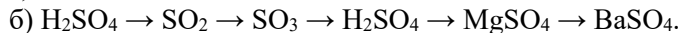
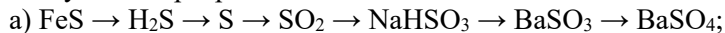
Составьте уравнения обменных реакций: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S} =$; $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{S} =$; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{MgSO}_4 =$; $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{S} =$; $\text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$; $\text{H}_2\text{S} + \text{NaOH} =$ (2 реакции); $\text{H}_2\text{S} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} =$ (кислая соль).

7. Составьте уравнения гидролиза BaS , Na_2SO_3 .

8. Постройте электронные формулы молекул H_2S , SO_3 , SO_2 и укажите валентность атома серы в них.

9. В лаборатории кислород получают нагреванием: а) HgO ; б) NaClO_3 . Составьте уравнения реакций и определите количество и объем (при н.у.) кислорода, полученного из 2 моль каждого реагента.

10. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



11. Какова реакция среды в растворах: а) Na_2S ; б) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; в) NaHS ? В растворе какой соли степень гидролиза наибольшая?

12. Объяснить изменение восстановительной способности в ряду: H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te .

13. Назвите соединения серы, в которых она является: 1) только восстановителем; 2) только окислителем; 3) восстановителем и окислителем.

14. Составьте уравнения реакций: а) концентрированной H_2SO_4 с магнием и с серебром; б) разбавленной H_2SO_4 с железом.

15. Одинаковое ли количество серной кислоты потребуется для растворения 40 г никеля, если в одном случае взять концентрированную кислоту, а в

другом – разбавленную? Какая масса серной кислоты пойдет на окисление никеля в каждом случае?

16. Напишите уравнение реакции получения тиосульфата натрия. Какова степень окисления серы в этом соединении? Окислительные или восстановительные свойства проявляет тиосульфат-ион? Приведите уравнения реакций.

17. Составьте уравнения взаимодействия концентрированной и разбавленной серной кислоты с кальцием, медью.

18. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

а) $S \rightarrow ZnS \rightarrow H_2S \rightarrow SO_2 \rightarrow H_2SO_3 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4$;

б) $ZnS \rightarrow SO_2 \rightarrow NaHSO_3 \rightarrow Na_2SO_3 \rightarrow SO_2$;

в) $Na_2SO_3 \rightarrow SO_2 \rightarrow K_2SO_3$; г) $ZnS \rightarrow H_2S \rightarrow Na_2S \rightarrow PbS$.

19. При помощи схем покажите распределение внешних электронов по орбиталям в атоме серы для трех его валентных состояний.

20. Сравните химические свойства кислот H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 . Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

21. Требуется осушить влажные газы: H_2S , CO_2 , SO_2 , H_2 , N_2 , NH_3 , HCl . Укажите, какие из них нельзя осушить пропусканием через склянку с $H_2SO_{4(конц.)}$. Ответ подтвердите уравнением реакций.

22. Имеются железо, сера, серная кислота (разбавленная). Приведите два способа получения сероводорода, используя только данные вещества.

23. Назовите известные вам простые вещества:

а) взаимодействующие с кислородом в обычных условиях;

б) взаимодействующие с кислородом при повышенных температурах;

в) непосредственно не соединяющиеся с кислородом.

24. Водород содержит примесь сероводорода. Каким из перечисленных ниже растворов можно воспользоваться для освобождения водорода от этой примеси: раствором едкого натра, раствором хлористого водорода, раствором нитрата свинца? Ответ подтвердите с помощью уравнений реакций в молекулярной и ионной форме.

14.11. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «НЕМЕТАЛЛЫ VI ГРУППЫ»

Опыты с серой и ее соединениями

О п ы т 1. Взаимодействие серы с металлами

(Работа проводится в вытяжном шкафу!)

а) Взаимодействие серы с железом.

Выполнение работы. Приготовьте 3,5 г смеси, содержащей эквивалентные количества серы и железа. Для опыта возьмите порошки восстановленного железа и серы. Рассчитанные количества железа и серы взвесьте на технических весах, тщательно перемешайте стеклянной палочкой. Всыпав полученную смесь в пробирку, укрепите ее вертикально в штативе. Нагрейте слегка всю смесь, а затем сильно грейте в одном месте у дна пробирки. Как только смесь распалится, горелку отставьте.

Запись данных опыта: Наблюдайте за протеканием реакции. Какое вещество образовалось в результате реакции? Отметьте его окраску. Напишите уравнение реакции.

б) Взаимодействие серы с алюминием.

Выполнение работы. Взвесьте на технoхимических весах 2,4 г порошка серы и эквивалентное количество порошка алюминия. Приготовьте однородную смесь серы и алюминия, насыпьте ее кучкой на металлический лист или асбестовый картон и поместите под тягой. Коснитесь смеси в одном месте кончиком длинной стеклянной палочки, нагретой предварительно в пламени газовой горелки.

При проведении опыта не наклоняйтесь над реакционной смесью!

Запись данных опыта. Отметьте происходящие явления. Какие наблюдаются признаки протекания химической реакции? Напишите уравнение реакции. Какие химические свойства проявляет сера при взаимодействии с металлами?

Опыт 2. Получение сероводорода и его горение

(Сероводород очень ядовит, поэтому все работы с ним нужно проводить в вытяжном шкафу!)

Выполнение работы. Соберите прибор, состоящий из пробирки с пробкой, в которую вставлена вертикально газоотводная трубка с оттянутым кончиком. Укрепите пробирку вертикально в штативе. Налейте в нее 1 мл 20%-ного раствора серной кислоты, бросьте в кислоту несколько кусочков сульфида железа, после чего закройте пробирку. Когда начнется энергичное выделение газа, зажгите его у отверстия газоотводной трубки. Составьте уравнение реакции полного сгорания сероводорода. Докажите экспериментально присутствие ожидаемых продуктов над пламенем горящего сероводорода с помощью влажной лакмусовой бумаги и сухой воронки. Неполное сгорание сероводорода происходит в том случае, когда пламя сероводорода соприкасается с холодным телом или при недостаточном количестве кислорода.

Запись данных опыта. Внесите в пламя горящего сероводорода холодную фарфоровую крышку от тигля. Наблюдайте образование на ней желтого налета. Что образовалось? Напишите уравнение реакции неполного сгорания сероводорода. Какие химические свойства проявляет сероводород в процессах горения?

Опыт 3. Получение сероводородной воды

Выполнение работы. Приготовьте раствор сероводорода в воде. Можно использовать аппарат Киппа или собранный вами прибор для получения сероводорода, опустив газоотводную трубку в пробирку с водой на несколько минут.

Запись данных опыта. Испытайте полученный раствор нейтральным лакмусом. На какие свойства раствора указывает изменение окраски лакмуса? Напишите уравнение реакции диссоциации сероводородной кислоты. Найдите в таблице 5 приложения степень диссоциации сероводородной кислоты и укажите, является ли она сильным или слабым электролитом?

О п ы т 4. Восстановительные свойства сероводорода

Выполнение работы. В две пробирки внесите следующие растворы: в первую – 5 капель перманганата калия и 2 капли 2 н. серной кислоты, во вторую – столько же дихромата калия и той же кислоты. В каждую из пробирок добавляйте по каплям сероводородную воду до изменения окраски каждого раствора и его помутнения вследствие выделения серы.

Запись данных опыта. Напишите уравнения соответствующих реакций, учитывая, что MnO_4^- переходит в ион Mn^{2+} , а $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – в 2Cr^{3+} -иона. Методом электронного баланса подберите коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель.

О п ы т 5. Получение сульфида меди (II)

Выполнение работы. В цилиндрическую пробирку налейте 1 мл раствора сульфата меди (II) и прилейте 5–6 капель раствора сульфида натрия. Наблюдайте выпадение черного осадка сульфида меди (II) CuS .

Запись данных опыта. Напишите ионно-молекулярные уравнения реакций.

О п ы т 6. Получение малорастворимых сульфидов

Выполнение работы. В две пробирки внесите отдельно по 3–4 капли растворов сульфата марганца и нитрата свинца. В каждый раствор добавьте по 2–4 капли сульфида аммония. Наблюдайте выпадение осадков сульфида марганца и сульфида свинца. К полученным осадкам прибавьте по 2–3 капли 2 н. раствора азотной кислоты. Какой сульфид растворился? Возможно ли его образование в кислой среде?

В две другие пробирки с растворами тех же солей марганца и свинца добавьте по 3–4 капли сероводородной воды. В каком случае образование осадка не наблюдалось? Почему?

Запись данных опыта. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения реакций получения сульфидов марганца и свинца. Укажите их цвет. Напишите уравнение реакции растворения MnS в кислоте. Пользуясь величинами PP_{MnS} и PP_{PbS} (см. приложение, табл. 11), а также правилом произведения растворимости, объясните: а) различные результаты действия H_2S и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ на соль марганца; б) образование осадка PbS в обоих случаях. (Образование черного осадка PbS может служить реакцией обнаружения иона S^{2-} .)

О п ы т 7. Гидролиз сульфидов

Выполнение работы.

а) Несколько кристаллов сульфида натрия растворите в воде. Исследуйте характер среды раствора. Объясните происходящее изменение окраски индикаторов.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной формах.

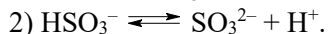
б) К раствору соли алюминия прилейте раствор сульфида аммония. Нагрейте пробирку, отфильтруйте образовавшийся осадок и промойте его горячей водой. Докажите экспериментально, что образовавшийся осадок является гидроксидом алюминия.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

О п ы т 8. Получение диоксида серы и его растворение в воде

Выполнение работы. Приготовьте две пробирки: одну с раствором нейтрального лакмуса, другую – с дистиллированной водой. Микроколбу или пробирку наполнить на $\frac{1}{3}$ ее объема кристаллами сульфита натрия, добавьте 6–8 капель 4 н. раствора серной кислоты и быстро закройте пробкой с газоотводной трубкой. Выделяющийся газ пропустите в пробирки с нейтральным лакмусом и дистиллированной водой в течение двух-трех минут. Если выделение газа идет недостаточно энергично, пробирку осторожно подогрейте. На какие свойства водного раствора SO_2 указывает окраска лакмуса?

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций получения сернистого газа, его взаимодействия с водой, протекающего с образованием гидрата $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, и схему равновесия в полученном растворе:



Как сместится это равновесие при добавлении щелочи?

О п ы т 9. Окислительные и восстановительные свойства соединений серы (IV)

а) Окислительные и восстановительные свойства SO_2 .

Выполнение работы. В две пробирки, из которых одна с сероводородной, а другая с йодной водой (по 3–5 капель), добавьте по несколько капель полученного в опыте водного раствора SO_2 . Отметьте происходящие изменения в растворах.

Запись данных опыта. Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите, какие свойства проявляет диоксид серы в том и другом случае. Методом электронного баланса подберите коэффициенты.

б) Восстановительные свойства SO_3^{2-} -иона.

Выполнение работы. В пробирку, содержащую 5–6 капель раствора перманганата калия и 3–4 капли 2 н. раствора соляной кислоты, прибавьте несколько кристалликов сульфата натрия. Отметьте обесцвечивание раствора в связи с переходом иона MnO_4^- в ион Mn^{2+} . (Данная реакция может служить реакцией открытия иона SO_3^{2-} в отсутствие других восстановителей.) В какое соединение при этом перешел сульфит натрия? Добавив 1–2 капли 2 н. азотной кислоты и столько же раствора хлорида бария, убедитесь в переходе иона SO_3^{2-} в ион SO_4^{2-} .

Запись данных опыта. Отметьте наблюдаемые явления и напишите уравнения всех протекающих реакций. Определите окислитель и восстановитель.

в) Окислительные свойства SO_3^{2-} -иона.

Выполнение работы. В пробирку внесите 2–3 капли раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и 3–4 капли 2 н. азотной кислоты. Размешайте раствор стеклянной палочкой и прибавьте в него 2–3 кристаллика сульфита натрия. Наблюдайте помутнение раствора от выделившейся серы. Убедитесь в окислении иона Hg_2^{2+} и переходе

его в 2Hg^{2+} -иона, для чего 1–2 капли полученного раствора перенесите в пробирку с 1–2 каплями иодида калия. Образование кирпично-красного осадка HgI_2 указывает на присутствие иона Hg^{2+} .

Запись данных опыта. Напишите уравнения всех протекающих реакций и отметьте все наблюдаемые явления. Как изменяется степень окисления серы и ртути?

Опыты с серной кислотой и её соединениями

О п ы т 10. Взаимодействие серной кислоты с металлами

а) Взаимодействие разбавленной серной кислоты с металлами.

Выполнение работы. В три пробирки внесите по 5–8 капель 2 н. раствора серной кислоты и по 2–3 кусочка металлов: в первую – цинка, во вторую – железа, в третью – меди. Если реакция идет медленно, слегка подогрейте пробирки небольшим пламенем горелки.

Запись данных опыта. В каком случае реакция не идет? Почему? Напишите уравнения протекающих реакций. Какой элемент в этих реакциях является окислителем?

б) Взаимодействие концентрированной серной кислоты с медью.

Выполнение работы. В тигелек поместите 1–2 кусочка медной стружки и прилейте 5–10 капель концентрированной серной кислоты (плотность $1,84 \text{ г/см}^3$). Тигель нагрейте на асбестовой сетке небольшим пламенем горелки. Влажную синюю лакмусовую бумажку поднесите к выделяющемуся газу. Отметьте изменение окраски лакмусовой бумажки. По запаху (осторожно!) определите, какой газ выделяется.

Содержимое тигля выпарьте, охладите и растворите, прибавив в тигель 8–10 капель дистиллированной воды. Перенесите пипеткой некоторое количество фильтрата в чистую пробирку. Отметьте окраску фильтрата. Для какого иона характерна эта окраска?

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемые явления. Ответьте на поставленные вопросы. Напишите уравнение реакции и укажите, какой элемент в молекуле серной кислоты является окислителем.

в) Взаимодействие концентрированной серной кислоты с цинком.

Выполнение работы. В тигелек поместите немного цинковой пыли и налейте 5–10 капель концентрированной серной кислоты (плотность $1,84 \text{ г/см}^3$). Тигель нагрейте небольшим пламенем горелки. К выделяющемуся газу над тиглем поднесите фильтровальную бумагу, смоченную раствором ацетата или нитрата свинца. Объясните появление темного пятна на этой бумаге.

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакций взаимодействия концентрированной кислоты с цинком с образованием: а) сернистого газа; б) серы; в) сероводорода. Методом электронного баланса подберите коэффициенты.

Опыт 11. Различная растворимость сульфита и сульфата бария в кислоте

Выполнение работы. В двух пробирках получите обменной реакцией сульфит и сульфат бария, для чего возьмите по 3–4 капли растворов соответствующих солей. Наблюдайте образование осадков в обеих пробирках. Сравните растворимость сульфита и сульфата бария в кислоте, добавив в обе пробирки по 1–2 капли 2 н. азотной кислоты. Что наблюдается? Можно ли этой реакцией различить ионы SO_3^{2-} и SO_4^{2-} ?

Запись данных опыта. Напишите ионно-молекулярные уравнения реакций получения сульфата и сульфита бария и растворения последнего в кислоте.

Опыт 12. Дегидрирующие свойства серной кислоты

а) Действие серной кислоты на клетчатку.

Выполнение работы. Стеклой палочкой, смоченной раствором H_2SO_4 (1:1), напишите что-либо на листе фильтровальной бумаги, а затем подсушите бумагу над пламенем горелки.

Запись данных опыта. Объясните наблюдаемые явления, имея в виду, что общая формула клетчатки $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$.

б) Действие серной кислоты на сахар.

Выполнение работы. В химический стакан (100–150 мл) поместите 10 г мелко истолченного сахара, добавьте 1 мл воды до образования кашицы и 4–5 мл концентрированной серной кислоты. Размешайте стеклой палочкой до получения однородной массы и, оставив стеклянную палочку в стакане, наблюдайте за обугливанием сахара и вспучиванием массы.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции, имея в виду, что формула сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Какой из двух образовавшихся газов можно обнаружить по запаху? (Осторожно!)

Опыт 13. Взаимодействие серной кислоты с солями других кислот

Выполнение работы. Из имеющихся в лаборатории твердых солей подберите такие, которые будут взаимодействовать с концентрированной серной кислотой. Поместите понемногу твердых солей в пробирки. Добавьте концентрированную H_2SO_4 и нагрейте на водяной бане. Исследуйте цвет и запах (осторожно!) получающихся летучих веществ. С помощью мокрой лакмусовой бумажки установите характер получающихся веществ.

Запись данных опыта. Напишите уравнения соответствующих реакций и дайте объяснения, учитывая разную летучесть кислот.

Опыт 14. Тиосульфат натрия и его свойства

а) Неустойчивость тиосульфата в кислой среде.

Выполнение работы. Внесите в пробирку 5–6 капель раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 3–4 капли 2 н. серной кислоты.

Запись данных опыта. Отметьте выпадение серы. По запаху определите, какой газ выделился. Приведите графическую формулу тиосульфата натрия.

Напишите уравнение реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой. Укажите окислитель и восстановитель.

б) Восстановительные свойства тиосульфата натрия.

Выполнение работы. В две пробирки внесите отдельно по 5–6 капель бромной и йодной воды. В обе пробирки добавьте по несколько капель тиосульфата натрия до обесцвечивания растворов.

Запись данных опыта. Напишите уравнения протекающих реакций, учитывая, что бром окисляет тиосульфат до сульфата, при этом в реакции участвует вода. (Выделяющаяся сера является продуктом побочной реакции.) Йод окисляет тиосульфат до тетрагидратата $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$. В какую степень окисления переходит при этом бром и йод? Может ли хлорная вода окислить тиосульфат натрия? Ответ мотивируйте.

14.12. УПРАЖНЕНИЯ И ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «НЕМЕТАЛЛЫ VII ГРУППЫ»

1. На каких уровнях и подуровнях находятся валентные электроны в атомах галогенов? Окислителями или восстановителями являются галогены в свободном состоянии?

2. Напишите уравнения реакций образования свободных галогенов: а) путем окисления их соединений; б) путем восстановления.

3. В какой степени окисления хлор может быть только окислителем? Только восстановителем? Напишите формулы соответствующих соединений.

4. Напишите уравнение обратимого процесса взаимодействия хлора с водой. В какую сторону смещено это равновесие в обычных условиях? Действием каких веществ можно доказать наличие в хлорной воде свободного хлора, некоторого количества хлорид-ионов? Напишите соответствующие уравнения реакций. Укажите, что при этом наблюдается.

5. В каком направлении сместится равновесие бромной воды при добавлении: а) щелочи; б) иодида калия?

6. Напишите уравнение реакции получения и структурную формулу хлорной извести. Чем объясняются ее окислительные свойства?

7. Как изменяются степень диссоциации и окислительные свойства кислот хлора в ряду HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 ? Укажите причину этой закономерности.

8. Напишите уравнения реакций вытеснения брома из KBr хлором и из KBrO_3 йодом. В результате окисления или восстановления был получен бром в каждой из этих реакций?

9. Какой ион йода может проявлять только восстановительные свойства? Приведите пример, написав соответствующее уравнение реакции.

10. Напишите уравнения реакций взаимодействия хлорида, бромиды и иодида калия с избытком концентрированной серной кислоты. Какие конечные продукты будут получаться в каждом случае?

11. Допишите следующие уравнения реакций и подберите к ним коэффициенты:

- а) $I_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow I^{3+} \dots$; б) $KMnO_4 + KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + MnSO_4 + \dots$;
 в) $KClO_3 + FeO + KOH \rightarrow KFeO_2 + KCl + \dots$; г) $Ba(OH)_2 + Cl_2 \rightarrow \dots$;
 д) $NaI + NaBiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + Bi_2(SO_4)_3 + \dots$; е) $Ca(ClO)_2 + H_2O_2 \rightarrow Cl^- + \dots$;
 ж) $KClO_3 + KCl + H_2SO_4 \rightarrow Cl_2 + \dots$; з) $KOH + Cl_2 \rightarrow KClO_3 + \dots$;
 и) $KClO_3 + FeCl_2 + HCl \rightarrow FeCl_3 + \dots$; к) $Ca(ClO_4)_2 + H_2O_2 \rightarrow CaCl_2 + \dots$

14.13. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «НЕМЕТАЛЛЫ VII ГРУППЫ»

О п ы т 1. Обнаружение хлора

Свободный хлор можно обнаружить по характерному резкому запаху и желто-зеленой окраске. В состав спичечной головки входит бертолетова соль. Если спичку опустить в концентрированную соляную кислоту и затем вынуть ее на воздух, ощущается запах хлора. При действии хлора на йодид калия выделяется йод (влажная крахмальная бумажка синее под действием раствора йода).

