

Министерство образования Республики Беларусь
Витебский государственный университет им. П.М. Машерова

п р а к т и к у м

по общей и неорганической химии

Витебск

*Издательство Витебского госуниверситета им. П.М. Машерова
2001*

УДК 546 (076)
ББК 24.1 я 73
П 69

Печатается по решению редакционно-издательского Совета
Витебского государственного университета им. П.М. Машерова

Авторы: **Макаревский В.М.** – канд. хим. наук, доцент кафедры
химии ВГУ;
Лукомский А.В. – преподаватель кафедры химии ВГУ.

Рецензент: **Минченко Т.В.** – доцент кафедры химии ВГТУ.

Макаревский В.М., Лукомский А.В.

Практикум по общей и неорганической химии. Учебное пособие
для студентов, обучающихся по специальности «Экология» – Витебск:
издательство ВГУ, 2001. – 170 с., с ил.

Пособие предназначено для студентов обучающихся по специальности «Экология»,
написано с учетом современных представлений в области теории строения и свойств
неорганических веществ. В каждом разделе приведены задачи и упражнения для
самостоятельной работы. Даны методические указания по решению некоторых типов
задач.

Практикум может быть использован не только студентами, но и учителями химии в
организации и проведении практических и лабораторных работ в классах с
углубленным изучением химии, факультативных занятиях, во внеклассной работе.

Оглавление

Техника безопасности при работе в химических лабораториях.	
Классификация химических веществ. Международная система единиц (СИ).	
Номенклатурные правила ИЮПАК	5
Основные химические понятия и стехиометрические законы.	9
Газовые законы.....	12
Эквивалент, закон эквивалентов	15
Лабораторная работа 1	17
Строение атома. Распределение электронов в атоме.....	19
Периодическая система элементов Д.И. Менделеева.....	26
Химическая связь.....	31
Энергетика и направленность химических процессов.....	36
Химическое сродство.....	38
Химическая кинетика. Химическое равновесие.....	41
Лабораторная работа 2.....	47
Растворы. Приготовление растворов.....	49
Лабораторная работа 3.....	55
Теория электролитической диссоциации (ТЭД).....	56
Лабораторная работа 4.....	60
Ионное произведение воды. Водородный показатель (pH). Гидролиз.....	61
Лабораторная работа 5.....	65
Окислительно-восстановительные процессы.....	66
Электролиз	75
Коррозия металлов и методы защиты	79
Водород.....	82
Лабораторная работа 6.....	86
Лабораторная работа 7.....	88
Галогены	89
Лабораторная работа 8.....	97

Сера. Сероводород. Сульфиды	100
Лабораторная работа 9.....	104
Азот и его соединения	108
Лабораторная работа 10.....	112
Фосфор и подгруппа мышьяка (мышьяк, сурьма, висмут)	115
Лабораторная работа 11.....	118
<i>p</i> -элементы IV группы	120
Лабораторная работа 12.....	126
<i>s</i> -элементы I и II групп.....	129
Бор и алюминий	131
Лабораторная работа 13.....	133
<i>d</i> -элементы I группы (медь, серебро, золото)	136
<i>d</i> -элементы II группы (цинк, кадмий, ртуть).....	138
Лабораторная работа 14.....	140
Хром и его соединения	143
Лабораторная работа 15.....	145
Марганец и его соединения.....	147
Лабораторная работа 16.....	152
Железо, кобальт, никель и их соединения.....	155
Лабораторная работа 17.....	158
<i>Приложения</i>	161
<i>Список использованных источников</i>	166
<i>Предметный указатель</i>	168

Техника безопасности при работе в химических лабораториях. Классификация химических веществ. Международная система единиц (СИ). Номенклатурные правила ИЮПАК

Студент должен соблюдать оговоренные ниже правила и меры предосторожности при работе в химической лаборатории, знать международную номенклатуру и правильно называть простые и сложные вещества.