Ионы хлора легко обнаружить действием нитрата серебра в присутствии азотной кислоты. Ионы свинца Pb^{2+} с ионами Cl^- дают нерастворимый в воде белый осадок хлорида свинца $PbCl_2$, который нерастворим в воде, подкисленной азотной кислотой, но растворяется в горячей воде (в отличие от сернокислого свинца).

О п ы т 2. Получение хлора из хлороводородной кислоты действием различных окислителей

а) Взаимодействие диоксида марганца и хлороводородной кислоты.

Выполнение работы. Насыпьте в пробирку небольшое количество оксида марганца (IV) и прилейте к нему немного концентрированной хлороводородной кислоты.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции.

б) Взаимодействие перманганата калия с хлороводородной кислотой.

Выполнение работы. Положите в пробирку 2–3 кристалла перманганата калия, осторожно прилейте несколько капель концентрированной хлороводородной кислоты.

Запись данных опыта. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.

в) Взаимодействие дихромата калия и соляной кислоты.

Выполнение работы. Опустите на дно пробирки немного тонко измельченного дихромата калия и прилейте концентрированной хлороводородной кислоты. Смесь слегка подогрейте.

Запись данных опыта. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.

г) Взаимодействие хлорной извести с раствором хлористоводородной кислоты.

Выполнение работы. Положите в пробирку немного хлорной извести и прилейте 20%-ный раствор хлористоводородной кислоты.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции.

О п ы т 3. Получение хлора из хлорида натрия

Выполнение работы. Поместите в пробирку немного смеси хлорида натрия с двуокисью марганца и осторожно прилейте из пипетки несколько капель 96%-ного раствора серной кислоты. Смесь слегка подогрейте.

Запись данных опыта. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.

О п ы т 4. Взаимодействие хлора с металлами

а) Взаимодействие сурьмы с хлором

Выполнение работы. Возьмите на листок бумаги немного порошка сурьмы, откройте одну из банок с хлором и постепенно всыпьте в нее сурьму. Что происходит?

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции.

б) Взаимодействие меди с хлором.

Выполнение работы. Возьмите щипцами полоску медной фольги или пучок тонких медных проволочек, нагрейте на пламени горелки и быстро внесите в банку с хлором.

Запись данных опыта. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.

О п ы т 5. Хлорная вода и ее свойства

а) Получение хлорной воды.

Выполнение работы. Пропустите хлор через 10 мл дистиллированной воды. Отметьте цвет и запах (осторожно!) полученного раствора. Какие вещества присутствуют в хлорной воде? Напишите уравнение реакции и ее константу равновесия.

Запись данных опыта. Что наблюдается? Какое вещество производит белящее действие?

б) Взаимодействие хлорной воды с гидроксидом натрия.

Выполнение работы. Налейте в пробирку 2–3 мл хлорной воды и прибавьте по каплям раствор гидроксида натрия. Как объяснить исчезновение окраски и запаха хлорной воды? Какое влияние оказывает щелочь на сдвиг равновесия в реакции между хлором и водой? Сформулируйте принцип Ле Шателье.

Добавьте в пробирку разбавленный раствор серной кислоты до кислой реакции, изменился ли запах раствора? Напишите уравнение реакции.

Запись данных опыта. Объясните полученные результаты. Как можно получить хлорноватистую кислоту (в растворе)? Какие типы превращений характерны для хлорноватистой кислоты? Какие условия способствуют преобладанию того или иного вида превращений?

О п ы т 6. Сравнительная характеристика окислительных свойств свободных галогенов

Выполнение работы. В одну пробирку внесите 3–5 капель раствора бромида калия, в две другие – по 3–5 капель раствора иодида калия. В пробирки с раствором бромида и иодида внесите по 3–4 капли хлорной воды, в последнюю пробирку с раствором иодида столько же бромной воды. Содержимое пробирок

перемешайте и по окраске бензола установите, какой галоген выделяется в свободном виде в каждой из пробирок.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. В каждом случае укажите окислитель и восстановитель. Расположите галогены в ряд по убыванию их окислительной активности. Объясните последовательность расположения галогенов в этом ряду. Могут ли свободные галогены быть восстановителями? Ответ обоснуйте.

О п ы т 7. Сравнительная характеристика восстановительных свойств отрицательно заряженных ионов галогенов

Выполнение работы. В одну пробирку внесите 3–4 капли раствора иодида калия, во вторую – такой же объем раствора бромиды калия. В обе пробирки добавьте по 3–4 капли хлорида железа (III). Что наблюдаете?

Запись данных опыта. В каком случае произошло восстановление FeCl_3 ? Напишите уравнение протекающей реакции. Чем объяснить различную восстановительную способность отрицательно заряженных ионов галогенов? Расположите их в порядке возрастания восстановительной активности. Могут ли отрицательно заряженные ионы проявлять окислительные свойства? Ответ обоснуйте.

О п ы т 8. Действие хлороводородной кислоты на металлы

а) Действие хлороводородной кислоты на ртуть и серебро.

Выполнение работы. Хлороводородная кислота не действует на малоактивные металлы. В одну пробирку налейте немного ртути, в другую положите серебро (можно воспользоваться пробиркой, в которой проводили реакцию серебряного зеркала), и в обе пробирки подлейте разбавленную хлороводородную кислоту (1:1). Ртуть и серебро не реагируют с хлороводородной кислотой.

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемое явление.

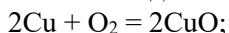
б) Взаимодействие хлороводородной кислоты с активными металлами.

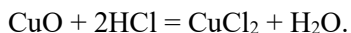
Выполнение работы. Хлороводородная кислота взаимодействует с активными металлами. В пробирки положите: в одну кусочек цинка, в другую кусочек магния, в третью железный гвоздик, и налейте хлороводородную кислоту (1:1).

Запись данных опыта. Отметьте выделение водорода и напишите уравнения соответствующих реакций.

в) Действие соляной кислоты на медь.

Выполнение работы. В две пробирки насыпьте немного медных опилок. В обе пробирки на 1/3 налейте разбавленную хлороводородную кислоту (1:1). В одну пробирку из газометра пропускайте воздух (в продолжение нескольких минут); постепенно появляется голубая окраска. Если она возникает слишком медленно, то пробирку подогрейте. В этом случае подогревайте и вторую пробирку. Во второй пробирке никаких изменений не наблюдается. Объясняется это тем, что медь не реагирует с хлороводородной кислотой, но в присутствии воздуха идет реакция за счет окисления меди кислородом:





Запись данных опыта. Опишите наблюдаемое явление.

О п ы т 9. Действие хлороводородной кислоты на оксиды

Выполнение работы. В пробирки насыпьте немного (на кончике перочинного ножа) оксида меди (II), магния, цинка и добавьте разбавленную хлороводородную кислоту.

Запись данных опыта. Отметьте изменения, происходящие при наблюдаемых реакциях, и напишите уравнения соответствующих реакций.

О п ы т 10. Реакции ионов галогенов

Выполнение работы. Внесите в три пробирки по 3–4 капли растворов следующих солей: в первую пробирку – хлорида натрия, во вторую – бромид калия, в третью – иодида калия. В каждую пробирку добавьте по 1–2 капли нитрата серебра до выпадения характерных осадков. Проверьте растворимость осадков в азотной кислоте.

Запись данных опыта. Укажите цвета осадков галогенидов серебра и напишите молекулярные и ионные уравнения соответствующих реакций.

О п ы т 11. Обнаружение свободного йода

Выполнение работы. Наиболее чувствительной реакцией на свободный йод является его взаимодействие с крахмалом, при этом возникает лиловое окрашивание; 0,003 мг крахмала достаточно, чтобы появилось окрашивание.

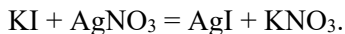
Обнаружить йод при помощи крахмала можно следующими приемами:

1) к водному раствору йода добавьте немного крахмального клейстера. Появляется синее окрашивание, которое при нагревании раствора до кипения пропадает, а при охлаждении появляется вновь;

2) от сырой картофелины отрежьте небольшой кусочек. На срез капните раствором йода. Появляется синее окрашивание.

О п ы т 12. Обнаружение иона йода

Выполнение работы. В растворах на соединения йода действуют нитратом серебра. Образуется желтый осадок иодида серебра, нерастворимый в азотной кислоте. Например:



Покажите, что крахмал не дает синего окрашивания с соединениями йода:



Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

О п ы т 13. Получение йода

а) Взаимодействием иодида калия с диоксидом марганца в кислой среде.

Выполнение работы. В химический стакан насыпьте 2 части сухого иодида калия и 1 часть диоксида марганца. К смеси добавьте слегка разбавленную серную кислоту и стакан накройте колбой с водой. Стакан поставьте на асбе-

стовую сетку и нагрейте. На холодных стенках колбы осаждаются кристаллики йода.

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемое явление. Составьте уравнение реакции получения йода и подберите коэффициенты.

б) Взаимодействием иодида калия с дихроматом калия.

Выполнение работы. В химический стакан насыпьте смесь порошка иодида калия и порошка дихромата калия (4:1). Смесь нагрейте.

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемое явление и напишите уравнение реакции.

Опыт 14. Получение раствора йода из йодида калия действием хлорной воды

Выполнение работы. В цилиндр на две трети налейте дистиллированную воду, 3–5 мл 0,5 н. раствора иодида калия и по каплям прибавляйте хлорную воду до жёлтой окраски.

Добавьте бензол (слой 2–3 см) и энергично взболтайте. Большая часть растворенного в воде йода переходит в органический растворитель; слой его после отстаивания окрашивается в фиолетовый цвет.

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемое явление и составьте уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

Опыт 15. Взаимодействие цинка с йодом

Выполнение работы. 10 г порошка йода смешайте с 2,5 г цинковой пыли. В закрытой конической колбе тщательно перемешайте. Смесь кучкой насыпьте на керамическую плитку или асбестовый картон. Стеклой палочкой сделайте углубление, в которое внесите 1–2 капли воды. Протекает бурная реакция, сопровождающаяся выделением паров йода.

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемое явление и напишите соответствующее уравнение реакции.

Глава XV

МЕТАЛЛЫ

15.1. ПОЛОЖЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Более 80% элементов периодической системы относятся к металлам. В соответствии со строением электронных оболочек к ним относятся: *s*-элементы (кроме водорода и гелия), все элементы *d*- и *f*-семейств, *p*-элементы III группы (кроме бора), а также олово и свинец (IV группа), висмут (V группа) и полоний (VI группа). Атомы металла имеют на внешнем энергетическом уровне 1–3 электрона, и этим объясняется их слабая электроотрицательность по сравнению с неметаллами.

К *s*-элементам относятся элементы главных подгрупп I и II групп периодической системы. Металлы I группы называются *щелочными*, поскольку они, реагируя с водой, образуют щёлочи. Металлы II группы, за исключением бериллия, называются *щелочноземельными* аналогично оксидам этих металлов, называемым «щелочными землями».

Элементы *d*- и *f*-семейств образуют побочные подгруппы, занимая промежуточное положение между *s*- и *p*-элементами, и называются *переходными элементами*.

Металлы *f*-семейства делятся на лантаноиды и актиноиды, каждые из которых содержит по 14 элементов.

В промышленности существует также деление металлов на *чёрные и цветные*. К чёрным металлам относится железо и все его сплавы, а остальные металлы – к цветным.

Иногда особо выделяют *благородные* металлы – золото, серебро, платиновые металлы, *редкие* – титан, германий, цирконий, бериллий, ванадий, молибден, лантан и др.

В технике их делят на *легкие* – с плотностью $\rho < 5,0 \text{ г/см}^3$ (литий, алюминий, бериллий, магний, титан и др.) и *тяжелые* – с плотностью $\rho > 5,0 \text{ г/см}^3$ (осмий, железо, цинк, хром, медь и др.), на легкоплавкие с температурой плавления $t_{пл.} < 1000^\circ\text{C}$ (щелочные металлы, алюминий, олово, свинец и др.) и тугоплавкие с температурой плавления $t_{пл.} > 1500^\circ\text{C}$ (хром, молибден, вольфрам и др.); *мягкие* (калий, натрий, алюминий и др.) и *твёрдые* (хром, молибден, вольфрам и др.)

15.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Все металлы при обычных условиях, за исключением ртути, представляют собой твёрдые кристаллические вещества. Кристаллы можно рассматривать как гигантские молекулы, образованные атомами одного металла, распределённые в пространстве и связанные между собой металлической связью.

Металлическая связь

У атомов металлов валентных электронов меньше, чем свободных орбиталей, кроме того они обладают большим радиусом и низкой энергией ионизации. При сближении атомов в результате образования кристаллической решетки валентные орбитали перекрываются, электроны свободно перемещаются из одной орбитали в другую, становятся общими и осуществляют связь между всеми атомами кристалла. Таким образом, положительные ионы металла окружены и связаны общим электронным облаком – «электронным газом». Связь между положительными ионами металлов и обобществлёнными валентными электронами всех атомов в кристалле называется *металлической связью*. Она характерна для металлов в твёрдом и жидком состояниях.

Типы кристаллических решеток. Полиморфизм

Для металлов характерны три типа кристаллических решеток:

а) кубическая объёмно-центрированная; б) кубическая гранецентрированная; в) гексагональная.

Для металлов характерны тепло- и электропроводимость, что обусловлено особенностями кристаллической структуры и химической (металлической) связи.

Электрическая проводимость металлов осуществляется присутствием в кристаллах свободных электронов, способных направленно перемещаться при наложении электрического поля. По этой причине металлы относят к проводникам первого рода. Электрическая проводимость металлов сильно зависит от температуры. С повышением температуры колебательные движения ионов в узлах решетки усиливаются, а это мешает направленному движению электронов и электропроводность понижается. С понижением температуры тепловые колебания ионов в узлах решётки уменьшаются и электрическая проводимость увеличивается. При температурах, близких к абсолютному нулю, у большинства металлов проявляется сверхпроводимость. Наличие примесей в металлах резко снижает электропроводность, что связано с уменьшением количества свободных электронов.

Теплопроводность металлов также связана с подвижностью свободных электронов и колебательными движениями самих атомов. Эти колебания распространяются в виде тепловых волн по всей кристаллической решётке. Свободные электроны сталкиваются с колеблющимися атомами и обмениваются с ними энергией. Поэтому при нагревании металла тепловая энергия передаётся от одних атомов к другим благодаря свободным электронам. При этом сравнительно быстро происходит выравнивание температуры по всей массе металла.

Электро- и теплопроводность увеличиваются в ряду:



Фотоэлектрический эффект – это свойство металлов испускать электроны под действием электромагнитных волн. Он обусловлен тем, что валентные электроны слабо удерживаются атомами. Чем слабее связаны эти электроны в атоме, тем меньше энергии требуется для их отрыва. Поэтому фотоэлектрический эффект лучше выражен у металлов IА подгруппы, способных излучать

электроны не только под влиянием ультрафиолетовых лучей, но также при действии лучей видимого света.

Механические свойства

Характерными механическими свойствами металлов являются: пластичность, твёрдость, ковкость, прочность, пластичность и другие свойства, имеющие исключительно важное практическое значение.

Пластичность – это способность металлов необратимо деформироваться без разрушения под действием определённой нагрузки. Пластические деформации в металлах проявляются в смещении слоёв кристаллической решетки или в механическом растяжении. Они не исчезают при снятии нагрузки.

Свойство металла (или сплава) деформироваться под влиянием сжимающего усилия при температуре ниже температуры плавления до образования тонких листов называется *ковкостью*.

Способность металлов вытягиваться в нити называется *тягучестью*. Металлы с малой тягучестью хрупки, а металлы с большой степенью тягучести устойчивы и разрываются только после больших деформаций. Наиболее пластичным металлом является золото.

Пластичность металлов уменьшается в ряду: Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Zn, Fe.

Плотность металлов ρ [г/см³] – это отношение их атомной массы (m_A) к атомному объёму (V_A):

$$\rho = \frac{m_A}{V_A}.$$

Как указано выше, металлы, имеющие плотность $\rho < 5$ г/см³, считаются лёгкими, а при $\rho > 5$ г/см³ тяжелыми. Самый лёгкий из металлов – литий ($\rho = 0,53$ г/см³), а самый тяжелый – осмий ($\rho = 22,6$ г/см³).

Твёрдость – это сопротивление, оказываемое при проникновении одного металла в другой. По твёрдости металлы сравнивают с алмазом, твёрдость которого принята за 10. Твёрдость металлов обусловлена прочностью кристаллической решетки. Твёрдость металлов главных подгрупп понижается с увеличением порядкового номера и повышается в периодах. Так, самыми мягкими металлами являются щелочные металлы – Cs, Rb, Na, K, Li (они режутся ножом), а самым твёрдым – хром (он способен резать стекло).

Оптические свойства металлов

Характерными оптическими свойствами металлов являются непрозрачность и металлический блеск. Металлический блеск обусловлен способностью гладкой поверхностью металла отражать световые лучи. Металлический блеск характерен для металлов, находящихся в компактном состоянии, и только металлы Mg и Al сохраняют металлический блеск даже в виде порошков. Наиболее ярко металлический блеск проявляется у серебра, который благодаря этому качеству применяется в производстве зеркал. Металлы непрозрачны, так как их валентные электроны поглощают световую энергию и не пропускают излучения в видимой области спектра. Следует отметить, что металлы отражают также и радиоволны. Это явление используется в радиолокаторах.

Температура плавления и кипения металлов

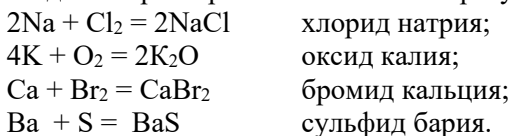
Температура, при которой металл из твёрдого состояния переходит в жидкое, называется температурой плавления, а температура превращения из жидкого в газообразное состояние, называется температурой кипения. Металлы с малым атомным объёмом плавятся и кипят при более высоких температурах, а металлы с большим атомным объёмом – при более низких температурах, так как разрушение кристаллической решетки последних происходит легче. Самую низкую температуру плавления имеет ртуть (-39°C), а самую высокую – вольфрам (3410°C). У металлов главных подгрупп температура плавления и кипения уменьшается с увеличением порядкового номера, а в периодах возрастает и достигает максимума у металлов подгруппы хрома в каждом периоде. По величинам температур плавления металлы делят на легкоплавкие ($t_{пл} < 1000^{\circ}\text{C}$) и тугоплавкие ($t_{пл} > 1500^{\circ}\text{C}$).

15.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

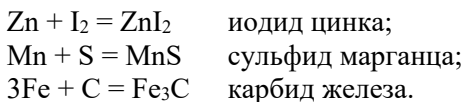
Атомы металлов на последнем энергетическом уровне содержат не более трех электронов (чаще 1–2), поэтому могут их отдавать, превращаясь в катионы, при этом они проявляют только восстановительные свойства: $\text{Me}^0 - ne^- = \text{Me}^{+n}$. Являясь восстановителями, они вступают в химические реакции с неметаллами и с другими окислителями (водой, кислотами, щелочами, солями и т. д.), что является основным и наиболее общим характерным химическим свойством металлов.

Взаимодействие металлов с неметаллами

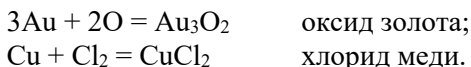
Большинство металлов при тех или иных условиях окисляются неметаллами; щелочные и щелочноземельные металлы наиболее энергично окисляются галогенами, кислородом и даже серой при комнатной температуре:



Металлы средней активности при обычных условиях окисляются только фтором, хлором и кислородом, а с остальными неметаллами взаимодействуют только при нагревании:

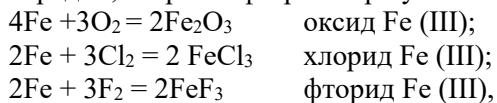


Неактивные металлы взаимодействуют с неметаллами при очень высоких температурах, а золото и платина – только с активными неметаллами, находящимися в атомарном состоянии:

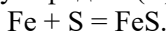


Если металл проявляет переменную степень окисления, то сильные окислители неметаллы (фтор, хлор, кислород) окисляют его до устойчивой степени окисления, а более слабые окислители – до степени окисления ниже устойчивой.

Например, железо в соединениях может проявлять степень окисления +2; +3; +6. Наиболее устойчивы соединения со степенью окисления +3. Поэтому при взаимодействии железа с кислородом, хлором и фтором образуются соединения Fe (III):

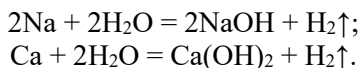


а при взаимодействии с серой – сульфид Fe (II):

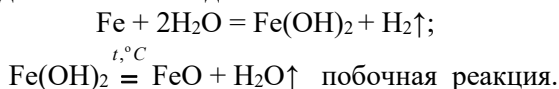


Взаимодействие металлов с водой

В воде растворяются только те металлы, которые в ряду напряжений стоят до водорода, а также оксиды и гидроксиды которых хорошо растворяются в воде. К металлам, которые хорошо растворяются в воде, относятся щелочные, щелочноземельные, лантан и таллий:



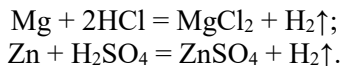
Некоторые металлы (магний, железо и др.) взаимодействуют с водой при нагревании, т. к. при высокой температуре происходит разрыв оксидных пленок (за счет разницы в коэффициентах расширения металла и его оксида) и металл может взаимодействовать с водой:



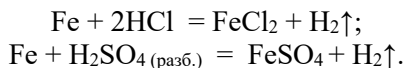
Взаимодействие металлов с кислотами

Все кислоты по их окисляющей способности условно делятся на кислоты-неокислители и кислоты-окислители.

Кислотами-неокислителями называются кислоты, у которых окислительные свойства выполняет катион водорода H^+ . К таким кислотам относятся все бескислородные кислоты HF, HCl, HBr, HI, H_2S и кислородсодержащие разбавленные H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2SeO_4 , H_2CO_3 , а также все органические кислоты CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ и др. В кислотах-неокислителях растворяются только те металлы, которые в ряду напряжений стоят до водорода и образуют с этими кислотами растворимые соли:



Если металл проявляет переменную степень окисления, то он окисляется кислотами-неокислителями до более низкой степени окисления, но достаточно устойчивой. Например:



Кислотами-окислителями называются кислоты, у которых функцию окислителя выполняет кислотообразующий анион. К таким кислотам относятся азотная кислота любой концентрации и концентрированные серная, селеновая и др. В кислотах-окислителях растворяются почти все металлы, включая металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода, за исключением золота, платины и платиновых металлов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir).

Кислоты-окислители окисляют металлы до устойчивой валентности с образованием соли катионного типа.

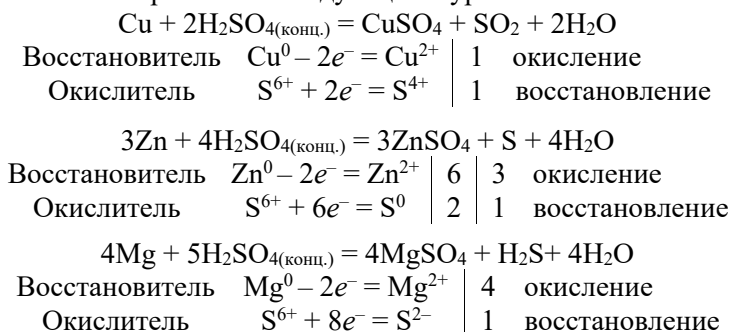
Химические реакции с концентрированной серной кислотой

При взаимодействии концентрированной серной кислоты H_2SO_4 с металлами возможными продуктами восстановления являются: SO_2 ; S; H_2S . Степень восстановления S^{6+} зависит от активности металлов. Например, концентрированная серная кислота восстанавливается:

- неактивными металлами до SO_2 ;
- металлами средней активности (между Mn и H_2) последовательно от SO_2 до S^0 ;
- активными металлами (стоящими левее Mn) до H_2S .

На металлы Cr, Fe, Al, Au, Pt $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ не действует при низких температурах.

Например, реакции растворения меди, цинка и магния в концентрированной серной кислоте выражаются следующими уравнениями:



Химические реакции с азотной кислотой

При взаимодействии азотной кислоты HNO_3 с металлами окислительные свойства проявляет нитрат-ион $-\text{NO}_3^-$, поэтому водород не выделяется, а образуются продукты восстановления нитрат-иона. Возможными продуктами восстановления NO_3^- (азотной кислоты) являются: NO_2 ; NO; N_2O ; N_2 и NH_4NO_3 . Степень восстановления NO_3^- (азотной кислоты) зависит от концентрации кислоты и активности металлов.

Так, *концентрированная азотная кислота* восстанавливается:

- щелочными и щелочноземельными металлами (легкими) до N_2O ;
- тяжелыми металлами до NO_2 ;
- на металлы Fe, Cr, Al, Au, Pt, Ir, Ta при низких температурах она не действует.

Разбавленная азотная кислота восстанавливается:

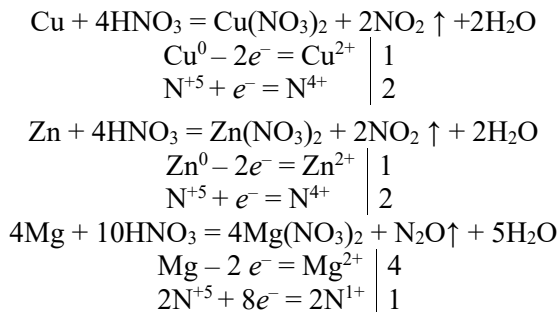
- неактивными тяжелыми металлами до NO;
- металлами средней активности до N_2O ;
- активными металлами до N_2 .

Очень разбавленная азотная кислота восстанавливается:

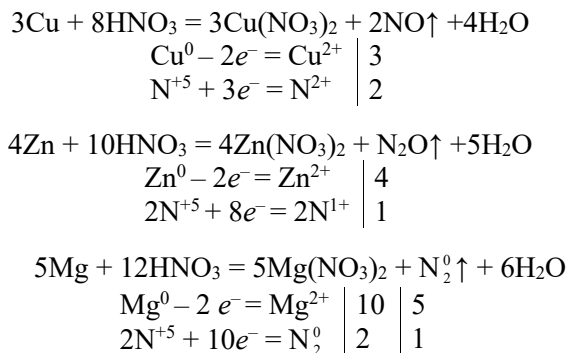
- неактивными металлами до NO;
- металлами средней активности до N_2O или N_2 ;
- активными металлами до NH_3 (NH_4NO_3).

Реакции растворения меди, цинка и магния в растворах азотной кислоты разных концентраций выражаются следующими уравнениями:

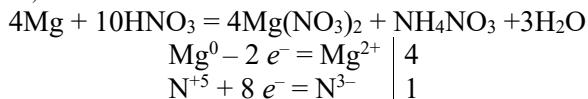
а) $\text{HNO}_3(\text{конц.})$



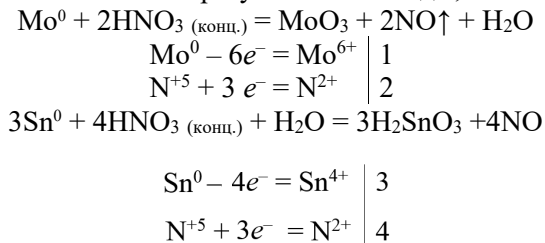
б) $\text{HNO}_3(\text{разб.})$



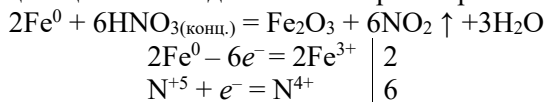
в) $\text{HNO}_3(\text{оч. разб.})$



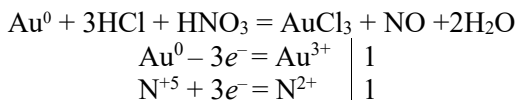
Такие металлы, как олово, свинец, молибден и др., при взаимодействии с азотной кислотой вместо солей образуют либо оксиды, либо кислоты:



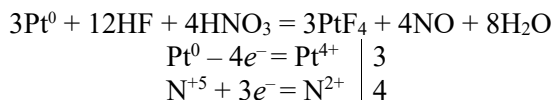
Такие металлы, как Fe, Cr, Al, бурно реагируют с разбавленными серной и азотной кислотами, но практически не взаимодействуют с концентрированными растворами этих кислот. Это явление называется пассивированием металлов, что связано с образованием на поверхности металла тонкого и плотного слоя оксида, защищающего его от дальнейшего растворения:



Почти все металлы, кроме родия и иридия, хорошо растворяются в смесях таких кислот, как смесь концентрированных растворов $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ или $\text{HF} + \text{HNO}_3$. Смесь трех объемов концентрированной соляной (хлороводородной) кислоты с одним объемом концентрированной азотной кислоты называется *царской водкой*. При взаимодействии металлов с такими смесями образуется соль, продукт восстановления азотной кислоты (NO) и вода:

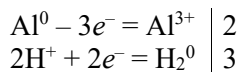
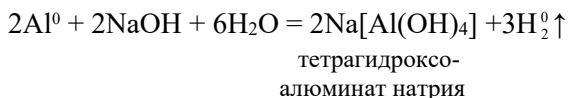
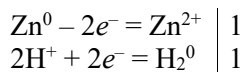
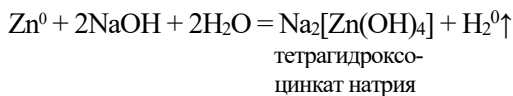


Аналогично протекает процесс растворения металлов в смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$:



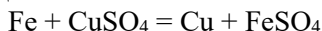
Взаимодействие металлов с растворами щелочей

В растворах щелочей растворяются только те металлы, которые в ряду напряжений стоят до водорода и оксиды и гидроксиды которых проявляют амфотерные свойства. В растворах щелочей растворяются бериллий, алюминий, галлий, цинк, олово, свинец и некоторые металлы *d*-семейства. Так, например, растворение цинка и алюминия в растворе щелочи описывается следующими уравнениями реакций:

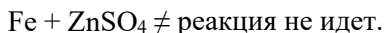


Взаимодействие металлов с растворами солей

В растворах солей растворяются только те металлы, которые стоят в ряду напряжений левее металла, входящего в состав соли. При этом металл окисляется до низшей валентности, а ионы металла соли восстанавливаются до свободных атомов. Например, железо легко восстанавливает ионы меди из раствора сульфата меди до свободных атомов:



и не восстанавливает ионы цинка, так как в ряду напряжений железо стоит после цинка:



Таким образом, отношение металлов к неметаллам, воде, кислотам, щелочам и солям подтверждает главное химическое свойство металлов – восстановительную способность.

15.4. ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «МЕТАЛЛЫ»

1. Составьте электронные схемы строения атомов калия и цезия. Какой из этих элементов является более сильным восстановителем? Почему?

2. Чем отличаются электронные структуры атомов щелочных металлов от электронных структур атомов элементов подгруппы меди? Как влияют электронные структуры атомов элементов этих подгрупп на свойства их гидроксидов и на способность этих элементов образовывать комплексные соединения?

3. Какие из указанных газов: H_2S , H_2 , Cl_2 , CO_2 , будут поглощаться при пропускании их через раствор едкого натра? Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. Какую реакцию среды показывают растворы солей: KNO_3 , K_2S , KCH_3COO ? Напишите ионные уравнения реакций гидролиза соответствующих солей.

5. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить переходы: $\text{Na} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa}$.

6. Допишите уравнения реакций: а) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$;

б) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} =$; в) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$.

Окислителем или восстановителем является пероксид натрия в этих реакциях?

7. Напишите электронные формулы атомов бериллия, магния и щелочно-земельных металлов:

а) какую валентность могут проявлять атомы этих элементов в невозбужденном состоянии?

б) как должны изменяться свойства гидроксидов элементов данной подгруппы?

Ответы мотивируйте.

8. Почему ионы щелочноземельных металлов проявляют меньшую склонность к образованию комплексов, чем ионы элементов подгруппы цинка?

9. Закончите следующие уравнения реакций: а) $\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$;

б) $\text{Ca} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow$; в) $\text{Ca} + \text{HNO}_{3(\text{конц.})} \rightarrow$.

10. Присутствие каких солей в природной воде обуславливает ее жесткость? Какие химические реакции происходят при добавлении к жесткой воде: а) Na_2CO_3 ; б) NaOH ; в) $\text{Ca}(\text{OH})_2$?

11. Напишите электронные формулы цинка и кадмия. Какой из этих элементов обладает более выраженными металлическими свойствами? Почему?

12. Напишите уравнения реакций растворения цинка в щелочи и кислотах: а) соляной; б) серной (концентрированной и разбавленной); в) азотной (концентрированной и разбавленной).

13. Какой из гидроксидов $\text{Zn}(\text{OH})_2$ или $\text{Cd}(\text{OH})_2$ должен проявлять более основные свойства? Ответ мотивируйте.

14. Напишите схему равновесия в системе «осадок – раствор» гидроксида цинка и укажите смещение равновесия при добавлении кислоты и щёлочи.

15. Какие ионы образуются при диссоциации в водном растворе соединения $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{KOH}$?

16. Дайте общую характеристику металлов подгруппы алюминия. Как изменяются энергия ионизации и восстановительная активность элементов этой подгруппы?

17. Напишите уравнения реакций взаимодействия алюминия: а) с разбавленными серной и азотной кислотами; б) с концентрированными серной и азотной кислотами; в) с водным раствором гидроксида натрия.

18. Почему алюминий растворяется в водном растворе карбоната натрия? Напишите уравнение соответствующей реакции.

19. Какой раствор нельзя кипятить в алюминиевом сосуде: нитрата натрия, нитрата ртути, соды, хлорида калия? Напишите соответствующие уравнения реакций.

20. Корунд нерастворим в кислотах, а продукт сплавления его со щелочью легко растворяется в кислоте. Напишите уравнения реакций сплавления корунда со щелочью и взаимодействия полученного продукта с серной кислотой.

21. Как практически убедиться в амфотерных свойствах гидроксида алюминия? Напишите уравнения соответствующих реакций.

22. Напишите уравнения реакций взаимодействия германия, олова и свинца с соляной, серной и азотной кислотами: а) разбавленными; б) концентрированными. В каком случае растворение свинца практически полное?

23. Как изменяются: а) восстановительные свойства ионов в ряду Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} ; б) окислительные свойства в ряду Ge^{4+} , Sn^{4+} , Pb^{4+} . Укажите наиболее слабый восстановитель и наиболее сильный окислитель, напишите электронные формулы этих элементов в соответствующей степени окисления.

24. Сравните свойства элементов подгруппы ванадия со свойствами элементов: а) главной подгруппы V группы; б) подгруппы титана; в) подгруппы хрома.

25. Напишите электронные формулы атомов хрома и молибдена. Объясните, какие степени окисления характерны для хрома, молибдена и вольфрама. Приведите примеры соответствующих соединений.

26. Закончите следующие уравнения реакций: а) $\text{Cr} + \text{O}_2 \rightarrow$; б) $\text{Cr} + \text{HNO}_3(\text{разб.}) \rightarrow$; в) $\text{Cr} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) \rightarrow$.

27. Составьте формулы оксидов и гидроксидов, в которых хром проявляет степень окисления +2, +3, +6. Какой из этих оксидов проявляет только окислительные свойства и почему?

28. Напишите уравнения реакций, которые характеризуют свойства оксидов: CrO_3 , MoO_3 , WO_3 . Укажите, какая из кислот (H_2CrO_4 , H_2MoO_4 , H_2WO_4) является наиболее сильной. Ответ мотивируйте.

29. Укажите сходства и различия в строении атомов элементов VIIA и VIIB подгрупп на примере хлора и марганца. Как это отражается на свойствах элементов и свойствах их оксидов и гидроксидов?

30. Напишите формулы возможных оксидов марганца и соответствующих им гидроксидов. Укажите их свойства: кислотные, основные, амфотерные.

31. Напишите электронные формулы Mn (IV) и Mn (VII), Re (III) и Re (VII). Какой из атомов в указанной степени окисления является наиболее сильным окислителем? Какой наиболее сильным восстановителем? В каких кислотах растворяется марганец, рений? Напишите уравнения соответствующих реакций.

32. Напишите уравнения реакций, в которых соединения марганца проявляют свойства: а) окислительные; б) восстановительные; в) окислительные и восстановительные одновременно.

33. Как получить соединения марганца (VI) из соединений с более высокой и более низкой степенью окисления?

34. Напишите уравнение реакции термического разложения перманганата калия. К какому типу окислительно-восстановительных превращений относится эта реакция?

35. К раствору сульфата марганца на воздухе добавлено: а) гидроксид калия; б) сульфид аммония; в) перманганат калия. Какое соединение марганца получится в каждом случае? Напишите уравнения реакций.

36. Закончите уравнения реакций: а) $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$;

б) $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; в) $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$.

37. Напишите электронные формулы атомов железа, кобальта и никеля. Какие степени окисления характерны для металлов семейства железа?

38. Исходя из положения железа в периодической системе, дайте его характеристику. Напишите формулы оксидов и гидроксидов, определите их кислотно-основной характер.

39. Закончите следующие уравнения реакций: а) $\text{Fe} + \text{Br}_2 \rightarrow$;

б) $\text{Fe} + \text{соль} \rightarrow$; в) $\text{Fe} + \text{HNO}_3(\text{разб.}) \rightarrow$.

40. Как изменяется устойчивость к окислению в ряду Fe (II) — Co (II) — Ni (II)? Как изменяется окислительная способность в ряду Fe (III) — Co (III) — Ni (III)?

41. Исходя из положения никеля в периодической системе, дайте его характеристику. Напишите формулы его оксидов, гидроксидов и соединений с неметаллами.

42. Закончите следующие уравнения реакций: а) $\text{Ni} + \text{соль} \rightarrow$; б) $\text{Ni} + \text{HNO}_3(\text{разб.}) \rightarrow$; в) $\text{Ni} + \text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow$.

43. Напишите уравнения двух реакций, при помощи которых можно различить в растворе Fe^{2+} и Fe^{3+} . Как можно из металлического железа получить: а) соль железа (II); б) соль железа (III).

44. Напишите формулы двух солей железа (III), в одной из которых железо является катионом, а в другой — входит в состав аниона.

45. До каких степеней окисления окисляется железо:

а) разбавленной и концентрированной HCl ;

б) разбавленной и концентрированной H_2SO_4 ;

в) разбавленной HNO_3 .

Напишите уравнения реакций.

46. Напишите уравнения реакции взаимодействия гидроксида кобальта (III) с концентрированной соляной кислотой. Какой газ при этом выделяется?

15.5. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «МЕТАЛЛЫ»

Работа 1. Металлы I группы

Щелочные металлы

О п ы т 1. Карбонат и гидрокарбонат натрия

а) Реакция среды в растворе карбоната и гидрокарбоната натрия.

Выполнение работы. Внесите в три пробирки по 6–7 капель дистиллированной воды. В каждую из них прибавьте такое же количество нейтрального раствора лакмуса. В одну пробирку внесите 1 микрошпатель кристаллов карбоната натрия, в другую – такое же количество гидрокарбоната натрия. Третью пробирку оставьте для сравнения. Перемешайте растворы стеклянной палочкой. Сравните окраску лакмуса в растворах солей с его окраской в третьей пробирке. Все три пробирки сохраните в качестве контрольных для следующего опыта.

Запись данных опыта. Ответьте на вопросы, какая среда и почему:

а) в растворе карбоната натрия;

б) в растворе гидрокарбоната натрия.

Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций. Почему оттенок окраски в растворах этих солей различен? Ответ мотивируйте.

б) Термическое разложение гидрокарбоната натрия.

Выполнение работы. Поместите в тигель 3–4 микрошпателя порошка гидрокарбоната натрия, поставьте тигель в треугольник и прокаливаете содержимое пламенем горелки в течение 10–15 мин. Охладите тигель на воздухе, внесите в него 12–14 капель дистиллированной воды, перемешайте стеклянной палочкой и разделите раствор на две пробирки. Докажите, что в растворе находится соль угольной кислоты. Для этого в одну из пробирок добавьте 3–4 капли 2 н. раствора соляной кислоты и наблюдайте выделение пузырьков газа. Какой газ выделяется? В другую пробирку к полученному раствору прибавьте такое же количество нейтрального раствора лакмуса. Сравните окраску лакмуса в данном растворе с окраской растворов в контрольных пробирках, оставшихся после предыдущего опыта. По окраске лакмуса определите, какая соль находится в растворе: карбонат натрия или гидрокарбонат? Опишите проделанную работу. Напишите уравнение реакции разложения гидрокарбоната натрия при нагревании. Эта реакция применяется в промышленном способе получения кальцинированной соды.

О п ы т 2. Малорастворимые соли щелочных металлов

а) Микрокристаллоскопическая реакция иона натрия (получение кристаллов $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$).

Выполнение работы. На предметное стекло поместите каплю насыщенного раствора гексагидроксостибиата (V) калия и внесите в нее стеклянной палочкой крупинки соли натрия.