Общие правила работы в лаборатории

1. Перед приходом на занятия ознакомиться с темой занятия по методическому руководству, учебнику и по записям лекции.
2. Перед проведением опыта прочитать соответствующее описание, подготовить все, что требуется для проведения опыта, выяснить все непонятные вопросы у преподавателя и только после этого приступить к выполнению.
3. Строго соблюдать все необходимые меры предосторожности, указанные в специальной инструкции по технике безопасности и в данном методическом руководстве.
4. Рабочее место содержать в чистоте и порядке, не загромождать его ненужными предметами. Перед уходом из лаборатории привести рабочее место в порядок, выключить воду, газ, электронагревательные приборы и, при необходимости, вытяжную вентиляцию.
5. Методические руководства, книги и рабочие тетради во время выполнения работы следует оберегать от попадания на них воды, химических реактивов и т. д.
6. Категорически запрещается ставить склянки с реактивами на книги, тетради и т.п.
7. При пользовании реактивами придерживаться следующих правил:
 - а) прежде чем брать реактив с полки, внимательно прочесть этикетку с названием реактива, вернуть затем реактив на то же место и снова прочесть этикетку;
 - б) все склянки с растворами держать закрытыми и открывать их только на время употребления; закрывая склянки, не путать пробок, так как в этом случае реактивы загрязняются и становятся непригодными;
 - в) сухие реактивы брать чистым шпателем, специальной ложечкой, чистой сухой пробиркой;
 - г) не уносить реактивы общего пользования на свои рабочие места;
 - д) если в руководстве не указано, какое количество вещества необходимо взять для проведения в пробирке того или иного опыта, следует брать сухое вещество в количестве, закрывающем дно пробирки, а раствор – не более 1/6 объема пробирки;
 - е) неизрасходованные реактивы ни в коем случае не высыпать или выливать обратно в те склянки, из которых они взяты;
 - ж) остатки растворов, содержащие серебро, ртуть, бром и иод, выливать в специальные банки, находящиеся в вытяжных шкафах.
8. Без разрешения преподавателя ни в коем случае не проводить опыты, не предусмотренные в данном руководстве.

Меры предосторожности

1. Все опыты с ядовитыми, неприятно пахнущими веществами, а также упаривание, прокаливание, сплавление проводить в вытяжном шкафу.
2. Опыты с легко воспламеняющимися веществами проводить вдали от огня.
3. При работе с металлическим натрием и другими щелочными металлами остерегаться воды. Хранить щелочные металлы под керосином, не содержащим влаги. Обрезки щелочных металлов сдавать лаборанту и ни в коем случае не бросать в баки для мусора или в раковины.
4. При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда помещать пробирку так, чтобы ее отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.
5. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемыми веществами во избежание попадания брызг на лицо.
6. Нюхать какие бы то ни было вещества в лаборатории с осторожностью, не наклоняясь над пробиркой и не вдыхая полной грудью, а направляя к себе пары или газы легким движением руки. Такие сильные яды, как мышьяковистый, фосфористый водород и т.п., нюхать нельзя.
7. Со всеми веществами в лаборатории обращаться осторожно, так как более $\frac{3}{4}$ веществ, применяемых в лаборатории ядовиты.
8. При работе с твердыми щелочами (измельчение крупных кусков в ступке, приготовление смесей для сплавления и т.д.) обязательно надевать защитные очки. Брать щелочь разрешается только щипцами или пинцетом. Необходимо тщательно убирать остатки щелочи с рабочего места.
9. При разбавлении концентрированных кислот, особенно серной, вливать осторожно и небольшими порциями кислоту в воду, а не наоборот.
10. Работу со ртутью производить над специальными противнями.
11. Не принимать пищу в лаборатории.
12. Не бросать в водопроводные раковины бумагу, битое стекло, остатки металлов и др. Для этого следует пользоваться специальными мусорными ящиками или баками.

Оказание первой помощи

1. При попадании на кожу (рук, лица и т.д.) концентрированных кислот (серной, азотной и др.) немедленно промыть обожженное место большим количеством воды, после чего наложить повязку из ваты, смоченной спиртовым раствором таннина или 3% раствором перманганата калия. При сильных ожогах после оказания первой помощи немедленно обратиться к врачу.
2. При ожоге кожи растворами щелочей промывать водой обожженный участок кожи до тех пор, пока она не перестанет быть скользкой на ощупь, после чего наложить повязку из спиртового раствора таннина или 3% раствора перманганата калия.
3. При попадании брызг кислоты или щелочи в глаза немедленно промыть поврежденный глаз большим количеством воды комнатной температуры, после чего незамедлительно обратиться к врачу.
4. При ожоге кожи горячими предметами (стекло, металлы и т.д.) наложить сначала повязку из спиртового раствора таннина или 3% раствора перманганата калия, а затем жирную повязку с мазью от ожогов.
5. При ожогах фосфором удалить с кожи остатки фосфора, наложить на обожженное место повязку, смоченную 2% раствором сульфата меди и обратиться к врачу.
6. При отравлении хлором, бромом, сероводородом, окисью углерода немедленно вывести пострадавшего на воздух и одновременно обратиться к врачу.
7. При отравлении соединениями мышьяка и ртути, а также цианистыми солями немедленно обратиться к врачу.

На первом лабораторном занятии необходимо ознакомиться с общими правилами поведения в химической лаборатории, мерами предосторожности, способами оказания первой медицинской помощи и сделать краткую запись в свою рабочую тетрадь. *Расписаться в журнале по технике безопасности.*

Вещества делятся на простые и сложные:



✓ Названия простых веществ совпадают с названиями атомов элементов: *Li* – литий, *Ca* – кальций, *Al* – алюминий и т.п. Если элемент имеет аллотропные формы, то в название добавляют числовые приставки¹: *O₃* – трикислород; *S₈* – октасера; *P₄* – тетрафосфор. Углерод образует четыре аллотропные модификации: алмаз, графит, карбин, фуллерены (*C₆₀₋₁₀₀*).

✓ Названия анионов и катионов, например, таковы: *Fe⁺²* катион железа (II), *Hg₂⁺²* катион дигртути (II), *Cl⁻* хлорид-ион, *N₃⁻* азид-ион, *O₂⁻²* пероксид-ион, *O⁻²* оксид-ион, *OH⁻* гидроксид-ион, *HS⁻* гидросульфид-ион.

Называя сложные вещества, поступают следующим образом:

✓ В бинарных соединениях, состоящих из металла и неметалла, на первое место ставят более электроположительный элемент, т.е. атом металла. Например: сульфиды - *K₂S* калия сульфид (можно сульфид калия), *FeS* железа сульфид; хлориды - *CaCl₂* кальция хлорид, *NaCl* натрия хлорид; фосфиды – *FeP* фосфид железа, *Fe₃P₂* дифосфид трижелеза; карбиды - *CaC₂* дикарбид кальция, *Al₄C₃* трикарбид тетраалюминия. Аналогично даются названия другим подобным соединениям.

✓ В бинарных соединениях, состоящих из неметаллов, на первое место ставят менее электроотрицательный элемент. Неметаллы по увеличению электроотрицательности располагаются в следующем порядке: *Si, At, B, Te, H, P, As, I, C, Se, S, Br, Cl, N, O, F*. Например: *HF* фторид водорода² (фтороводород), *CS₂* дисульфид углерода (IV) (сероуглерод), *AsI₃* трийодид мышьяка (III) и т.п.

¹	1. моно	5. пента	9. нона
	2. ди	6. гекса	10. дека
	3. три	7. гепта	11. ундека
	4. тетра	8. окта	12. додека

² Здесь и далее в этом пункте в скобках специальные названия, разрешенные к применению в номенклатуре.