Образовавшиеся кристаллы $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ рассмотрите в микроскоп. В зависимости от скорости кристаллизации они имеют форму призм или линз, часто образующих крестообразные сростки. Напишите уравнение реакции и зарисуйте форму кристаллов.

б) Микрокристаллоскопическая реакция иона калия (получение кристаллов $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$).

Выполнение работы. На предметное стекло поместите каплю специального реактива, состав которого можно выразить формулой $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$, и внесите в нее крупинку соли калия. Рассмотрите кристаллы в микроскоп, наблюдайте их рост. Кристаллы имеют вид кубов черного цвета. Состав кристаллов: $2\text{KNO}_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ или $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$. Зарисуйте форму кристаллов.

в) Получение карбоната лития.

Выполнение работы. Внесите в пробирку 4–5 капель раствора сульфата лития и добавьте равный объем раствора карбоната натрия. Поместите пробирку в нагретую до кипения водяную баню и наблюдайте вначале помутнение, а затем выпадение мелких кристаллов карбоната лития. Запишите уравнение реакции.

О п ы т 3. Окрашивание пламени солями щелочных металлов

Выполнение работы. Платиновую проволочку опустите в насыщенный раствор хлорида калия и внесите в пламя горелки. Отметьте цвет пламени. Обусловленный ничтожными примесями солей натрия желтый цвет часто маскирует фиолетовое пламя калия. В этом случае следует рассматривать пламя через стеклянную призму с раствором синего индиго, полностью поглощающего желтые лучи.

Опыт повторите с насыщенными растворами сульфата лития и хлорида натрия. Перед каждым опытом проволочку следует очищать, погружая ее в концентрированную соляную кислоту и прокаливая в пламени горелки.

Медь и серебро

О п ы т 4. Отношение меди к разбавленным и концентрированным кислотам

Выполнение работы. В три пробирки поместите по кусочку меди и прибавьте по 5–6 капель 2 н. растворов кислот: в первую – соляной, во вторую – серной, в третью – азотной.

Прodelайте аналогичный опыт с концентрированными кислотами – соляной (плотность $1,19 \text{ г/см}^3$), серной (плотность $1,84 \text{ г/см}^3$) и азотной (плотность $1,4 \text{ г/см}^3$) без нагревания и при нагревании (осторожно!). С какими кислотами взаимодействует медь?

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции взаимодействия меди с разбавленной азотной кислотой, считая, что азотная кислота восстанавли-

вается до NO. Как изменяется цвет раствора? Какой ион обуславливает эту окраску? Почему медь не взаимодействует с соляной кислотой и с разбавленной серной кислотой?

Напишите уравнения реакций взаимодействия меди с концентрированными кислотами, считая, что концентрированная азотная кислота восстанавливается медью до оксида азота (IV), а серная – до оксида серы (IV).

О п ы т 5. Взаимодействие оксида меди (II) с кислотами

Выполнение работы. В две пробирки внесите 2–3 микрошпателя оксида меди (II) и прибавьте по 5–6 капель 2 н. кислот, в одну пробирку – соляной, в другую – серной. Наблюдайте в обоих случаях появление окраски раствора.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций взаимодействия оксида меди (II) с HCl и H₂SO₄.

О п ы т 6. Получение гидроксида меди (II) и исследование его свойств

а) Получение гидроксида меди (II) и разложение его при нагревании.

Выполнение работы. Внесите в пробирку по 3–4 капли раствора сульфата меди (II) и 2 н. раствора щелочи. Отметьте цвет выпавшего осадка гидроксида меди (II). Осторожно нагрейте пробирку с полученным осадком. Как изменяется цвет осадка при превращении гидроксида меди (II) в оксид?

Напишите уравнения реакций образования гидроксида меди (II) и его разложения.

б) Отношение гидроксида меди (II) к кислотам и щелочам.

Выполнение работы. В двух пробирках получите гидроксид меди (II). К полученным осадкам прибавьте: в одну пробирку 5–6 капель 2 н. раствора серной кислоты, в другую – столько же 2 н. раствора щелочи.

Запись данных опыта. В каком случае происходит растворение осадка? Какой вывод можно сделать из этого опыта о свойствах гидроксида меди (II)?

Примечание. В избытке концентрированного раствора щелочи гидроксид меди (II) растворяется с образованием купратов типа Na₂[Cu(OH)₄]. Однако последние весьма неустойчивы и при разбавлении раствора разлагаются с выделением Cu(OH)₂. Это показывает, что кислотные свойства гидроксида меди (II) выражены чрезвычайно слабо.

О п ы т 7. Получение малорастворимых солей меди (II)

а) Получение сульфида меди (II).

Выполнение работы. В пробирку с раствором сульфата или хлорида меди (II) (2–3 капли) прибавьте столько же сероводородной воды.

Запись данных опыта. Отметьте цвет выпавшего осадка сульфида меди (II). Напишите в молекулярном и ионном виде уравнение реакции его образования.

б) Получение карбоната гидроксомеди (II).

Выполнение работы. В пробирку с раствором сульфата меди (II) (2–3 капли) прибавьте такое же количество раствора карбоната натрия. Наблюдайте выпадение зеленого осадка карбоната гидроксомеди (Cu(OH)₂CO₃). Поче-

му при взаимодействии солей меди с раствором карбоната натрия не выпадает карбонат меди (II)?

Напишите уравнение реакции взаимодействия сульфата меди (II) с карбонатом натрия при участии воды.

О п ы т 8. Комплексные соединения меди

а) *Получение комплексного аммиаката меди (II).*

Выполнение работы. В пробирку с раствором сульфата меди (II) (2–3 капли) прибавьте по каплям 2 н. раствор аммиака до полного растворения осадка основной соли $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, выпавшего при добавлении первых капель раствора аммиака.

Запись данных опыта. Отметьте окраску исходного раствора сульфата меди и раствора получившегося медно-аммиачного комплекса. Какие ионы обуславливают окраску раствора в первом и во втором случаях? Напишите уравнения реакций:

а) взаимодействия сульфата меди (II) с аммиаком с образованием сульфата гидроксомеди (II);

б) растворения сульфата гидроксомеди (II) в избытке аммиака с одновременным образованием комплексной соли и комплексного основания меди (II), учитывая, что координационное число Cu^{2+} равно 4;

в) диссоциации полученных комплексных соединений меди. Какое основание сильнее: гидроксид меди (II) или гидроксид тетраамминмеди (II)?

О п ы т 9. Получение оксида серебра

Выполнение работы. В пробирку с раствором нитрата серебра (3–4 капли) прибавьте несколько капель 2 н. раствора гидроксида натрия до выпадения осадка оксида серебра.

Запись данных опыта. Какое заключение о прочности гидроксида серебра можно сделать на основании этого опыта? Чем это объясняется? Напишите уравнения реакций образования гидроксида серебра и его распада.

О п ы т 10. Окислительные свойства оксида серебра

а) *Взаимодействие оксида серебра с хлоридом олова (II) в щелочной среде.*

Выполнение работы. Внесите в пробирку 2–3 капли раствора хлорида олова (II) и добавьте по каплям 2 н. раствор гидроксида натрия до растворения выпавшего вначале осадка гидроксида олова (II). К полученному щелочному раствору $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ прибавьте 1–2 капли нитрата серебра. Наблюдайте выпадение черного порошка металлического серебра.

Образование серебра может быть доказано тем, что выпавший осадок не растворяется при добавлении 5–6 капель 2 н. раствора аммиака, в отличие от оксида серебра. Проверьте опытным путем.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций:

а) образования тетрагидроксоантата (II) натрия из хлорида олова (II);

б) взаимодействия нитрата серебра со щелочью;

в) взаимодействия тетрагидроксостанната (II) натрия с оксидом серебра с образованием гексагидроксостанната (IV) натрия и элементарного серебра, учитывая, что в реакции принимает участие вода;

г) общее уравнение реакции взаимодействия хлорида олова (II) с оксидом серебра в присутствии щелочи.

О п ы т 11. Малорастворимые и комплексные соединения серебра

а) Получение комплексных аммиачных солей серебра (I).

Выполнение работы. В четыре пробирки внесите по 2 капли раствора нитрата серебра. В одну пробирку добавьте 2 капли хлорида калия, во вторую – бромида калия, в третью – иодида калия, в четвертую – хромата калия K_2CrO_4 . Отметьте цвета выпавших осадков. Добавьте во все четыре пробирки по 3 капли 25%-ного раствора аммиака. Осадки каких веществ практически полностью растворились в аммиаке? Одинаково ли активно идет взаимодействие хлорида, бромида и иодида серебра с аммиаком?

Запись данных опыта. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения реакций: а) образования малорастворимых солей серебра; б) растворения хлорида, бромида и иодида серебра в аммиаке с образованием комплексных соединений, учитывая, что координационное число Ag^+ иона равно 2. На основании своих наблюдений и значений произведений растворимости галогенидов серебра объясните различие их растворимости в аммиаке.

б) Получение комплексного аммиачного основания серебра.

Выполнение работы. К осадку оксида серебра, полученному в опыте 1, прибавьте по каплям 2 н. раствора аммиака. Наблюдайте растворение осадка вследствие образования растворимого комплексного основания серебра. Напишите уравнение протекающей реакции.

Сравните прочность комплексного основания серебра $[Ag(NH_3)_2]OH$ с гидроксидом серебра $AgOH$.

Работа 2. Металлы II группы

Бериллий и магний

О п ы т 1. Гидроксид бериллия и его свойства

Выполнение работы. В две пробирки внесите по 3–4 капли раствора соли бериллия. В каждую пробирку добавьте раствор щелочи до образования осадка гидроксида бериллия. Испытайте отношение полученного гидроксида бериллия к соляной кислоте и к избытку раствора щелочи.

Запись данных опыта. Сделайте вывод о свойствах гидроксида бериллия и напишите схему равновесия его диссоциации. Напишите уравнения реакций: получения гидроксида бериллия и его взаимодействия с кислотой и щелочью, учитывая, что в щелочной среде образуется комплексный анион $[Be(OH)_4]^{2-}$ – тетрагидроксобериллат.

О п ы т 2. Взаимодействие магния с водой

Выполнение работы. Возьмите кусочек (1–2 см) магниевой ленты и очистите ее поверхность наждачной бумагой от налета оксида. В пробирку внесите 6–7 капель дистиллированной воды и опустите в нее очищенный магний. Отметьте отсутствие реакции при комнатной температуре. Нагрейте пробирку небольшим пламенем горелки. Что наблюдается? Прибавьте к полученному раствору одну каплю фенолфталеина. На образование каких ионов в растворе указывает появление окраски фенолфталеина? Опишите наблюдаемое. Ответьте на вопросы. Напишите уравнение реакции взаимодействия магния с водой при нагревании.

О п ы т 3. Взаимодействие магния с кислотами

Выполнение работы. В две пробирки опустите по небольшому кусочку магниевой ленты. В одну пробирку добавьте несколько капель 2 н. раствора соляной кислоты, в другую – такое же количество 2 н. раствора азотной кислоты.

Запись данных опыта. Что происходит с магнием? Какой газ выделяется: а) при взаимодействии магния с соляной кислотой; б) с азотной кислотой?

Напишите уравнения реакций.

О п ы т 4. Получение оксида магния и взаимодействие его с водой

Выполнение работы. Возьмите пинцетом 2–3 см магниевой ленты и подожгите ее в пламени горелки. Как только магний загорится, выньте его из пламени и держите над тиглем. Образовавшийся оксид магния сбросьте в тигель, прибавьте туда же несколько капель дистиллированной воды, размешайте все стеклянной палочкой и перелейте содержимое тигля в пробирку. Почему жидкость мутная? Докажите образование в растворе $\text{Mg}(\text{OH})_2$, добавив 1 каплю фенолфталеина.

Напишите уравнения реакций образования оксида магния при горении и его взаимодействия с водой.

О п ы т 5. Получение гидроксида магния, его растворение в кислоте и в солях аммония

Выполнение работы. Внесите в две пробирки по 3 капли раствора едкого натра. В одну из пробирок, помешивая содержимое стеклянной палочкой, прибавьте по каплям 2 н. раствор соляной кислоты до полного растворения осадка. Прибавляя кислоту, отсчитывайте число добавляемых капель. В другой пробирке таким же способом (помешивая стеклянной палочкой и считая добавляемые капли) растворите осадок гидроксида магния в 2 н. растворе хлорида аммония. В каком случае для растворения осадка потребовалось большее количество реактива?

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций: получения гидроксида магния и его растворения в кислоте и в растворе соли аммония.

Пользуясь правилом произведения растворимости, объясните растворение гидроксида магния в хлориде аммония и в соляной кислоте. В каком реактиве растворение гидроксида магния идет легче: в соляной кислоте или в растворе

хлорида аммония? Почему? Растворится ли гидроксид магния при добавлении:
а) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; б) KCl ?

О п ы т 6. Некоторые малорастворимые соли магния

а) Получение карбоната гидроксомагния.

Выполнение работы. В пробирку к 2–3 каплям раствора соли магния добавьте раствор соды до образования осадка карбоната гидроксомагния. Отметьте выделение газа.

Испытайте отношение осадка основной соли магния к соляной кислоте.

Напишите уравнения реакций получения карбоната гидроксомагния и его растворения в кислоте.

б) Микрокристаллоскопическая реакция получения фосфата магния-аммония.

Выполнение работы. Поместите на предметное стекло 1 каплю раствора соли магния. Добавьте к ней 1 каплю 1 н. раствора аммиака, насыщенного хлоридом аммония, и перемешайте все стеклянной палочкой. Полученный раствор должен быть прозрачным. Внесите в него палочкой кристаллик гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 . Рассмотрите образовавшиеся кристаллы двойной соли $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в микроскоп. Снимите стекло с микроскопа и добавьте к кристаллам полученной соли 1 каплю соляной кислоты.

Наблюдайте растворение осадка. Напишите уравнение реакции. Опишите проделанную работу. Зарисуйте форму полученных кристаллов.

Щелочноземельные металлы

О п ы т 7. Карбонат и гидрокарбонат кальция

а) Получение карбоната и гидрокарбоната кальция.

Выполнение работы. Наполните пробирку на $\frac{1}{2}$ ее объема известковой водой и пропустите в нее диоксид углерода. Отметьте появление осадка карбоната кальция. Продолжайте пропускать диоксид углерода до растворения осадка, которое происходит вследствие образования растворимого гидрокарбоната. Как называется вода, содержащая эту соль? Раствор сохраните для опыта 7б.

Запись данных опыта. Отметьте наблюдаемые явления и напишите уравнения реакций: образования карбоната кальция при взаимодействии диоксида углерода с известковой водой и растворения карбоната кальция под действием диоксида углерода и воды с образованием гидрокарбоната.

б) Устранение карбонатной «временной» жесткости воды.

Выполнение работы. Разделите раствор, полученный в опыте 1, на две части, перенесите пипеткой половину его в микроколбочку. Укрепите ее вертикально в штативе и, осторожно нагревая, кипятите раствор до образования осадка карбоната кальция. Во второй порции раствора получите тот же осадок, добавив раствор едкого натра 1–2 капли. Отметьте все наблюдаемое и напишите уравнения реакций: разрушения гидрокарбоната при кипячении и при взаимодействии со щелочью.

О п ы т 8. Карбонаты щелочноземельных металлов

Выполнение работы. Получите осадки карбонатов кальция, стронция и бария взаимодействием растворов соответствующих солей (3–4 капли) с раствором соды. Испытайте отношение полученных карбонатов к соляной кислоте. HCl добавляйте осторожно, по каплям. Напишите уравнения протекающих реакций. Отметьте растворимость карбонатов в кислоте.

О п ы т 9. Сульфаты щелочноземельных металлов

а) Получение сульфатов кальция и бария.

Выполнение работы. В две пробирки внесите по 2–3 капли растворов солей: в первую – соли кальция; во вторую – бария. В каждую пробирку добавьте по 3–4 капли раствора сульфата натрия. Что наблюдается? Отметьте различную скорость образования осадков сульфата бария и сульфата кальция. Чем это объясняется? Испытайте действие соляной кислоты на полученные сульфаты.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций образования сульфатов кальция, бария и выражение произведений растворимости сульфата и карбоната бария.

Объясните, пользуясь правилом произведения растворимости, почему карбонат бария растворяется в HCl_(разб.), а его сульфат не растворяется.

б) Сравнительная растворимость сульфата и карбоната кальция.

Выполнение работы. Получите сульфат кальция, добавив к 3–4 каплям раствора хлорида кальция 5–6 капель раствора сульфата натрия. Дайте раствору отстояться и пипеткой перенесите часть его в чистую пробирку. Убедитесь в полноте осаждения, добавив еще одну каплю раствора сульфата натрия. В полученный прозрачный раствор внесите несколько капель раствора соды. Что наблюдается?

Запись данных опыта. Пользуясь правилом произведения растворимости и таблицей величин ПР, объясните, почему раствор, после того как из него выпал осадок CaSO₄, снова образует осадок при добавлении ионов CO₃²⁻?

в) Микрориспаллоскопическая реакция получения сульфата кальция.

Выполнение работы. Поместите каплю раствора хлорида кальция на предметное стекло. Прибавьте каплю 2 н. H₂SO₄ и, дождаввшись помутнения раствора, рассмотрите образовавшиеся кристаллы CaSO₄·2H₂O под микроскопом.

Запись данных опыта. Напишите молекулярное и ионное уравнения реакций и зарисуйте форму кристаллов.

О п ы т 10. Оксалаты щелочноземельных металлов

Выполнение работы. Получите осадки оксалатов кальция и бария взаимодействием растворов соответствующих солей (3–4 капли) с таким же объемом раствора оксалата аммония. Испытайте действие соляной кислоты на осадки оксалатов.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций: образования оксалатов щелочноземельных металлов и их растворения в HCl.

О п ы т 11. Хроматы щелочноземельных металлов

Выполнение работы. В три пробирки внесите отдельно по 3–4 капли растворов солей кальция и бария. В каждую из них добавьте по 4–5 капель раствора хромата калия. Хроматы каких металлов выпадают в осадок? Отметьте их цвет. Испытайте действие уксусной кислоты на полученные осадки. Что наблюдается?

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций получения хроматов бария и кальция и их растворения в кислоте. Объясните, почему хромат стронция растворяется в уксусной кислоте, а хромат бария почти нерастворим в ней, но растворяется в соляной кислоте.

О п ы т 12. Окрашивание пламени солями щелочноземельных металлов

Выполнение работы. Платиновую проволочку с петелькой на конце внесите в конц. HCl , а затем прокалите в пламени горелки. При этом проволока очищается от загрязнений. Чистая проволока не должна окрашивать пламя.

Очищенную платиновую проволочку опустите в насыщенный раствор хлорида бария и снова внесите в пламя горелки. Отметьте цвет пламени. Опыт повторите с насыщенными растворами хлоридов стронция и кальция. Перед каждым опытом проволочку промывайте в $\text{HCl}_{(\text{конц.})}$ и прокаливайте. Опишите наблюдаемые явления.

Цинк и кадмий

О п ы т 13. Растворение цинка в кислотах и щелочах

Выполнение работы. Налейте в пробирку 4–5 капель 2 н. раствора серной кислоты, добавьте 1 микрошпатель цинковой пыли и слегка подогрейте. То же проделайте с концентрированной серной кислотой (плотность $1,84 \text{ г/см}^3$) и по запаху определите выделение сернистого газа.

Таким же образом проверьте растворимость цинка в 2 н. растворе соляной кислоты и в 2 н. растворе гидроксида натрия.

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемое. Почему разбавленная и концентрированная H_2SO_4 по-разному реагируют с цинком? Какой атом и в какой степени окисления является окислителем в том и в другом случае?

О п ы т 14. Гидроксиды цинка и кадмия, их свойства

Выполнение работы. Налейте в две пробирки по 3–4 капли раствора соли цинка, в две другие – столько же раствора соли кадмия. В каждую пробирку добавляйте по каплям 2 н. раствор едкой щелочи до появления белых студенистых осадков гидроксидов. Испытайте отношение полученных гидроксидов к кислотам и щелочам.

Запись данных опыта. Какой вывод можно сделать о свойствах гидроксидов цинка и кадмия? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Объясните различие в свойствах гидроксидов. Напишите схему равновесия диссоциации гидроксида цинка и ее смещение под действием ионов H^+ и OH^- .

О п ы т 15. Сульфиды цинка и кадмия

Выполнение работы. В две пробирки, в одной из которых содержится 3–4 капли раствора соли цинка, а в другой – столько же раствора соли кадмия, добавьте по 2–3 капли насыщенного раствора сульфида аммония. Отметьте цвета образовавшихся осадков и добавьте в каждую пробирку по одной капле 1 н. соляной кислоты. Какой из сульфидов растворим в кислоте в большей степени?