✓ Названия оксидов образуются следующим образом: H_2O оксид водорода (вода), PbO_2 диоксид свинца (IV), PbO оксид свинца (II), NO_2 диоксид азота (IV), P_4O_{10} декаоксид тетрафосфора (V), P_4O_6 гексаоксид тетрафосфора (III), Fe_3O_4 тетраоксид трижелеза ($\frac{8}{3}$), Cr_2O_3 триоксид дихрома (III).

✓ Названия многоэлементных сложных веществ складываются из систематических названий электроотрицательной составляющей (аниона) и электроположительной составляющей (катиона). См. таблицу 1.

Таблица 1. Систематические и традиционные названия сложных веществ

Формула	Систематическое название	Традиционное название
HNO_3	триоксонитрат (V) водорода	азотная кислота
HNO_2	диоксонитрат (III) водорода	азотистая кислота
$HClO$	оксохлорат (I) водорода	хлорноватистая кислота
$HClO_2$	диоксохлорат (III) водорода	хлористая кислота
$HClO_3$	триоксохлорат (V) водорода	хлорноватая кислота
H_2SO_4	тетраоксосульфат (VI) водорода	серная кислота
H_2SO_3	триоксосульфат (IV) водорода	сернистая кислота
$H_2S_2O_3$	триоксодисульфат (II) водорода	тиосерная кислота
H_2SO_3S	тиотриоксосульфат (VI) водорода	—
$H_2Cr_2O_7$	гептаоксодихромат (VI) водорода	дихромовая кислота
$K_4P_2O_7$	гептаоксодифосфат (V) калия	дифосфат калия
Na_2SO_4	тетраоксосульфат (VI) натрия	сульфат натрия
$Fe(OH)_3$	гидроксид железа (III)	гидроксид железа (III)
$Fe(OH)_2$	гидроксид железа (II)	гидроксид железа (II)
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	пентагидрат тетраоксосульфата (VI) меди	медный купорос ¹

Традиционные названия сохранились для основных, кислых и двойных солей: $Fe(OH)NO_3$ нитрат гидроксожелеза (II), $Mg(H_2PO_4)_2$ дигидрофосфат магния, $KAlSO_4$ сульфат алюминия, калия.

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Изучить инструкцию по технике безопасности, правила поведения в химической лаборатории и меры по оказанию первой медицинской помощи. Сделать краткие записи в тетрадь для лабораторных работ.
2. Дать названия следующим простым веществам, анионам, катионам, сложным веществам: Mn , As , Pb ; $HSiO_3^-$, HCO_3^- , HSO_3^- ; CaS , Al_2S_3 , SeF_4 , HBr , AlI_3 , Fe_4C_3 , Mg_3P_2 , Pb_3O_4 , H_3PO_4 , HIO_4 , HIO_3 , H_2SiO_3 , H_2CrO_4 , $H_2Cr_2O_7$, $HAsO_2$, H_3PO_2 , Ag_2SeO_4 , $BaSeO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, NH_4OH , $Cu(OH)_2$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, Na_2HPO_4 , $KCr(SO_4)_2$.
3. Дайте греческие названия следующим цифровым значениям: один, два, три, четыре, пять, шесть, семь, восемь, девять, десять.

¹ Специальное название.

Основные химические понятия и стехиометрические законы

Важнейшие понятия. Атом, молекула, относительная атомная (A_r) и молекулярная (M_r) масса, атомная единица массы (*а.е.м.*), элемент, простое и сложное вещество. Моль (n), молярная масса (M), число Авогадро (N_A), число частиц или число структурных единиц (N_0), масса одной частицы (m_0), молярный объем (V_M). Закон сохранения массы и энергии, закон постоянства состава (Пруста), закон кратных отношений Дальтона. Газовые законы: закон Авогадро, закон Бойля-Мариотта, закон Гей-Люссака; объединительный закон Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Шарля. Уравнение состояния газов Менделеева-Клапейрона.