Запись данных опыта. Пользуясь правилом произведения растворимости, объясните различную растворимость сульфидов цинка и кадмия в кислоте. Напишите уравнения реакций.

О п ы т 16. Гидролиз солей цинка и кадмия

Выполнение работы. Поместите в одну пробирку несколько кристалликов соли цинка, в другую – столько же соли кадмия и растворите их в 1–2 каплях воды. Добавьте в каждую пробирку по 2–3 капли раствора лакмуса и слегка подогрейте. В третью пробирку налейте 2–3 капли раствора лакмуса и 1–2 капли воды и сравните цвет содержимого этой пробирки с окраской полученных растворов. На какую реакцию среды указывает окраска лакмуса в растворах солей? Напишите в молекулярной и ионной форме уравнения процессов, вызывающих изменение окраски лакмуса.

О п ы т 17. Комплексные соединения цинка и кадмия

Выполнение работы. Поместите в пробирку 1 каплю раствора соли цинка и добавьте 2 капли 2 н. раствора аммиака. Осадок какого вещества образовался? К полученному осадку прилейте по каплям избыток раствора аммиака до растворения осадка. Тот же опыт проделайте с раствором соли кадмия.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций, считая, что характерное координационное число равно 4 для обоих ионов комплексообразователей. Напишите уравнения диссоциации полученных комплексных соединений и комплексных ионов, а также выражения констант их нестойкости.

Работа 3. Металлы III группы Алюминий

О п ы т 1. Взаимодействие алюминия с кислотами

а) Взаимодействие алюминия с разбавленными кислотами.

Выполнение работы. В три пробирки внесите по 5–8 капель 2 н. растворов кислот: соляной, серной, азотной. В каждую пробирку опустите по маленькому кусочку алюминиевой фольги. Во всех ли случаях протекает реакция на холоду? Нагрейте пробирки на водяной бане. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций. Какой газ выделяется при взаимодействии алюминия с разбавленной азотной кислотой? С разбавленными серной и соляной кислотами?

б) Взаимодействие алюминия с концентрированными кислотами.

Выполнение работы. Проведите опыт, аналогичный опыту 1а, заменив разбавленные кислоты концентрированными: соляной ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), серной ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$), азотной ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$). Как протекают реакции на холоду? С ка-

кой кислотой алюминий не реагирует? Почему? Нагрейте пробирки на водяной бане. Как влияет нагревание?

Запись данных опыта. Отметьте наблюдаемые явления. Ответьте на все вопросы. Напишите уравнения реакций, учитывая, что при нагревании азотная кислота восстанавливается в основном до диоксида азота, а серная – до сернистого газа на холоду и частично до свободной серы при нагревании. Влияет ли изменение концентрации соляной кислоты на характер ее взаимодействия с алюминием?

в) Пассивация алюминия.

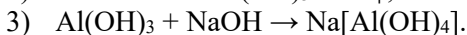
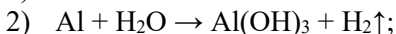
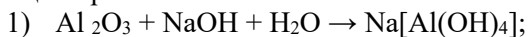
Выполнение работы. В пробирку с раствором соляной кислоты HCl (5–8 капель) опустите полоску алюминиевой фольги. Наблюдайте выделение водорода. Выньте алюминий из пробирки, ополосните водой и опустите в раствор концентрированной азотной кислоты (плотность 1,4 г/см³) на 2–3 мин. Выньте, ополосните водой и снова опустите в пробирку с соляной кислотой. Выделяется ли водород? Растворяется ли алюминий? Что произошло с алюминием?

О п ы т 2. Растворение алюминия в водном растворе щелочи

Выполнение работы. Внесите в пробирку полоску алюминиевой фольги и добавьте 3–4 капли воды. Нагрейте пробирку на водяной бане. Наблюдается ли выделение водорода? Добавьте в пробирку 5–8 капель 2 н. раствора гидроксида натрия. Отметьте интенсивное выделение водорода.

Запись данных опыта. Отсутствие реакции алюминия с водой объясняется наличием на его поверхности плотной оксидной пленки, которая затрудняет доступ водородных ионов к поверхности металла. Добавленная щелочь растворяет оксидную пленку с образованием гидроксиалюмината и создает возможность непосредственного взаимодействия алюминия с водой.

Реакция протекает по схеме:



Подберите коэффициенты к данным реакциям.

О п ы т 3. Взаимодействие амальгамированного алюминия с водой

При взаимодействии алюминия с солью ртути на поверхности металла образуется амальгама. Вследствие этого нарушается плотная структура защитной пленки, что дает возможность металлу проявить свою химическую активность. Алюминий начинает энергично реагировать с водой. При этом выделяется водород.

Выполнение работы. Полоску алюминия очистите наждачной бумагой, промойте водой, высушите фильтровальной бумагой и опустите в пробирку с дистиллированной водой (около ½ объема). Выделяется ли водород? Осторожно потрите поверхность алюминиевой пластинки стеклянной палочкой. Заметно ли выделение газа?

Выньте из пробирки алюминий, вытрите его досуха, положите на кусочек фильтровальной бумаги и смочите его поверхность одной каплей раствора нит-

рата ртути (I) HgNO_3 . Через 2–3 мин высушите алюминий фильтровальной бумагой и снова опустите в пробирку с дистиллированной водой. Что наблюдаете? Протрите поверхность алюминия стеклянной палочкой. Отметьте выделение водорода и напишите уравнения реакций: взаимодействия алюминия с нитратом ртути (I), взаимодействия алюминия с водой.

Опыт 4. Влияние иона хлора на коррозию алюминия

Ион хлора является сильным активатором коррозии. Его присутствие в растворе способствует разрушению защитной пленки оксида алюминия, вследствие чего коррозия усиливается.

Выполнение работы. В две пробирки поместите по кусочку алюминия и добавьте в одну из них 5–8 капель раствора сульфата меди, а в другую – столько же раствора хлорида меди. Отметьте различный результат в обоих случаях: в то время как в первой пробирке алюминий остается почти без изменений, во второй он быстро покрывается налетом меди.

Напишите соответствующие уравнения реакций.

Опыт 5. Взаимодействие алюминия с неметаллами

Опыты а) и б) проводите в вытяжном шкафу!

а) Взаимодействие алюминия с йодом.

Выполнение работы. В тигелек или фарфоровую чашечку поместите по одному микрошпателью мелко растертого йода и порошка алюминия. Тщательно перемешайте стеклянной палочкой. К смеси добавьте 1–2 капли дистиллированной воды. Отметьте появление паров йода.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции. Отметьте её тепловой эффект. (Вода в данном случае является катализатором.)

б) Взаимодействие алюминия с серой.

Выполнение работы. 5–6 микрошпателей порошка алюминия и вдвое большее количество порошка серы тщательно перемешайте на кусочке фильтровальной бумаги. Приготовленную смесь перенесите на асбестированную сетку, поместите на кольцо штатива. Пламенем горелки нагрейте сетку снизу, в том месте, где находится смесь. Во время нагревания смесь перемешивайте стеклянной палочкой. Наблюдающиеся небольшие вспышки объясняются экзотермичностью процесса соединения алюминия с серой.

Работа 4. Металлы IV группы

Олово и свинец

Опыт 1. Восстановление иона олова (II) из раствора

Выполнение работы. В пробирку внесите 5–6 капель раствора хлорида олова (II). Опустите в него маленький кусочек цинка. Отметьте выделение металлического олова на поверхности цинка. Напишите уравнение реакции в ионном виде.

О п ы т 2. Взаимодействие олова с кислотами

а) Действие на олово разбавленных кислот.

Выполнение работы. В три пробирки положите по маленькому кусочку металлического олова. В каждую из пробирок добавьте отдельно по 4–6 капель 2 н. растворов кислот: соляной, серной, азотной. Отметьте медленное взаимодействие на холоду. Нагрейте пробирки на водяной бане. Наблюдайте выделение газа.

Запись данных опыта. Напишите уравнения протекающих реакций, учитывая, что при взаимодействии олова с разбавленной азотной кислотой выделяется преимущественно NO, а олово окисляется во всех случаях до Sn (II), образуя соответствующие соли. Какой газ выделяется при взаимодействии олова с разбавленной серной и соляной кислотами?

б) Действие на олово концентрированных кислот.

Выполнение работы. Раствор разбавленных кислот осторожно слейте с олова, промойте его водой и в каждую пробирку добавьте по 4–5 капель концентрированных кислот: в первую – соляной ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), во вторую – серной ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$), в третью – азотной ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$). Как идут реакции на холоду? Нагрейте пробирки на водяной бане. Отметьте течение реакции при нагревании. Какой газ выделяется в первой пробирке? По запаху определите выделяющийся газ во второй пробирке.

Запись данных опыта. Напишите уравнения протекающих реакций, учитывая, что при взаимодействии с концентрированной серной кислотой олово окисляется до Sn (IV) с образованием $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$, а серная кислота восстанавливается до SO_2 ; при взаимодействии олова с концентрированной азотной кислотой образуется белый осадок β оловянной кислоты сложного состава: $x\text{SnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, которой условно приписывают формулу H_2SnO_3 – оловянная метакислота. Концентрированная азотная кислота восстанавливается при этом главным образом до NO_2 .

О п ы т 3. Гидроксид олова (II) и его свойства

Выполнение работы. В две пробирки внесите по 2–4 капли раствора хлорида олова (II). В каждую пробирку добавьте по 2–5 капель 2 н. раствора гидроксида натрия до образования осадка, не давая избытка. К полученному гидроксиду олова добавьте: в первую пробирку – 3–5 капель 2 н. гидроксида натрия. Растворы размешайте стеклянной палочкой или осторожно встряхните пробирки в обоих случаях до растворения осадков.

Запись данных опыта. Отметьте наблюдаемые явления и сделайте вывод о свойствах гидроксида олова (II). Напишите уравнения реакций: получения гидроксида и его взаимодействия с кислотой и щелочью, учитывая, что в щелочном растворе образуется комплексный анион $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ – тетрагидроксостанната (II). Какие ионы олова находятся преимущественно в растворе при pH меньше 7, при pH больше 7?

О п ы т 4. Гидролиз хлорида олова (II)

Выполнение работы. Налейте в пробирку 1–4 капли воды и опустите в нее 2–3 кристаллика хлорида олова (II). Размешайте содержимое стеклянной палоч-

кой до полного растворения кристаллов. К полученному прозрачному раствору добавьте еще 5–6 капель воды. Отметьте образование осадка хлорида гидроксоолова (II) SnOHCl . Прибавлением какого реактива можно уменьшить гидролиз хлорида олова? Проверьте свое заключение опытом. Что наблюдается?

Запись данных опыта. Напишите уравнения всех протекающих реакций. Объясните влияние добавления воды и кислоты на степень гидролиза этой соли.

Опыт 5. Восстановительные свойства соединений олова (II)

а) Восстановление перманганата калия хлоридом олова (II).

Выполнение работы. В пробирку с раствором перманганата калия (3–5 капель) добавьте 2 капли 2 н. раствора соляной кислоты и 3–4 капли раствора соли олова (II). Что наблюдается? Напишите уравнение реакции, протекающей с образованием хлорида марганца (II). В какую степень окисления переходит олово?

б) Восстановление дихромата калия.

Выполнение работы. К раствору хлорида олова (II) добавьте 1–2 капли соляной кислоты. К подкисленному раствору по каплям прибавьте дихромат калия (2–3 капли). Наблюдайте появление зеленой окраски вследствие восстановления иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в ион Cr^{3+} . Напишите уравнение протекающей реакции.

в) Восстановление хлорида железа (III).

Выполнение работы. В две пробирки внесите по 1–2 капли раствора хлорида железа (III) и гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (реактив на ион Fe^{2+}). В обе пробирки добавьте воды. Отметьте окраску полученных растворов. Одну пробирку сохраните для сравнения, в другую добавьте 2–3 капли раствора хлорида олова (II) и наблюдайте в ней появление синей окраски.

Напишите уравнение протекающей окислительно-восстановительной реакции и реакции образования гексацианоферрата (III) железа (II).

Опыт 6. Сульфид олова (II) и его свойства

Выполнение работы. В две пробирки внесите по 2–3 капли раствора хлорида олова (II) и по 5–6 капель свежеприготовленной сероводородной воды. Отметьте образование осадка сульфида олова (II) и его цвет. Дайте осадку отстояться и удалите пипеткой избыток жидкости из обеих пробирок. Прибавьте к осадку в одной пробирке 3–4 капли свежеприготовленного сульфида аммония, а к осадку в другой пробирке – столько же раствора дисульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. Обе пробирки энергично встряхните несколько раз или размешайте растворы стеклянной палочкой. В каком случае происходит растворение осадка?

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций: а) получения сульфида олова (II); б) взаимодействия сульфида олова (II) с дисульфидом аммония в две фазы, учитывая, что сульфид олова (II) окисляется дисульфидом аммония до SnS_2 , который затем растворяется в сульфиде аммония, образуя тиостаннат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$. Отметьте и объясните различия в свойствах сульфидов олова (II) и олова (IV).

О п ы т 7. Гидроксид олова (IV), его свойства

Выполнение работы. В две пробирки внесите по 2–4 капли раствора хлорида олова (IV) и по 2–4 капли 2 н. раствора гидроксида натрия (до выпадения осадка). К полученному осадку добавьте в одну пробирку несколько капель соляной кислоты, в другую – несколько капель гидроксида натрия (до растворения осадка).

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций получения гидроксида олова (IV) и его взаимодействия с кислотой и щелочью, учитывая, что в щелочной среде образуется комплексный ион гексагидроксоостанната (IV) $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$. Отметьте свойства гидроксида олова (IV). Как изменяется концентрация ионов Sn^{4+} и $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ при добавлении щелочи и кислоты? Следует отметить, что в сильнокислой среде при большом избытке соляной кислоты образуется ион $[\text{SnCl}_6]^{2-}$.

О п ы т 8. Сульфид олова (IV), его свойства

Выполнение работы. К 1–2 каплям раствора хлорида олова (IV) добавьте свежеприготовленной сероводородной воды. Отметьте цвет полученного осадка.

Запись данных опыта. Напишите уравнение соответствующей реакции в молекулярной и ионной форме.

О п ы т 9. Восстановление соединений свинца (II)

Выполнение работы. В пробирку поместите кусочек цинка и прибавьте 5–6 капель раствора нитрата или ацетата свинца. Наблюдайте выделение свинца в виде блестящих кристаллов.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции в ионной форме. Какими металлами можно заменить в этом опыте цинк?

О п ы т 10. Взаимодействие свинца с кислотами

а) Действие на свинец разбавленных кислот.

Выполнение работы. В три пробирки поместите по маленькому кусочку свинца и прилейте по 5–8 капель 2 н. растворов кислот: в первую – соляной, во вторую – серной, в третью – азотной. Нагрейте пробирки маленьким пламенем горелки. Во всех ли пробирках протекает реакция? По охлаждении растворов в каждую пробирку внесите по 2–3 капли раствора иодида калия. В каком случае выпал осадок иодида свинца (II)? На основании опыта сделайте вывод, в какой из взятых кислот свинец практически не растворяется. Объясните причину различного отношения свинца к кислотам.

Запись данных опыта. Ответьте на вопросы. Напишите уравнение реакции, учитывая, что при взаимодействии свинца с разбавленной азотной кислотой выделяется преимущественно NO.

б) Действие на свинец концентрированных кислот.

Выполнение работы. Осторожно вылейте раствор кислот из всех пробирок, ополосните свинец водой и подействуйте на него концентрированными кислотами: соляной ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), серной ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) и азотной

($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$), добавляя их отдельно в каждую пробирку по 3–5 капель. Отметьте, как протекают реакции на холоду. Нагрейте пробирки на водяной бане. Что наблюдаете?

После охлаждения растворов добавьте к ним по 2–4 капли воды и по 2–3 капли раствора иодида калия. Сделайте вывод, в какой из кислот свинец наиболее растворим.

Запись данных опыта. Отметьте образование NO_2 при взаимодействии свинца с концентрированной азотной кислотой и SO_2 при взаимодействии свинца с концентрированной серной кислотой. Напишите уравнения соответствующих реакций, учитывая, что свинец во всех случаях окисляется до Pb(II) , образуя с концентрированной серной кислотой $\text{Pb(HSO}_4)_2$. Какое соединение свинца получается при взаимодействии с азотной кислотой? Влияет ли на характер реакции концентрация соляной кислоты?

Опыт 11. Гидроксид свинца (II) и его свойства

Выполнение работы. В две пробирки поместите по 2–3 капли раствора соли свинца и добавьте в каждую по несколько капель 2 н. раствора гидроксида натрия до выпадения осадка. Исследуйте свойства полученного гидроксида свинца, добавив в одну пробирку несколько капель 2 н. раствора азотной кислоты, в другую – 2 н. раствора гидроксида натрия. Размешайте растворы стеклянной палочкой или осторожно встряхивайте пробирки до растворения осадков в обоих случаях.

Запись данных опыта. На основании результатов опыта сделайте вывод о свойствах гидроксида свинца. Напишите уравнения реакций получения гидроксида свинца, его диссоциации и растворения в кислоте и в щелочи, учитывая образование в щелочной среде комплексного аниона $[\text{Pb(OH)}_6]^{4-}$ – гексагидроксоплюмбата (II). Почему в данном опыте следует пользоваться азотной кислотой, а не соляной или серной?

Опыт 12. Получение некоторых малорастворимых солей свинца (II)

Выполнение работы. В четыре пробирки отдельно внесите по 2–4 капли 2 н. растворов серной и соляной кислот, раствора иодида калия и сероводородной воды. В каждую пробирку добавьте по 2–3 капли раствора соли свинца. Отметьте образование осадков и их цвет. Во все пробирки добавьте по 2–3 капли воды и нагрейте на водяной бане. Отметьте растворение хлорида и иодида свинца при нагревании. Опустите пробирки с раствором в стакан с холодной водой и после охлаждения наблюдайте снова образование осадков хлорида и иодида свинца. Растворяются ли при нагревании сульфат и сульфид свинца? Напишите уравнения всех протекающих реакций.

Опыт 13. Гидролиз солей свинца (II)

Выполнение работы. Опустите в пробирку 2–3 кристаллика нитрата свинца и добавьте 4–5 капель воды. Размешайте содержимое стеклянной палочкой до полного растворения кристаллов и опустите в раствор синюю лакмусовую бумажку. Что наблюдается? Какая среда в растворе нитрата свинца?

Нагрейте слегка раствор и, добавив к нему такой же объем раствора карбоната натрия, снова нагрейте. Наблюдайте выпадение осадка карбоната гидроксвинца $(\text{PbOH})_2\text{CO}_3$. В какой кислоте можно растворить полученную соль? Проверьте свое заключение опытом.

Запись данных опыта. Объясните все наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакции гидролиза нитрата свинца по первой ступени. Как влияет добавление карбоната натрия на этот процесс? Напишите уравнение реакции совместного гидролиза нитрата свинца и карбоната натрия.

О п ы т 14. Амфотерные свойства оксида свинца (IV)

а) Взаимодействие оксида свинца (IV) с хлороводородной кислотой.

Выполнение работы. Поместите в пробирку 2–3 микрошпателя оксида свинца (IV) и добавьте к нему несколько капель концентрированной хлороводородной кислоты. Нагрейте слегка пробирку на водяной бане. Наблюдайте появление желтой окраски, характерной для хлорида свинца (IV). Отметьте проявление основных свойств оксида свинца (IV) в данном случае. Наблюдайте выделение хлора по запаху.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций: взаимодействия оксида свинца (IV) с соляной кислотой и разложения хлорида свинца (IV). Отметьте его непрочность.

б) Взаимодействие оксида свинца (IV) со щелочью.

Выполнение работы. В тигелек поместите один микрошпатель оксида свинца (IV) и 10–15 капель 40%-ного раствора гидроксида натрия. Тигель поставьте на сетку и нагревайте маленьким пламенем горелки, помешивая стеклянной палочкой в течение 2–3 мин. После охлаждения перенесите содержимое тигля в пробирку. Дайте осадку осесть и 5–6 капель раствора пипеткой перенесите в чистую пробирку. Какой ион свинца находится в растворе? Добавьте к раствору несколько капель концентрированной соляной кислоты (плотность $1,19 \text{ г/см}^3$). Отметьте появление желтой окраски, указывающей на образование хлорида свинца (IV).