Студент должен уметь: 1. Четко различать понятия: относительная атомная (A_r) и молекулярная (M_r) массы, молярная масса (M), молярный объем (V_M); 2. Видеть различия между элементом и простым веществом; 3. Уметь выводить формулы, связанные с постоянной Авогадро, молем, молярной массой, молекулярным объемом и т.п.; 4. Использовать основные понятия для решения задач; 5. Уметь практически определять относительную молекулярную массу вещества.

Атом – мельчайшая частица, являющаяся пределом химического разложения элемента.

Любой атом характеризуется положительным зарядом ядра, определенным количеством протонов и нейтронов, количеством e^- , атомным радиусом, потенциалом ионизации, сродством к электрону, относительной электроотрицательностью, валентностью. С точки зрения атомно-молекулярного учения каждый отдельный атом называют химическим элементом. С позиции строения атома химический элемент – это вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядра. Химический элемент – это абстрактное понятие, это вид атомов, которые могут образовывать простое вещество (из атомов одного элемента) и сложное вещество (из атомов разных элементов). Понятие "элемент" выражается через понятие атом, а атом – это конкретная материальная форма существования элемента.

В состав простых веществ входят атомы одного и того же элемента, например: O_2 , O_3 , P_4 , S_8 . Сложные вещества состоят из атомов различных элементов.

Молекула – наименьшая частица вещества, сохраняющая его химические свойства.

В состав молекул может входить различное число атомов (O_2 , P_4 , S_8). Массы атомов очень малы: $1,7 \cdot 10^{-27} - 4,3 \cdot 10^{-25}$ кг. Поэтому в химии используют не абсолютные значения одной частицы (m_a), а относительные (A_r), где "r" – относительный (relative).

Относительная атомная масса A_r химического элемента равна отношению средней массы атомов данного элемента (с учетом процентного содержания его изотопов¹ в природе) к $1/12$ массы изотопа углерода $^{12}_6C$.

Следовательно, относительная атомная масса элемента (A_r) показывает, во сколько раз масса данного атома больше $1/12$ массы изотопа углерода $^{12}_6C$. Например: относительная атомная масса кислорода равна 16, это значит, что масса одного атома кислорода в 16 раз больше одной двенадцатой массы атома углерода $^{12}_6C$. Одна двенадцатая массы изотопа углерода $^{12}_6C$ принята за атомную единицу массы (а.е.м.).

$$\text{а.е.м.} = \frac{m_a(C)}{12} = \frac{1,993 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Связь между массой одного атома (m_a) и относительной атомной массой (A_r) выражается следующим образом: $m_a = A_r \cdot \text{а.е.м.}$; откуда $A_r = m_a / \text{а.е.м.}$; тогда, например, для кислорода имеем:

$$A_r(O) = \frac{m_a(O)}{\text{а.е.м.}} = \frac{2,66 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 15,999 \approx 16.$$

Относительная молекулярная масса вещества (M_r) показывает отношение массы молекулы к $1/12$ массы атома изотопа $^{12}_6C$.

Следовательно, относительная молекулярная масса (M_r) показывает, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше $1/12$ массы изотопа углерода $^{12}_6C$.

В современной химии большое значение имеет понятие "количество вещества", которое выражают числом частиц (структурных элементов или групп элементов) атомов, молекул, ионов, электронов, протонов и др. В интернациональной системе единиц (СИ) единица количества вещества – моль.

Моль – количество вещества системы, которое содержит столько структурных элементов (атомов, молекул, ионов, других частиц или их групп), сколько содержится атомов в изотопе углерода $^{12}_6C$ массой 0,012 кг.

¹ Изотопы – разновидность атомов одного элемента, обладающие одинаковыми зарядами ядер, но разными массовыми числами (сумма протонов и нейтронов).

Это число равно $6,02 \cdot 10^{23}$ и называется *числом Авогадро*. Следовательно, один моль вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц.