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемые явления. Напишите уравнения реакций: а) взаимодействия оксида свинца (IV) с гидроксидом натрия, протекающего с образованием гексагидроксоплюмбата (IV) натрия $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ (в реакции участвует вода). Какие свойства проявляет в данной реакции оксид свинца (IV)? б) взаимодействия гексагидроксоплюмбата (IV) натрия с соляной кислотой; в) разложения хлорида свинца (IV). Какие реакции из опытов а) и б) указывают на амфотерный характер оксида свинца (IV)?

О п ы т 15. Окислительные свойства оксида свинца (IV)

а) Окисление сульфата хрома (III).

Выполнение работы. В пробирку с оксидом свинца (IV) добавьте 10 капель 40%-ного раствора гидроксида натрия. Пробирку нагрейте на водяной бане. В горячий раствор внесите 2 капли раствора сульфата хрома и снова нагрейте пробирку. Отметьте появление желтой окраски раствора, характерной для иона CrO_4^{2-} .

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции, учитывая, что сульфат и хромат свинца (II), малорастворимые в воде, растворимы в щелочах с образованием гексагидроксоплюмбатов (II).

б) Окисление иодида калия.

Выполнение работы. В пробирку внесите один микрошпатель порошка оксида свинца (IV), 3–5 капель 2 н. раствора серной кислоты и 5–6 капель раствора иодида калия. Нагрейте пробирку маленьким пламенем горелки или на водяной бане. Отметьте изменение цвета раствора. Перенесите стеклянной палочкой каплю этого раствора в пробирку с 8–10 каплями раствора крахмала.

Отметьте появление синей окраски раствора.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции взаимодействия оксида свинца (IV) с иодидом калия в кислой среде.

в) Окисление сульфата марганца (II).

Выполнение работы. В пробирку поместите немного (на кончике микрошпателя) оксида свинца (IV), добавьте 6–8 капель 2 н. раствора азотной кислоты и одну каплю раствора соли марганца (II). Содержимое пробирки осторожно прокипятите. При избытке оксида свинца (IV) пробирку поставьте в штатив и дайте раствору отстояться. Отметьте окраску полученного раствора.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции, учитывая, что образовались марганцовая кислота и соль свинца (II). Возможно ли окисление ионов Cr^{3+} и I^- оксидом свинца (IV)? Ответ объясните.

Работа 5. Металлы VI группы

Хром и молибден

Опыт 1. Взаимодействие хрома с кислотами

Выполнение работы. В две пробирки – одну с концентрированной соляной кислотой ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), другую с концентрированной азотной кислотой ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$) – опустите по кусочку металлического хрома или феррохрома. Наблюдайте в первой пробирке выделение газа (какого?) и появление синей окраски раствора, характерной для ионов Cr^{2+} . Реагирует ли металл с кислотой во второй пробирке? Слейте азотную кислоту, промойте металл дистиллированной водой и добавьте соляную кислоту. Протекает ли реакция в этом случае? Какое действие оказала азотная кислота на хром?

Опыт 2. Получение и свойства гидроксида хрома (III)

В опытах вместо сульфата хрома можно пользоваться хромово-калиевыми квасцами $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При составлении уравнений реакций вместо формулы квасцов можно писать формулу сульфата хрома (III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Почему?

Выполнение работы. Получите в двух пробирках гидроксид хрома (III) взаимодействием раствора соли хрома (III) (3–4 капли) с 2 н. раствором щелочи (1–2 капли). Испытайте отношение гидроксида хрома к кислоте и к избытку щелочи, для чего добавьте в одну пробирку по каплям 2 н. раствор соляной или серной кислоты, в другую – 2 н. раствор щелочи до растворения осадка.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций:

а) получения гидроксида хрома (III);

б) диссоциации гидроксида хрома (III);

в) взаимодействия гидроксида хрома (III) с кислотой и со щелочью, учитывая, что получается комплексный анион $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^{3-}$. Как называется соответствующая соль калия? При подкислении раствора происходит постепенное замещение лигандов OH^- в гидроксокомплексе хрома (III) на молекулы воды с образованием аквакомплекса. При этом координационное число комплексобразователя не меняется. Сделайте вывод о химическом (кислотно-основном) характере гидроксида хрома (III).

О п ы т 3. Гидролиз сульфата хрома (III)

Выполнение работы. Испытайте действие сульфата хрома (III) на лакмус, для чего в пробирку с 3–5 каплями раствора нейтрального лакмуса прибавьте несколько кристалликов сульфата хрома до изменения окраски лакмуса.

Запись данных опыта. Напишите в молекулярной и ионной форме уравнение реакции гидролиза. Какие вещества при этом получаются? Приведите названия. Как можно ослабить гидролиз данной соли? Как усилить его?

О п ы т 4. Хроматы и дихроматы

а) Переход хромата калия в дихромат.

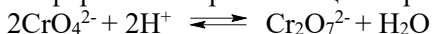
Выполнение работы. К раствору хромата калия (3–4 капли) прибавляйте по каплям 2 н. раствор серной кислоты. Отметьте окраску взятого и полученного растворов и укажите, какими ионами эти окраски обуславливаются.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакций в молекулярной и ионной форме. Почему полученная соль относится к солям изополикислот?

б) Переход дихромата калия в хромат.

Выполнение работы. К раствору дихромата калия (3–4 капли) прибавьте по каплям раствор щелочи до изменения окраски.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакций в молекулярной и ионной форме. Разберите смещение равновесия:



при добавлении: а) кислоты; б) щелочи.

О п ы т 5. Получение малорастворимых хроматов

Выполнение работы. В три пробирки с раствором хромата калия (2–3 капли) прибавьте по 2–3 капли растворов: в первую – хлорида бария, во вторую – нитрата свинца, в третью – нитрата серебра. Отметьте цвета осадков.

Запись данных опыта. Напишите в молекулярной и ионной форме соответствующие уравнения реакций.

О п ы т 6. Окислительные свойства хроматов

а) Окисление сероводорода.

Выполнение работы. В раствор дихромата калия (4–5 капель), подкисленного 2 н. раствором серной кислоты (2–3 капли), внесите по каплям свежепри-

готовленную сероводородную воду до изменения окраски раствора. Отметьте помутнение раствора.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции. Укажите, какое соединение хрома получено и почему раствор помутнел? Определите окислитель и восстановитель. До какой степени окисления восстанавливается Cr^{6+} ? По каким данным можно судить об этом?

б) Окисление иодида калия.

Выполнение работы. К подкисленному серной кислотой раствору дихромата калия (4–5 капель) добавьте 3–4 капли раствора иодида калия. Отметьте изменение окраски. Докажите с помощью раствора крахмала выделение свободного иода, для чего в пробирку с 5–6 каплями крахмала внесите одну каплю полученного в опыте раствора.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции. Методом электронного баланса подберите коэффициенты. Укажите окислитель и восстановитель, процесс окисления и восстановления.

в) Окисление соляной кислоты.

Выполнение работы. К раствору дихромата калия (1–2 капли) прибавьте 10–12 капель концентрированной соляной кислоты (плотность $1,19 \text{ г/см}^3$). Смесь нагрейте до перехода оранжевой окраски в зеленую. Отметьте выделение газа. Как изменилась степень окисления хрома? Какой газ выделяется?

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции окисления соляной кислоты дихроматом калия.

О п ы т 7. Получение и свойства молибденовой кислоты

Выполнение работы. В две пробирки с насыщенным раствором молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (3–4 капли) приливайте осторожно по каплям одну из сильных кислот (соляную $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$; серную $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ или азотную $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$) до выпадения осадка молибденовой кислоты. Осадок отцентрифугируйте или дайте ему отстояться. После этого в обоих случаях пипеткой удалите избыток жидкости. В одну из пробирок с осадком приливайте по каплям раствор щелочи, в другую – концентрированную серную кислоту. Растворяются ли осадки?

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций:

- а) получения молибденовой кислоты H_2MoO_4 ;
- б) взаимодействия молибденовой кислоты со щелочью;
- в) взаимодействия молибденовой кислоты с серной кислотой, в результате которого образуется сульфат диоксомолибдена MoO_2SO_4 .

Определите кислотно-основный характер гидроксида молибдена (VI).

О п ы т 8. Получение некоторых малорастворимых солей молибденовой кислоты

Выполнение работы. В две пробирки с насыщенным раствором молибдата аммония (3–4 капли) внесите по такому же количеству растворов: в одну – соли кальция, в другую – соли свинца.

Запись данных опыта. Напишите в молекулярной и ионной форме уравнения реакций. Приведите химические названия полученных солей.

Работа 6. Металлы VII группы Марганец

О п ы т 1. Восстановление соли марганца (II) алюминием

Выполнение работы. Налейте в пробирку 5–8 капель раствора соли марганца (II) и опустите в него кусочек алюминиевой фольги (5–30 мм). Через некоторое время наблюдайте выделение металлического марганца на поверхности алюминия. Напишите уравнение протекающей реакции.

О п ы т 2. Взаимодействие марганца с кислотами

Выполнение работы. В три пробирки внесите по 3–4 капли кислот: в одну – 2 н. соляной, другую – 2 н. азотной, в третью – концентрированной серной ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). В каждую пробирку опустите по маленькому кусочку металлического марганца или по 2–3 микрошпателя порошка марганца. Наблюдайте выделение газов (каких?).

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций, учитывая, что во всех случаях образуется соль марганца (II) соответствующей кислоты. Растворяется ли марганец в разбавленной серной кислоте? Проверьте опытом.

О п ы т 3. Гидроксид марганца (II) и его свойства

Выполнение работы. В две пробирки внесите по 3–4 капли раствора соли марганца (II) и по 2–3 капли 2 н. раствора щелочи. Каков цвет полученного осадка гидроксида марганца (II)? Размешайте осадок стеклянной палочкой и отметьте его побурение вследствие окисления марганца (II) до Mn (IV). Во вторую пробирку с осадком гидроксида марганца добавьте 2–3 капли 2 н. раствора серной кислоты. Что наблюдается? Какие свойства характерны для гидроксида Mn (II)?

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций: а) получения гидроксида марганца (II) и его окисления кислородом воздуха в присутствии воды в $\text{MnO}(\text{OH})_2$; б) взаимодействия гидроксида марганца (II) с серной кислотой.

О п ы т 4. Получение некоторых малорастворимых солей марганца (II)

Выполнение работы. В трех пробирках получите: а) хромат марганца; б) карбонат марганца; в) сульфид марганца взаимодействием хромата калия, карбоната натрия и сульфида аммония с сульфатом марганца (II). Растворы берите по 3–4 капли. Отметьте цвета осадков. Раствор с осадком сульфида марганца размешайте стеклянной палочкой. Отметьте изменение цвета осадка. Добавьте к каждому осадку 2–4 капли 2 н. раствора кислоты. Сделайте вывод о растворимости полученных солей марганца в кислой среде.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций:

- а) получения хромата, карбоната и сульфида марганца;
- б) окисления сульфида марганца кислородом воздуха в присутствии воды, учитывая, что при этом образуется гидроксид Mn (IV);
- в) растворения хромата, карбоната и сульфида марганца (II) в кислоте.

О п ы т 5. Восстановительные свойства соединений марганца (II).

Окисление соли марганца (II) бромом

Выполнение работы. Внесите в пробирку 2 капли раствора сульфата марганца (II) и 3 капли 2 н. раствора гидроксида натрия. К полученному осадку гидроксида марганца добавьте 5–6 капель бромной воды. Отметьте изменение цвета осадка вследствие образования соединения марганца (IV).

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции. Методом электронного баланса подберите коэффициенты. Укажите окислитель и восстановитель, процесс окисления и восстановления.

О п ы т 6. Окислительные свойства оксида марганца (IV)

Выполнение работы. В цилиндрическую пробирку поместите немного (1 микрошпатель) диоксида марганца и 2–3 капли концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$). По цвету и запаху определите, какой газ выделяется. Если реакция идет недостаточно энергично, пробирку осторожно подогрейте маленьким пламенем горелки.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции. Какие свойства проявляет оксид марганца (IV).

О п ы т 7. Окислительные свойства соединений марганца (VII).

Влияние pH среды на характер восстановления перманганата

В зависимости от среды – кислой, нейтральной или щелочной – марганец (VII) восстанавливается до различных степеней окисления. В кислой среде ион MnO_4^- переходит в ион Mn^{2+} , в нейтральной, слабощелочной и слабокислой – в MnO_2 , в сильнощелочной при недостатке восстановителя – в ион MnO_4^{2-} .

Выполнение работы. В три пробирки внесите по 3–4 капли раствора перманганата калия. В одну пробирку добавьте 2 капли 2 н. раствора серной кислоты, в другую – столько же воды, в третью – 3–4 капли 2 н. раствора щелочи. Во все три пробирки прибавьте по 1 микрошпателью кристаллического сульфита натрия или калия. Отметьте различное изменение первоначальной окраски раствора перманганата в каждом случае. Чем это вызвано?

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций. Методом электронного баланса подберите коэффициенты. Укажите окислитель и восстановитель, процесс окисления и восстановления. Сделайте вывод о влиянии среды раствора на характер восстановления перманганата. В какой среде более полно восстанавливается перманганат?

Работа 7. Металлы VIII группы

Железо

О п ы т 1. Характерные реакции ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}

а) Действие на соли железа (II) гексацианоферрата (III) калия.

Выполнение работы. Приготовьте в пробирке раствор соли Мора и добавьте 1 каплю раствора гексацианоферрата (III) калия (красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$).

Запись данных опыта. Отметьте цвет образовавшегося осадка (турнбулева синь или берлинская лазурь), укажите химическое название и формулу полученного вещества. Данная реакция является характерной на ион Fe^{2+} .

Напишите молекулярное и ионное уравнения реакции.

б) Действие на соли железа (III) гексацианоферрата (II) калия.

Выполнение работы. Поместите в пробирку 2–3 капли раствора хлорида железа (III) и добавьте 1 каплю раствора гексацианоферрата (II) калия (желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Что наблюдаете?

Запись данных опыта. Отметьте цвет образовавшегося осадка (берлинская лазурь), укажите химическое название и формулу полученного вещества. Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

в) Действие на соли железа (III) роданида аммония (или калия).

Выполнение работы. Поместите в пробирку 5–6 капель раствора хлорида железа (III) и добавьте 1 каплю 0,01 н. раствора роданида аммония (или калия). Такой же опыт проделайте с раствором соли Мора. Перенесите 1 каплю полученного в первой пробирке раствора в другую пробирку и добавьте 8–10 капель воды.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции с получением $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, сообщающего раствору ярко-красную окраску. Отметьте, что окраска характерна только для соли железа (III). Чем объясняется ослабление окраски при разбавлении?

О п ы т 2. Взаимодействие железа с кислотами

Выполнение работы. В три пробирки внесите по 5 капель 2 н. растворов кислот: в первую – соляной, во вторую – серной, в третью – азотной. В четвертую пробирку поместите 3 капли концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). В каждую пробирку поместите немного железных опилок или кусочек железной стружки, после чего пробирку с концентрированной серной кислотой осторожно нагрейте. Наблюдайте происходящие процессы. Затем в каждую пробирку прибавьте по 1 капле 0,01 н. раствора роданида калия или аммония, которые с ионами Fe^{3+} дают характерную красную окраску соединения $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.

Убедитесь в том, что в соляной и разбавленной серной кислоте образуются ионы Fe^{2+} , а в азотной кислоте и концентрированной серной кислоте – ионы Fe^{3+} . Наблюдайте за появлением окраски внимательно, так как через некоторое время (1–2 мин) в кислой среде $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ разлагается.

Запись данных опыта. Напишите уравнения проведенных реакций. Какие ионы являются окислителями в каждой из этих реакций? Чем объяснить, что при взаимодействии железа с серной кислотой различной концентрации образуются соли железа в различной степени окисления?

О п ы т 3. Гидроксид железа (II)

В солях железа (II) вследствие частичного окисления на воздухе всегда присутствует железо (III). Поэтому во всех опытах по изучению свойств железа (II) следует брать наиболее устойчивую двойную кристаллическую соль Мора

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для приготовления раствора в пробирку поместите 2 микрошпателя порошка этой соли и растворите ее в 4–5 каплях воды. Чем объясняется большая устойчивость в кристаллическом состоянии соли Мора по сравнению с сульфатом железа (II)? Почему раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ должен быть свежеприготовленным? Напишите координационную формулу соли Мора.

В уравнениях реакций вместо формулы соли Мора можно пользоваться формулой сульфата железа (II), так как двойная соль Мора практически полностью диссоциирует при растворении в воде на все составляющие ее ионы.

Выполнение работы. В пробирку с 3–4 каплями раствора соли Мора приливайте 2 н. раствор щелочи до выпадения зеленого осадка гидроксида железа (II). Перемешайте полученный осадок стеклянной палочкой и наблюдайте через 1–2 мин побурение осадка вследствие окисления гидроксида железа (II) в гидроксид железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Проверьте опытным путем, как взаимодействует свежесоздавшийся гидроксид железа (II) с 2 н. раствором соляной кислоты. Какие свойства проявляет в этой реакции гидроксид железа (II)?

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций:

- а) образования гидроксида железа (II);
- б) окисления полученного основания в гидроксид железа (III) под действием кислорода воздуха и воды.

О п ы т 4. Восстановительные свойства соединений железа (II)

Восстановление пероксида водорода.

Выполнение работы. Приготовьте в двух пробирках раствор соли Мора. В одну из них добавьте 2–3 капли 2 н. раствора серной кислоты и 2–3 капли 3%-ного раствора пероксида водорода. Затем в обе пробирки добавьте по 1 капле 0,01 н. раствора роданида аммония. В какой пробирке наблюдается красное окрашивание и почему?

Проверьте опытным путем, как протекает восстановление пероксида водорода солью железа (II) в щелочной среде. Отметьте выпадение осадка гидроксида железа (III). Напишите уравнения реакций.

О п ы т 5. Гидроксид железа (III)

Выполнение работы. В две пробирки внесите по 5–6 капель раствора хлорида железа (III) и добавьте по 3–4 капли 2 н. раствора щелочи. Что наблюдается? В одну пробирку добавьте разбавленной кислоты до растворения осадка, во второй пробирке проверьте растворимость осадка в щелочи.

Несмотря на отсутствие взаимодействия со щелочью, при обычных условиях гидроксид железа (III) амфотерен. Кислотные свойства он проявляет только при сплавлении со щелочами или карбонатами щелочных металлов. При этом образуются соли железистой кислоты, называемые ферритами. Водой они полностью гидролизуются.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций:

- а) взаимодействия хлорида железа (III) с раствором щелочи с образованием гидроксида железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
- б) растворения гидроксида железа (III) в кислоте;
- в) образования ферритов при сплавлении, дописав следующие реакции:
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KOH} \rightarrow$;
- г) полного гидролиза феррита натрия с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
- д) формулу оксида Fe_3O_4 в виде феррита железа.

О п ы т 6. Окислительные свойства соединений железа (III)

а) Окисление йодида калия.

Выполнение работы. В пробирку с 3–4 каплями раствора FeCl_3 добавьте 1–2 капли раствора йодида калия. В какой цвет и почему окрашивается раствор?

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции. Методом электронного баланса подберите коэффициенты. Какие свойства проявляет хлорид железа (III)?

б) Окисление сульфита натрия.

Выполнение работы. В пробирку с 3–4 каплями раствора FeCl_3 добавьте несколько кристалликов сульфита натрия. При этом вначале появляется бурокрасное окрашивание вследствие образования малоустойчивого сульфита железа (III), которое исчезает при нагревании.

Убедитесь в восстановлении железа до степени окисления +2. Какой реактив следует для этого применить?

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции окисления сульфита натрия хлоридом железа (III), учитывая, что в реакции принимает участие вода.

О п ы т 7. Гидролиз солей железа

а) Гидролиз сульфата железа (II).

Выполнение работы. Поместите в пробирку 5–6 капель нейтрального раствора лакмуса и добавьте два микрошпателя $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Размешайте стеклянной палочкой. Установите по цвету лакмуса реакцию среды в полученном растворе. Напишите уравнение реакции гидролиза FeSO_4 .

б) Гидролиз хлорида железа (III).

Выполнение работы. Поместите в две пробирки по 5–6 капель нейтрального раствора лакмуса и по 2 микрошпателя хлорида железа (III). Определите по цвету раствора реакцию среды. Одну из пробирок нагрейте. Что наблюдается при нагревании?

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции гидролиза FeCl_3 на холоду и при нагревании. Как можно уменьшить степень гидролиза этой соли? Какая соль: FeCl_2 или FeCl_3 , в большей степени подвергается гидролизу? Ответ мотивируйте.