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

$$N_A = \frac{A_r(C)}{m_a(C)} = \frac{0.012 \text{ кг/моль}}{1,99 \cdot 10^{-25} \text{ кг}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Из понятия *моль* следует, что можно говорить о моле любых структурных единиц. Например: моль атомарного кислорода содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов кислорода, моль молекулярного кислорода содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул кислорода, моль ионов кислорода содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ ионов кислорода O^{-2} . Наряду с единицей количества вещества *моль* применяются кратные доли моля: *кмоль* (киломоль содержит $6,02 \cdot 10^{26}$ частиц), *ммоль* (миллимоль содержит $6,02 \cdot 10^{20}$ частиц). Существует взаимосвязь между числом Авогадро, моль (n) и числом структурных единиц или частиц (N_0)

$$N_A = \frac{N_0}{n \text{ моль}}; \quad (1)$$

Количество вещества связано с молярной массой (M) следующей формулой:

$$M = \frac{m}{n} = \frac{\Gamma}{\text{моль}}; \quad (2)$$

Молярная масса (M) равна отношению массы вещества (m) к количеству вещества (n), т.е. молярная масса прямо пропорциональна массе вещества и обратнопропорциональна количеству вещества.

Единица измерения молярной массы $г/моль$, $кг/моль$. В первом случае числовое значение молярной массы равно относительной молекулярной (M_r) или атомной массе (A_r). Если молярная масса выражена в $кг/моль$, то числовое ее значение в 1000 раз меньше (M_r) или (A_r).

Молярную массу можно рассчитать, зная массу одной частицы (m_a) (атома или молекулы) и число частиц одного моля вещества:

$$M = m_a \cdot N_A; \quad (3)$$

Используя уравнение (3) можно находить массу отдельных частиц (атомов или молекул):

$$m_a = \frac{M \text{ кг/моль}}{N_A \text{ моль}^{-1}};$$

Количество вещества связано и с молярным объемом (V_m), который равен отношению объема вещества (V) к количеству вещества (n):

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{\text{дм}^3}{\text{моль}} \text{ или } \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}; \quad (4)$$

Используя формулы (1), (2), (4) найдем, чему равен моль:

$$n = \frac{N_0}{N_A} = \frac{1}{\text{моль}^{-1}} = \text{моль}; \quad (5)$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\text{кг}}{\text{кг/моль}} = \text{моль}; \quad (6)$$

$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{\text{дм}^3}{\text{дм}^3/\text{моль}} = \text{моль}; \quad (7)$$

Приравняв количество вещества пятой формулы к (6) и (7), а шестой формулы к седьмой, получим:

$$\frac{N_0}{N_A} = \frac{m}{M}; \quad (8)$$

$$\frac{N_0}{N_A} = \frac{V}{V_m}; \quad (9)$$

$$\frac{m}{M} = \frac{V}{V_m}; \quad (10)$$

Газовые законы

Состояние данной массы газа определяется температурой (t), давлением (p) и объемом (V).

Если $P = 101,325 \text{ Па}$ и $t = 0^\circ\text{C}$, то условия называются нормальными (н.у.).

При н.у. принято обозначать: объем – V_0 ; давление – P_0 . Газы находящиеся при н.у., или условиях незначительно отличающихся от нормальных, более или менее точно подчиняются следующим законам:

1. Закон Бойля-Мариотта.

При постоянной температуре объем данной массы газа обратно пропорционален давлению:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1}, \quad \text{или} \quad p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2; \quad (11)$$

То есть, если увеличить давление, то объем газа будет уменьшаться.

2. Закон Гей-Люссака и Шарля.

При постоянном давлении объем данной массы газа прямопропорционален абсолютной температуре, т.е. при увеличении температуры на 1°C объем данной массы газа увеличится на $1/273$ часть объема V_0 , который газ занимал при 0°C .

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}; \quad \text{или} \quad \frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0}; \quad (12)$$

3. Закон Шарля.

При постоянном объеме давление газа прямопропорционально абсолютной температуре.

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}; \quad (13)$$

4. Все три закона объединены в одном, в результате получается **уравнение состояния идеального газа**:

$$\frac{V_0 P_0}{T_0} = \frac{VP}{T}; \quad (14)$$

где V_0 – объем газа при н.у., P_0 – давление газа при н.у., $T_0 = 273,15$ °К. Если величину $\frac{V_0 P_0}{273,15}$ отнести к количеству газа равному одному моль, то она будет иметь одинаковое значение для всех газов и составит¹:

$$R = \frac{P_0 V_0}{273,15} = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 / \text{моль}}{273,15^\circ \text{ К}} = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

Она называется универсальной газовой постоянной и обозначается R . Если обозначение $\frac{V_0 P_0}{273,15} = R$ ввести в формулу (14), то получим:

$$\boxed{\frac{VP}{T} = R, \text{ или } PV = RT; \quad (15)}$$

Это уравнение называется **уравнением Менделеева-Клапейрона**, а если газ взят в количестве n моль, то уравнение примет вид:

$$\boxed{PV = nRT; \quad (16)}$$

откуда:
$$n = \frac{PV}{RT}; \quad (17)$$

Так как число молей газа равно $n = \frac{m}{M}; \quad (18)$

то, подставив n из (18) в уравнение (16), получим:
$$\boxed{PV = \frac{m}{M} RT; \quad (19)}$$

¹ Размерность для R определяют исходя из: $\text{Па} \cdot \text{м}^3 = \text{Дж}$; $\text{Дж} = n \cdot m$; $\text{Па} = n / \text{м}^2$.

Уравнение (19) дает возможность вычислять любую из входящих в него величин, если известны остальные.

В международной системе единиц СИ давление выражают в Паскалях (Па); массу в килограммах (кг); количество вещества в молях; объем в кубических метрах (м^3). При решении задач используются значения $P_0 = 101325 \text{ Па}$; $V_{m,0} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$, $T_0 = 273.15 \text{ К}$.

Зная массу определенного объема газа (ρ) при н.у. можно найти его молярную массу:

$$M = \rho \cdot V; \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{\Gamma}{\text{см}^3};$$

где M – молярная масса, m – масса газа, V – объем одного моль газа (при н.у. = $22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}$).

Для определения молярной массы газа можно использовать относительные плотности газов по водороду D_{H_2} и воздуху D_{B} .

$$M = 2 \cdot D_{\text{H}_2} \text{ (г/моль)}; \quad M = 29 \cdot D_{\text{B}} \text{ (г/моль)};$$

Парциальным давлением газа в газовой смеси называется давление, которое производил бы этот газ, занимая при этих же физических условиях объем всей газовой смеси.

Закон парциальных давлений гласит:

общее давление смеси газов, не вступающих друг с другом в химическое взаимодействие, равно сумме парциальных давлений ее составных частей.

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Объяснить понятия: атом, химический элемент, молекула, простое вещество, сложное вещество, относительные атомная и молекулярная массы, атомная единица массы.
2. Что такое *количество вещества*? Какая связь между молем и молярной массой? Объяснить физический смысл постоянной Авогадро. Молярный объем и его связь с количеством вещества.
3. Объяснить физический смысл газовых законов: Бойля-Мариотта, Гей-Люссака, Шарля, Авогадро. Для чего можно использовать уравнение состояния идеального газа (объединенный закон)?
4. Сделать вывод универсальной газовой постоянной и показать в каких единицах (СИ) она выражается. В чем физический смысл уравнения Менделеева-Клапейрона?
5. Для чего используются формулы относительных плотностей газов по водороду и воздуху?
6. В сосуде емкостью 2 дм^3 содержится 10 г кислорода при 0°C . под каким давлением находится кислород, если (при н.у.) плотность его равна $1,43 \text{ г/дм}^3$? (Ответ: $354,2 \text{ кПа}$).