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

Выполнение работы. Поместите в пробирку 3–4 капли раствора хлорида железа (III) и прибавляйте по каплям раствор карбоната натрия. Отметьте выпадение в осадок гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Какой газ выделяется?

Запись данных опыта. Напишите уравнения протекающих реакций. Объясните, чем обусловлено образование осадка гидроксида железа (III).

О п ы т 8. Действие сероводорода и сульфида аммония на соли железа (II) и железа (III)

а) Получение сульфида железа (II).

Выполнение работы. Поместите в две пробирки по 5–6 капель свежеприготовленного раствора соли Мора. В одну из них добавьте 2 капли сероводородной воды, в другую – 2 капли раствора сульфида аммония. В какой пробирке выпал осадок сульфида железа (II)? Проверьте растворимость выпавшего осадка в разбавленной соляной кислоте.

Запись данных опыта. Объясните, почему сульфид железа (II) не выпадает в осадок при действии сероводородной воды, но выпадает при действии сульфида аммония. Напишите в молекулярной и ионной форме уравнения реакций образования сульфида железа (II) и его растворения в соляной кислоте.

б) Действие сероводорода и сульфида аммония на соли железа (III).

Выполнение работы. Поместите в две пробирки по 3–4 капли раствора соли железа (III). В одну из них добавьте 2 капли сероводородной воды, в другую – 2 капли раствора сульфида аммония. Одинаков ли цвет выпавших осадков?

Запись данных опыта. Ответьте на вопросы:

а) Почему при действии сероводорода и сульфида аммония на соли железа (III) не выпадет осадок сульфида железа (III)?

б) Каким свойством железа (III) объясняется появление в обеих пробирках коллоидного осадка серы?

в) Учитывая, что исходный раствор соли Fe (III) подкислен (для ослабления гидролиза), объясните выпадение осадка при действии сульфида аммония на соль железа (III)?

Напишите уравнения всех проделанных реакций.

Кобальт и никель

О п ы т 9. Взаимодействие никеля с кислотами

Выполнение работы. Поместите в три пробирки по маленькому кусочку никелевой стружки. В первую пробирку добавьте 4–5 капель 2 н. раствора соляной кислоты, во вторую – столько же 2 н. раствора серной кислоты, в третью – 2–3 капли 2 н. раствора азотной кислоты. Слегка нагрейте пробирки и наблюдайте выделение газообразных продуктов (каких?). В какой цвет окрашиваются растворы?

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций.

О п ы т 10. Гидроксиды кобальта (II) и никеля (II)

а) Получение гидроксида кобальта (II) и его окисление.

Выполнение работы. В две пробирки поместите по 2–3 капли раствора соли кобальта и добавьте по каплям раствор гидроксида натрия; сначала появ-

ляется синий осадок основной соли, который затем становится розовым, что указывает на образование гидроксида кобальта (II). Осадок в одной пробирке тщательно размешайте стеклянной палочкой, а в другую прибавьте 2–3 капли 3%-ного раствора пероксида водорода. В какой из пробирок наблюдается окисление гидроксида кобальта?

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций. Сравните полученные результаты с результатом опыта по окислению гидроксида железа (II). Какой ион является более энергичным восстановителем: Co^{2+} или Fe^{2+} ?

б) Получение гидроксида никеля (II) и его окисление.

Выполнение работы. В три пробирки поместите по 2–3 капли раствора соли никеля и добавляйте по каплям раствор гидроксида натрия до выпадения осадка гидроксида никеля (II). В первой пробирке осадок тщательно размешайте стеклянной палочкой, во вторую добавьте 2–3 капли 3%-ного раствора пероксида водорода. Наблюдается ли изменение цвета осадка? Происходит ли окисление гидроксида никеля (II) кислородом воздуха и пероксидом водорода? В третью пробирку прибавьте 1 каплю бромной воды. Что наблюдается?

Запись данных опыта. Ответьте на поставленные вопросы. Напишите уравнения реакций. Сравните восстановительные свойства гидроксидов железа, кобальта и никеля в степени окисления +2 по наблюдениям и при сравнении стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (при переходе в гидроксиды этих элементов в степени окисления +3).

О П Ы Т 11. Комплексные соединения кобальта и никеля

а) Получение аммиачных комплексов кобальта.

Выполнение работы. К 3–4 каплям раствора соли кобальта (II) прибавьте по каплям 25%-ный раствор аммиака до выпадения осадка гидроксида кобальта (II) и его дальнейшего растворения вследствие образования комплексного соединения, в котором кобальт имеет координационное число, равное 6. Полученный раствор разлейте в две пробирки, в одной из них тщательно перемешайте раствор стеклянной палочкой до изменения окраски вследствие окисления полученного комплексного соединения кобальта (II) в комплексное соединение кобальта (III). Почему аммиачный комплексный ион $\text{Co}(\text{II})$ окисляется кислородом воздуха, тогда как аквакомплекс $\text{Co}(\text{II})$ удастся окислить лишь пероксидом водорода? Во вторую пробирку добавьте 2–3 капли 3%-ного раствора пероксида водорода.

Объясните изменение окраски. Затем прилейте в обе пробирки по 2–3 капли раствора сульфида аммония. Объясните, почему выпадает осадок.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций:

- а) образования аммиачного комплекса кобальта (II);
- б) его окисления кислородом воздуха и пероксидом водорода до образования аммиачного комплекса кобальта (III);
- в) диссоциации полученных комплексных соединений;
- г) диссоциации комплексных ионов и выражения констант их нестойкости;
- д) взаимодействия аммиачного комплекса кобальта (III) с сульфидом аммония.

Сравните координационные формулы комплексных соединений кобальта в разных степенях окисления. Отличается ли их пространственная конфигурация?

б) Получение аммиачного комплекса никеля.

Выполнение работы. Один микрошпатель соли никеля (II) растворите в 5 каплях воды. Добавьте 5 капель 25%-ного раствора аммиака. Как изменяется цвет раствора? Добавьте к раствору 2–3 капли раствора сульфида аммония. Что выпадает в осадок?

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций:

а) образования комплексного аммиаката никеля (координационное число никеля равно 6);

б) диссоциации комплексного соединения и комплексного иона;

в) взаимодействия полученного комплексного соединения никеля с сульфидом аммония. Объясните механизм взаимодействия, пользуясь константой нестойкости комплексного иона и произведением растворимости.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1 – Единицы физических величин

Величины		Единицы	
Наименование	Обозначение	Наименование	Обозначение
1. Основные единицы			
Длина	l	метр	м
Масса	m	килограмм	кг
Объём	V	кубический метр	м ³
Термодинамическая температура	T	кельвин	К
Количество вещества	n	моль	моль
2. Производные единицы			
Длина волны	λ	метр	м
Плотность	ρ	килограмм на кубический метр	кг/м ³
Давление	P	паскаль	Па
Количество электричества	q	кулон	Кл
Электрический момент диполя	μ	кулон-метр	Кл·м
Электрическое напряжение	U	вольт	В
Работа	A	джоуль	Дж
Количество теплоты	Q	джоуль	Дж
Внутренняя энергия	U	джоуль	Дж
Энтальпия	H	джоуль	Дж
Энергия Гиббса	G	джоуль	Дж
Теплоёмкость	C	джоуль на кельвин	Дж/К
Энтропия	S	джоуль на кельвин	Дж/К
Энергия связи	E	джоуль	Дж
Молярная масса	M	килограмм на моль	кг/моль
Молярный объём	V_m	кубический метр на моль	м ³ /моль

Таблица 2 – Фундаментальные физические константы

Постоянные	Числовые значения
Скорость света в вакууме	$c = 2,99792458 \cdot 10^8$ м/с
Постоянная Планка	$h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Масса покоя электрона	$m_e = 9,109534 \cdot 10^{-31}$ кг = $5,4858010^{-34}$ а.е.м.
Масса покоя протона	$m_p = 1,6726485 \cdot 10^{-27}$ кг = 1,00728 а.е.м.
Масса покоя нейтрона	$m_n = 1,6749543 \cdot 10^{-27}$ кг = 1,00866 а.е.м.
Заряд электрона	$e^- = 1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл
Атомная единица массы	1 а.е.м. = $1,6605655 \cdot 10^{-27}$ кг
Постоянная Авогадро	$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Фарадея	$F = 96484,56$ Кл/моль
Молярная газовая постоянная	$R = 8,31441$ Дж/(К·моль)
Объем 1 моль идеального газа при нормальных условиях (0°C, 101 325 кПа)	$V_0 = 22,41383 \cdot 10^{-3}$ м ³ /моль
Число π (пи)	$\pi = 3,1415926536$
Ангстрем	1 Å = 10^{-8} см

Таблица 3 – Десятичные приставки к названиям единиц

Множитель	Приставка	Обозначение	Множитель	Приставка	Обозначение
10 ⁻¹	деци	д	10	дека	да
10 ⁻²	санتي	с	10 ²	гекто	г
10 ⁻³	милли	м	10 ³	кило	к
10 ⁻⁶	микро	мк	10 ⁶	мега	М
10 ⁻⁹	нано	н	10 ⁹	гига	Г
10 ⁻¹²	пико	п	10 ¹²	тера	Т

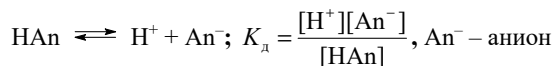
Таблица 4 – Орбитальные радиусы атомов
(радиусы главных максимумов плотности радиального распределения заряда электронов, нм)

Атом	1s	2s	2p	Атом	3s	3p
Н	0,053			Na	0,171	
He	0,029			Mg	0,128	
Li	0,019	0,159		Al	0,104	0,131
Be	0,014	0,104		Si	0,090	0,107
B	0,011	0,077	0,078	P	0,080	0,092
C	0,009	0,062	0,060	S	0,072	0,081
N	0,0078	0,052	0,049	Cl	0,066	0,072
O	0,0068	0,045	0,041	Ar	0,061	0,066
F	0,0060	0,040	0,036			
Ne	0,0054	0,035	0,032			

**Таблица 5 – Степень диссоциации кислот, оснований и солей
в водных растворах при 20°C**

Электролит и образующиеся при его диссоциации ионы	Степень диссоциации, %	
	1 н. растворов	0,1 н. растворов
1. Кислоты		
$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	78	92
$\text{HBr} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Br}^-$	—	92
$\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{I}^-$	—	92
$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	—	8,5
$\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	82	92
$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	51	58
$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	—	0,07
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	—	0,17
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	0,4	1,3
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	—	27
$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	—	34
$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	—	0,001
2. Основания		
$\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	73	91
$\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}^-$	77	91
$\text{Ba(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$	69	77
$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	0,4	1,34
3. Соли		
$\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	67	84
$\text{KCl} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Cl}^-$	75	86
$\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$	—	85
$\text{AgNO}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$	—	81
$\text{KNO}_3 \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$	64	83
$\text{K}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	53	71
$\text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	—	40
$\text{CH}_3\text{COONa} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	53	79
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	45	69
$\text{MgCl}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{Cl}^-$	—	76,5
$\text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	—	44,9
$\text{ZnCl}_2 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$	—	73
$\text{ZnSO}_4 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	—	40

Таблица 6 – Константы диссоциации кислот



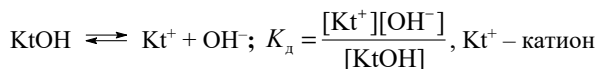
Значения K_d приведены для температуры 25°C

Название	Формула	K_d	$pK = -\lg K_d$
Азотистая	HNO_2	$6,9 \cdot 10^{-4}$	3,16
Азотная	HNO_3	$4,36 \cdot 10$	-1,64
Борная	H_3BO_3	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
Бромная	HBrO_4	$\sim 10^8$	~ -8
Бромноватая	HBrO_3	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Бромноватистая	HBrO	$2,2 \cdot 10^{-9}$	8,66
Бромоводородная	HBr	$1 \cdot 10^9$	-9,0
Вода	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,76
Германиевая	H_4GeO_4		
K ₁		$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,10
K ₂		$2,0 \cdot 10^{-13}$	12,7
Йодная	H_5IO_6		
K ₁		$2,45 \cdot 10^{-2}$	1,61
K ₂		$4,3 \cdot 10^{-9}$	8,33
K ₃		$1,0 \cdot 10^{-15}$	15,0
Йодноватая	HIO_3	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,77
Йодноватистая	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Иодоводородная	HI	$1 \cdot 10^{11}$	-11,0
Кремниевая	H_4SiO_4		
K ₁		$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,9
K ₂		$1,6 \cdot 10^{-12}$	11,8
K ₃		$2,0 \cdot 10^{-14}$	13,7
Марганцовая	HMnO_4	$\sim 10^8$	~ -8
Марганцовистая	H_2MnO_4		
K ₁		$\sim 10^{-1}$	~ 1
K ₂		$7,1 \cdot 10^{-11}$	10,15
Мышьяковая	H_3AsO_4		
K ₁		$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
K ₂		$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77
K ₃		$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Мышьяковистая	H_3AsO_3	$5,9 \cdot 10^{-10}$	9,23
Надпероксид водорода	H_2O_4	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2,2
Пероксид водорода	H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Роданистоводородная	HSCN	~ 10	~ -1
Селенистая	H_2SeO_3		
K ₁		$1,8 \cdot 10^{-3}$	2,75
K ₂		$3,2 \cdot 10^{-9}$	8,50
Селенистоводородная	H_2Se		
K ₁		$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
K ₂		$1,0 \cdot 10^{-11}$	11,0
Селеновая	H_2SeO_4		
K ₁		10^3	-3
K ₂		$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92

Продолжение табл. 6

Название	Формула	K_a	$pK = -\lg K_a$
Серная	H_2SO_4		
K_1		10^3	-3
K_2		$1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сернистая	H_2SO_3		
K_1		$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная	H_2S		
K_1		$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
K_2		$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Теллуристая	H_2TeO_3		
K_1		$2,7 \cdot 10^{-3}$	2,57
K_2		$1,8 \cdot 10^{-8}$	7,74
Теллуrowодородная	H_2Te		
K_1		$2,3 \cdot 10^{-3}$	2,64
K_2		$6,9 \cdot 10^{13}$	12,16
Теллуrowая	H_6TeO_6		
K_1		$2,45 \cdot 10^{-8}$	7,61
K_2		$1,1 \cdot 10^{-11}$	10,95
Тиосерная	H_2SO_3S		
K_1		$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,60
K_2		$1,9 \cdot 10^{-2}$	1,72
Угольная	$CO_2(p) +$		
K_1	$+H_2O$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
K_2		$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фосфористая	H_3PO_3		
K_1		$1,6 \cdot 10^{-3}$	1,80
K_2		$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,79
Фосфорная, орто	H_3PO_4		
K_1		$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
K_3		$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,0
Фосфорная, пиро	$H_4P_2O_7$		
K_1		$1,2 \cdot 10^{-1}$	0,91
K_2		$7,9 \cdot 10^{-3}$	2,10
Фосфорноватистая	HPO_2H_2	$5,9 \cdot 10^{-2}$	1,23
Фтороводородная	HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Фторфосфорная	H_2PO_3F		
K_1		$2,8 \cdot 10^{-1}$	0,55
K_2		$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,80
Хлористая	$HClO_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
Хлорная	$HClO_4$	$\sim 10^8$	~ -8
Хлорноватая	$HClO_3$	$\sim 10^3$	~ -3

Таблица 7 – Константы диссоциации оснований



Значения K_d приведены для температуры 25°C

Название	Формула	K_d	$pK = -\lg K_d$
Алюминия гидроксид	$\text{Al}(\text{OH})_3$		
K_3		$1,38 \cdot 10^{-9}$	8,86
Аммиака раствор	$\text{H}_3\text{N} + \text{H}_2\text{O}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Бария гидроксид	$\text{Ba}(\text{OH})_2$		
K_2		$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Вода	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,76
Гидразина раствор	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гидроксиламина раствор	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Железа (II) гидроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_2$		
K_2		$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
Железа (III) гидроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_3$		
K_2		$1,82 \cdot 10^{-11}$	10,74
K_3		$1,35 \cdot 10^{-12}$	11,87
Кальция гидроксид	$\text{Ca}(\text{OH})_2$		
K_2		$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Лития гидроксид	LiOH	$6,8 \cdot 10^{-1}$	0,17
Магния (II) гидроксид	$\text{Mg}(\text{OH})_2$		
K_2		$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60
Марганца (II) гидроксид	$\text{Mn}(\text{OH})_2$		
K_2		$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
Меди (II) гидроксид	$\text{Cu}(\text{OH})_2$		
K_2		$3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47
Натрия гидроксид	NaOH	5,9	0,77
Свинца (II) гидроксид	$\text{Pb}(\text{OH})_2$		
K_1		$9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
K_2		$3,0 \cdot 10^{-9}$	7,52
Серебра гидроксид	AgOH	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Стронция гидроксид	$\text{Sr}(\text{OH})_2$		
K_2		$1,50 \cdot 10^{-1}$	0,82
Хрома (III) гидроксид	$\text{Cr}(\text{OH})_3$		
K_3		$1,02 \cdot 10^{-10}$	9,99
Цинка гидроксид	$\text{Zn}(\text{OH})_2$		
K_2		$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,4

Таблица 8 – Плотность растворов кислот, щелочей и аммиака при 15°C

Концентрация, %	Плотность растворов веществ, г/см ³					
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH	NaOH	NH ₃
2	1,013	1,011	1,009	1,016	1,023	0,992
4	1,027	1,022	1,019	1,033	1,046	0,983
6	1,040	1,033	1,029	1,048	1,069	0,973
8	1,055	1,044	1,039	1,065	1,092	0,967
10	1,069	1,056	1,049	1,082	1,115	0,960
12	1,083	1,068	1,059	1,100	1,137	0,953
14	1,098	1,080	1,069	1,118	1,159	0,946
16	1,112	1,093	1,079	1,137	1,181	0,939
18	1,127	1,106	1,083	1,156	1,213	0,932
20	1,143	1,119	1,100	1,176	1,225	0,926
22	1,158	1,132	1,110	1,196	1,247	0,919
24	1,174	1,145	1,121	1,217	1,268	0,913
26	1,190	1,158	1,132	1,240	1,289	0,908
28	1,205	1,171	1,142	1,263	1,310	0,903
30	1,224	1,184	1,152	1,286	1,332	0,898
32	1,238	1,198	1,163	1,310	1,352	0,893
34	1,255	1,211	1,173	1,334	1,374	0,889
36	1,273	1,225	1,183	1,358	1,395	0,884
38	1,290	1,238	1,194	1,384	1,416	
40	1,307	1,251		1,411	1,437	
42	1,324	1,264		1,437	1,458	
44	1,342	1,277		1,460	1,478	
46	1,361	1,290		1,485	1,499	
48	1,380	1,303		1,511	1,519	
50	1,399	1,316		1,538	1,540	
52	1,419	1,328		1,564	1,560	
54	1,439	1,340		1,590	1,580	
56	1,460	1,351		1,616	1,601	
58	1,482	1,362			1,622	
60	1,503	1,373			1,643	
62	1,525	1,384				
64	1,547	1,394				
66	1,571	1,403				
68	1,594	1,412				
70	1,617	1,421				
72	1,640	1,429				
74	1,664	1,437				
78	1,710	1,453				
80	1,732	1,460				
84	1,776	1,474				
88	1,808	1,486				
90	1,819	1,491				
94	1,837	1,500				
98	1,841	1,510				
100	1,838	1,522				

Таблица 9 – Давление насыщенного водяного пара в равновесии с водой

Температура, °C	Давление пара, мм рт. ст.	Температура, °C	Давление пара, мм рт. ст.
0	4,579	22	19,827
5	6,543	23	21,088
10	9,209	24	22,377
15	12,788	25	23,756
16	13,634	30	31,824
17	14,530	40	55,324
18	15,477	50	92,51
19	16,477	60	149,38
20	17,535	70	233,7
21	18,650		

Таблица 10 – Растворимость некоторых веществ в воде при 20°C

Вещества	Растворимость, масс. %	Вещества	Растворимость, масс. %
AgNO ₃	68,6	(NH ₄) ₂ SO ₄	43,0
Al(NO ₃) ₃	43,0	NaBr·2H ₂ O	47,5
Al ₂ (SO ₄) ₃	26,7	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	17,8
BaCl ₂	26,3	NaCl	26,4
Ba(NO ₃) ₂	8,3	NaHCO ₃	8,76
CaSO ₄ ·2H ₂ O	0,202	NaNO ₃	46,8
CuCl ₂ ·2H ₂ O	42,2	NaOH	52,2
CuSO ₄ ·5H ₂ O	17,2	Na ₂ S·9H ₂ O	15,8
FeSO ₄ ·7H ₂ O	21,0	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	16,1
FeCl ₃ ·6H ₂ O	47,9	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	41,2
HgCl ₂	6,2	NiCl ₂ ·6H ₂ O	37,9
KBr	39,7	Pb(NO ₃) ₂	34,3
KCl	25,5	ZnCl ₂ ·2,5H ₂ O	78,6
K ₂ CrO ₄	38,9	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	36,6
K ₂ Cr ₂ O ₇	11,1	Бензойная	0,29
KI	59,1	C ₆ H ₅ COOH	
KMnO ₄	6,00	Щавелевая	8,69
KNO ₃	24,1	H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	
KOH·2H ₂ O	52,8	Ацетат натрия	31,7
K ₂ SO ₄	10,0	NaCH ₃ COO·3H ₂ O	
MgCl ₂ ·6H ₂ O	35,3	Оксалат калия	26,4
NH ₄ Cl	27,3	K ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	
NH ₄ NO ₃	63,9		

Таблица 11 – Произведения растворимости малорастворимых в воде веществ при 25°C

Вещество	ПР	-lg ПР
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	12,2
Ag ₂ CO ₃	$8,2 \cdot 10^{-12}$	11,09
Ag ₂ C ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-11}$	10,96
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	9,74
Ag ₂ CrO ₄	$4 \cdot 10^{-12}$	11,4
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	15,96
Ag ₃ PO ₄	10^{-20}	20
Ag ₂ S	$6 \cdot 10^{-50}$	49,2
Ag ₂ SO ₄	$2 \cdot 10^{-5}$	4,7
Al(OH) ₃	10^{-32}	32
BaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	8,3
BaC ₂ O ₄ · 2H ₂ O	$1,1 \cdot 10^{-7}$	6,96
BaCrO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	9,8
BaF ₂	$1,7 \cdot 10^{-6}$	5,77
Ba(IO ₃) ₂ · H ₂ O	$6,5 \cdot 10^{-10}$	9,19
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97
CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	8,3
CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	$2 \cdot 10^{-9}$	8,7
CaCrO ₄	$7 \cdot 10^{-4}$	3,2
CaF ₂	$4 \cdot 10^{-11}$	10,4
Ca(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-6}$	5,26
Ca ₃ (PO ₄) ₂	10^{-29}	29
CaSO ₄ · 2H ₂ O	10^{-5}	5
CdCO ₃	$5,2 \cdot 10^{-12}$	11,28
CdC ₂ O ₄ · 3H ₂ O	$1,5 \cdot 10^{-8}$	7,82
Cr(OH) ₃	$6,7 \cdot 10^{-31}$	30,18
CuCO ₃	$2,4 \cdot 10^{-10}$	9,62
CuC ₂ O ₄	$3 \cdot 10^{-8}$	7,5
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	19,65
FeCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-11}$	10,6
(CuOH) ₂ CO ₃	$1,7 \cdot 10^{-34}$	33,73
CuS	$6 \cdot 10^{-36}$	35,2
FeC ₂ O ₄	$2 \cdot 10^{-7}$	6,7
Fe(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$	15,0
Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$	37,42
FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$	21,89
FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	17,3
MgCO ₃	$2 \cdot 10^{-5}$	4,7
MgC ₂ O ₄	$8,6 \cdot 10^{-5}$	4,07
PbS	10^{-27}	27
PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80
Sn(OH) ₂	$6 \cdot 10^{-27}$	26,2
Sn(OH) ₄	10^{-56}	56
SnS	10^{-26}	26
ZnCO ₃	$1,5 \cdot 10^{-11}$	10,82
PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$	13,12
PbCl ₂	$2 \cdot 10^{-5}$	4,7
PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80

Таблица 12 – Общие константы нестойкости некоторых комплексов (водный раствор, 25°C)

Комплексы	Константы нестойкости
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$7,1 \cdot 10^{-19}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-}$	$2,9 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$	$3,2 \cdot 10^{-32}$
$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$	$2,6 \cdot 10^{-18}$
$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{2-}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,4 \cdot 10^5$
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-64}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$1,6 \cdot 10^{-35}$
$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$	$2,6 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{CuCl}_2]^-$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	$7,2 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$7,9 \cdot 10^{-12}$
$[\text{Cu}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-}$	$1,7 \cdot 10^{-12}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$7,9 \cdot 10^{-36}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$7,9 \cdot 10^{-43}$
$[\text{FeF}_4]^-$	$5,5 \cdot 10^{-15}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NCS})_3]$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HPO}_4)]^+$	$7,8 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4]^-$	$1,4 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$6,8 \cdot 10^{-29}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$	$8,3 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$	$8,5 \cdot 10^{-11}$
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-63}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4,2 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$4,3 \cdot 10^{-16}$

Литература

1. *Александрова, Э. А.* Лабораторные и практические работы по общей и неорганической химии : учеб. пособие для вузов / Э. А. Александрова, О. А. Демиденко, Р. М. Гергаулова. — Краснодар : Изд-во КГАУ, 2004. — 551 с.
2. *Александрова, Э. А.* Комплексные соединения : учеб. пособие для вузов / Э. А. Александрова, И. А. Николаенко. — Краснодар : Изд-во КубГАУ, 2006.
3. *Александрова, Э. А.* Демонстрационные опыты по общей и неорганической химии : учеб. пособие для вузов / Э. А. Александрова, И. В. Шабанова. — Краснодар : Изд-во КубГАУ, 2005.
4. *Александрова, Э. А.* Химия коллоидных систем : учеб. пособие для аграрных вузов / Э. А. Александрова, З. Н. Ткаченко. — Краснодар : Изд-во КубГАУ, 2007. — 96 с.
5. *Александрова, Э. А.* Химическая кинетика и катализ : учеб.-метод. разработка по неорганической химии / Э. А. Александрова, Г. М. Наумова. — 2-е изд., испр. и доп. — Краснодар : Изд-во КубГАУ, 2008 — 86 с.
6. *Александрова, Э. А.* Энергетика химических процессов : учеб.-метод. разработка по неорганической химии / Э. А. Александрова, Г. М. Наумова. — 2-е изд., испр. и доп. — Краснодар : Изд-во КубГАУ, 2010 — 45 с.
7. *Александрова, Э. А.* Лабораторный практикум по неорганической химии : учеб. пособие для обучения бакалавров по направлению подготовки «Экология и природопользование» [Электронный ресурс] // Образовательный портал КубГАУ. — Краснодар : КубГАУ, 2012. — 526 с.
8. *Александрова, Э. А.* Химия неметаллов : учеб. пособие для вузов / Э. А. Александрова, И. И. Сидорова. — 2-е изд., испр. и доп. — Краснодар : Изд-во КубГАУ, 2014. — 355 с.
9. *Александрова, Э. А.* Химия металлов : учеб. пособие для вузов / Э. А. Александрова, О. А. Демиденко ; под ред. Э. А. Александровой. — 2-е изд., испр. и доп. — Краснодар : Изд-во КубГАУ, 2015. — 301 с.
10. *Александрова, Э. А.* Индивидуальные задания для самостоятельной работы студентов по неорганической химии : учеб. пособие для подготовки бакалавров инженерных, агрономических и биологических специальностей аграрных вузов / Э. А. Александрова, И. Ю. Тимофеева. — 4-е изд., испр. и доп.— Краснодар : Изд-во КубГАУ, 2013. — 86 с.

11. *Александрова, Э. А.* Избранные мультимедийные лекции по неорганической химии : учеб. пособие для студентов, обучающихся по направлению подготовки «Экология и природопользование» [Электронный ресурс]. — Краснодар : КубГАУ, 2012.
12. *Александрова, Э. А.* Учебное пособие по неорганической и аналитической химии для самостоятельной работы студентов экономического и биологических факультетов дневного и заочного отделений / Э. А. Александрова, Г. М. Наумова. — Краснодар : Изд-во КубГАУ, 2011.
13. *Александров, Б. Л.* Роль фотонов в физических и химических явлениях / Б. Л. Александров, М. Б. Родченко, А. Б. Александров. — Краснодар : ГУП «Печатный двор Кубани», 2002. — 544 с.
14. *Ахметов, Н. Е.* Общая и неорганическая химия. — М. : Высш. шк., 2001.
15. *Ахметов, Н. С.* Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии / Н. С. Ахметов, М. К. Азизова, Л. И. Бадыгина. — М. : Высш. шк., 2002.
16. *Болдырев, А. И.* Физическая и коллоидная химия : учеб. пособие для с.-х. вузов по общей и неорганической химии. — М. : Высш. шк., 1974. — 504 с.
17. *Браун, Т.* Химия в центре наук / Т. Браун, Ю. Г. Лемей. — М. : Мир, 1983.
18. *Васильева, З. Г.* Лабораторные работы по общей и неорганической химии / З. Г. Васильева, А. А. Грановская, А. А. Таперова. — М. : Химия, 1979.
19. *Гельфман, М. И.* Химия / М. И. Гельфман, В. П. Юстратов. — СПб. : Лань, 2000. — 480 с.
20. *Глинка, Н. Л.* Общая химия. — Л. : Химия, 1986.
21. *Глинка, Н. Л.* Общая химия. — М. : Интеграл-пресс, 2007.
22. *Глинка, Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии. — Л. : Химия, 1980.
23. *Егоров, А. С.* Экспресс-курс неорганической и органической химии / А. С. Егоров, Г. Х. Аминова. — Ростов н/Д : Феникс, 2002. — 336 с.
24. *Карапетьянц, М. Х.* Общая и неорганическая химия / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. — М. : Химия, 1981.

25. *Кабата-Пендиас, А.* Микроэлементы в почвах и растениях : пер. с англ. / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. — М. : 1989.
26. *Князев, Д. А.* Неорганическая химия : учебник для бакалавров / Д. А. Князев, С. Н. Смартыгин. — 4-е изд. — М. : Изд-во Юрайт, 2012. — 592 с. — (Сер. «Бакалавр»).
27. *Кульман, А. Г.* Общая химия : учебник для с.-х. вузов. — 3-е изд., перераб. и доп. — М. : Колос, 1979. — 528 с.
28. *Лидин, Р. А.* Неорганическая химия в вопросах / Р. А. Лидин, Л. Ю. Аликберов, Г. П. Логинова. — М. : Химия, 1991.
29. *Лучинский, Г. П.* Курс химии / Г. П. Лучинский, Л. М. Романцева, В. И. Семишин, В. В. Фролова. — М. : Высш. шк., 1967.
30. *Некрасов, Б. В.* Основы общей химии : 2 т. — 4-е изд. — СПб. : Лань, 2003.
31. *Некрасов, Б. В.* Общая и неорганическая химия. — М. : Просвещение, 1974.
32. *Николаев, Л. А.* Общая и неорганическая химия. — М. : Просвещение, 1974.
33. *Степин, Б. Д.* Неорганическая химия / Б. Д. Степин, А. А. Цветков. — М. : Высш. шк., 1994.
34. *Рипан, Р.* Неорганическая химия. Т. 1 : Химия металлов / Р. Рипан, И. Четяну. — М. : Мир, 1971.
35. *Угай, Я. Н.* Неорганическая химия. — М. : Высш. шк., 1989.
36. *Угай, Я. Н.* Общая и неорганическая химия. — М. : Высш. шк., 1997.
37. *Уильямс, Д.* Металлы жизни. — М. : Мир, 1975.
38. *Фадеев, Г. Н.* Мир металлов и сплавов / Г. Н. Фадеев, А. П. Сыгачев. — М. : Просвещение, 1986.
39. *Хомченко, Г. П.* Практикум по общей и неорганической химии с применением полумикрометода. — М. : Высш. шк., 1980.
40. *Хомченко, Г. П.* Неорганическая химия / Г. П. Хомченко, И. К. Цитович. — М. : Высш. шк., 1987.

41. *Харин, А. Н.* Курс химии / А. Н. Харин, Н. А. Катаева, Л. Т. Харина. — М. : Высш. шк., 1983.

42. Энциклопедия. Химия (Репринт. изд. «Химического энциклопедического словаря» 1983 г.). — М. : Советская энциклопедия, 2003.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
	ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ «НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ».....	4
Г л а в а I	ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛУМИКРОМЕТОДА.....	8
1.1	Правила работы в химической лаборатории.....	8
1.2	Лабораторное оборудование, реактивы, посуда.....	10
1.3	Техника выполнения отдельных операций.....	15
Г л а в а II	ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ.....	22
2.1	Основные понятия.....	22
2.2	Основные законы стехиометрии	26
2.3	Вопросы и задачи для самостоятельной работы.....	31
2.4	Лабораторные работы.....	36
Г л а в а III	СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА.....	41
3.1	Строение атома.....	41
3.2	Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева.....	53
3.3	Химические свойства атомов элементов.....	55
3.4	Изменение свойств атомов элементов в периодах и группах.....	58
3.5	Методические рекомендации к выполнению самостоятельной практической работы по теме «Строение атома. Периодический закон Д. И. Менделеева».....	61
3.6	Вопросы и упражнения для самостоятельной работы по теме «Строение атома и периодический закон Д. И. Менделеева».....	65
3.7	Практическая работа по теме «Строение атома. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева».....	70
Г л а в а IV	ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	73
4.1	Ионная связь.....	73

4.2	Ковалентная связь и ее свойства.....	74
4.3	Водородная связь. Металлическая связь.....	85
4.4	Методические рекомендации к выполнению самостоятельной и практической работы по теме «Химическая связь».....	86
4.5	Вопросы по теме «Химическая связь» для самостоятельной работы.....	90
4.6	Практическая работа по теме «Химическая связь»...	92
Г л а в а V	КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ИХ СВОЙСТВА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ.....	94
5.1	Оксиды.....	94
5.2	Основания (гидроксиды металлов).....	97
5.3	Кислоты, их свойства.....	99
5.4	Соли.....	100
5.5	Методические рекомендации к выполнению самостоятельной работы по теме «Классы неорганических соединений, их свойства и способы получения».....	103
5.6	Вопросы и упражнения для самостоятельной работы «Классы неорганических соединений, их свойства и способы получения».....	105
5.7	Лабораторные работы по теме «Классы неорганических соединений, их свойства и способы получения».....	107
Г л а в а VI	ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	110
6.1	Основные термодинамические понятия и величины.....	110
6.2	Законы термодинамики.....	113
6.3	Методические рекомендации к выполнению расчётной работы по теме «Энергетика химических процессов».....	122
6.4	Тестовый контроль знаний по теме «Энергетика химических процессов».....	126
Г л а в а VII	ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. КАТАЛИЗ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	133
7.1	Химическая кинетика. Скорость химических реакций.....	133

7.2	Катализаторы. Катализ.....	143
7.3	Химическое равновесие.....	149
7.4	Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье.....	152
7.5	Лабораторные работы по теме «Химическая кинетика. Катализ. Химическое равновесие».....	154
7.6	Методические рекомендации к выполнению самостоятельной работы по теме «Химическая кинетика. Катализ. Химическое равновесие».....	161
7.7	Вопросы и задачи для самостоятельной работы по теме «Химическая кинетика. Катализ. Химическое равновесие».....	164
7.8	Тестовые задания по теме «Химическая кинетика Катализ. Химическое равновесие».....	166
Г л а в а VIII	ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.....	185
8.1	Основные положения теории окислительно-восстановительных реакций.....	185
8.2	Типы окислительно-восстановительных реакций.....	186
8.3	Важнейшие окислители и восстановители.....	187
8.4	Методические рекомендации к составлению уравнений окислительно-восстановительных реакций.....	187
8.5	Вопросы и упражнения для самостоятельной работы по теме «Окислительно-восстановительные реакции».....	192
8.6	Лабораторные работы по теме «Окислительно- восстановительные реакции».....	194
Г л а в а IX	КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	198
9.1	Основные понятия и положения координационной теории А. Вернера.....	198
9.2	Химическая связь в комплексных соединениях. Изомерия.....	203
9.3	Диссоциация комплексных соединений в водных растворах.....	209
9.4	Методические рекомендации к выполнению самостоятельной работы по теме «Комплексные соединения».....	212

9.5	Вопросы и упражнения для выполнения самостоятельной работы по теме «Комплексные соединения».....	213
9.6	Лабораторные работы по теме «Комплексные соединения».....	214
Г л а в а X	РАСТВОРЫ.....	221
10.1	Общая характеристика растворов.....	221
10.2	Теория растворов неэлектролитов. Диффузия и осмос. Эбулиоскопия и криоскопия.....	223
10.3	Концентрация растворов.....	226
10.4	Методические рекомендации к выполнению расчетных заданий самостоятельной работы по теме «Растворы».....	228
10.5	Вопросы и задачи для самостоятельной работы по теме «Растворы».....	232
10.6	Лабораторные работы по теме «Приготовление растворов различных концентраций».....	233
Г л а в а XI	РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ.....	237
11.1	Основные положения теории электролитической диссоциации.....	237
11.2	Сильные и слабые электролиты, их диссоциация.....	238
11.3	Реакции ионного обмена в растворах электролитов.....	243
11.4	Методические рекомендации к выполнению самостоятельной работы по теме «Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации».....	243
11.5	Вопросы и задачи для самостоятельной работы по теме «Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации».....	247
11.6	Лабораторные работы по теме «Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации».....	249
Г л а в а XII	ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ СРЕДЫ РАСТВОРОВ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ.....	253
12.1	Ионное произведение воды. рН как показатель реакции среды и его роль в биологических процессах.....	253

12.2	Буферные растворы, их биологическое значение.....	258
12.3	Гидролиз солей.....	262
12.4	Методические рекомендации к выполнению самостоятельной работы по теме: «Водородный показатель среды растворов. Гидролиз солей».....	266
12.5	Упражнения и задачи для самостоятельной работы по теме «Водородный показатель среды растворов. Гидролиз солей».....	269
12.6	Лабораторные работы по теме «Водородный показатель среды растворов. Гидролиз солей».....	270
Г л а в а XIII	КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ, ИХ ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА.....	273
13.1	Понятие о дисперсных системах, их классификация.....	273
13.2	Строение мицелл коллоидных систем.....	273
13.3	Методы получения коллоидов.....	277
13.4	Устойчивость коллоидов. Коагуляция.....	279
13.5	Вопросы и задачи для самостоятельной работы по теме «Коллоидные системы, их получение и свойства».....	281
13.6	Лабораторные работы по теме: «Коллоидные системы, их получение и свойства».....	283
Г л а в а XIV	НЕМЕТАЛЛЫ.....	289
14.1	Положение неметаллов в Периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева.....	289
14.2	Водородные соединения неметаллов.....	294
14.3	Кислородные соединения неметаллов.....	296
14.4	Получение и применение неметаллов и их соединений.....	299
14.5	Лабораторные работы по теме «Неметаллы».....	302
14.6	Упражнения и вопросы для самостоятельной работы по теме «Неметаллы IV группы».....	304
14.7	Лабораторные работы по теме «Неметаллы IV группы».....	306
14.8	Упражнения и вопросы для самостоятельной работы по теме «Неметаллы V группы».....	310

14.9	Лабораторные работы по теме «Неметаллы V группы».....	311
14.10	Упражнения и вопросы для самостоятельной работы по теме «Неметаллы VI группы».....	321
14.11	Лабораторные работы по теме «Неметаллы VI группы».....	322
14.12	Упражнения и вопросы для самостоятельной работы по теме «Неметаллы VII группы».....	328
14.13	Лабораторные работы по теме «Неметаллы VII группы».....	329
Г л а в а XV	МЕТАЛЛЫ.....	334
15.1	Положение металлов в периодической системе химических элементов.....	334
15.2	Физические свойства металлов.....	334
15.3	Химические свойства металлов.....	337
15.4	Вопросы и упражнения для выполнения самостоятельной работы по теме «Металлы».....	342
15.5	Лабораторные работы по теме «Металлы».....	345
	Работа 1. Металлы I группы Щелочные металлы.....	345
	Работа 2. Металлы II группы Бериллий и магний.....	349
	Работа 3. Металлы III группы Алюминий.....	354
	Работа 4. Металлы IV группы Олово и свинец.....	356
	Работа 5. Металлы VI группы Хром и молибден.....	362
	Работа 6. Металлы VII группы Марганец.....	365
	Работа 7. Металлы VIII группы Железо.....	366
	ПРИЛОЖЕНИЕ.....	373
	ЛИТЕРАТУРА.....	383

Эльвира Александровна АЛЕКСАНДРОВА
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
И ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
У ч е б н и к

Зав. редакцией
естественнонаучной литературы *Н. В. Столярова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб
Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 13.07.20.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100^{1/16}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 32,18. Тираж 30 экз.

Заказ № 699-20.

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленного оригинал-макета в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.