7. В промывных башнях газ охлаждается с 350 до 35 °С. Какой объем будут занимать 100 м³ газа после промывания, если давление остается постоянным? (Ответ: 49,44 м³).
8. Плотность воздуха (при н.у.) равна 1,29 г/дм³. При какой температуре плотность его будет равна 1,1 г/дм³, если давление постоянное? (Ответ: 320,2 К).
9. 20 дм³ азота, находящегося при 17 °С и давлении 120 кПа, требуется сжать до объема 5 дм³. Вычислите конечное давление азота, если его температура после сжатия составила 30 °С. (Ответ: 500 кПа).
10. 30 дм³ водорода собраны под водой при 18 °С и давлении 90 кПа. Какой объем (при н.у.) займет это же количество сухого водорода? Давление водяного пара при этой температуре равно 2061 Па. (Ответ: 24,43 см³).
11. Определить массу 3 дм³ азота при 15 °С и давлении 90 кПа. Плотность азота (при н.у.) равна 1,25 г/дм³. (Ответ: 3,16 г).
12. Определить плотность озона при н.у. (Ответ: 2,143 г/дм³).
13. Какой объем (при н.у.) занимают 2 кг оксида углерода (IV)? (Ответ: 1018 дм³).
14. Масса 800 см³ газа (при н.у.) равна 1 г. Найти относительную молекулярную массу этого газа. (Ответ: 28).
15. На сколько больше (по массе) может вместиться азота в газгольдер емкостью 2500 м³ зимой при –30 °С по сравнению с летним периодом при +27 °С, если давление в нем равно 120 кПа? (Ответ: 790 кг).
16. Масса 982,2 см³ газа при 100 °С и давлении 986 Па равна 10 г. Определить молярную массу газа. (Ответ: 32 г/моль).
17. Определить число молей газа, содержащихся в 5000 дм³, при 300 °С и давлении 154 кПа. (Ответ: 161,6 моль).

Эквивалент, закон эквивалентов

Важнейшие понятия. Химический эквивалент (Э). Молярная масса эквивалента вещества ($M_{\text{Э}}$). Фактор эквивалентности ($f_{\text{экв}}$). Число эквивалентности (z^*). Эквиваленты сложных веществ. Закон эквивалентов. Эквивалентный объем.

Студент должен уметь: 1. Объяснять, что такое химический эквивалент, его физический смысл; 2. Уметь определять число эквивалентности, фактор эквивалентности, молярную массу эквивалента в сложных веществах и химических реакциях; 3. Уметь применять закон эквивалентов при решении задач.

Эквивалентом (Э) называется реальная или условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна (но не одинакова) одному иону водорода, или в данной окислительно-восстановительной реакции эквивалентна одному электрону.

Эквивалент величина безразмерная, поэтому масса моля одного эквивалента называется *молярной массой эквивалента* $M_{\text{Э}}(B)$. Она равна произведению фактора эквивалентности ($f_{\text{экв}}$) на молярную массу данного вещества $M(B)$ и выражается в г/моль, кг/моль.

$$M_{\text{Э}}(B) = f_{\text{экв}} \cdot M(B). \quad (1)$$

Фактор эквивалентности ($f_{\text{эКВ}}$) – число обозначающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции, или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Фактор эквивалентности – это безразмерная величина, равная единице, деленной на число эквивалентности (z^*).

$$f_{\text{эКВ}} = \frac{1}{z} \quad (2)$$

Число эквивалентности (z^) для кислот, оснований и солей равно основности, кислотности или числу зарядов катиона (или аниона).*

Пример 1. Число эквивалентности для H_2SO_4 равно абсолютному значению заряда двух (катионов) протонов H^+ (+2) т.е. $z^* = 2$, а исходя из (2) $f_{\text{эКВ}} = 1/2$. Для определения молярной массы эквивалента серной кислоты подставим данные в формулу (1):

$$M_{\text{Э}}(H_2SO_4) = f_{\text{эКВ}} \cdot M(H_2SO_4) = 1/2 \cdot 98 \text{ г/моль} = 49 \text{ г/моль}.$$

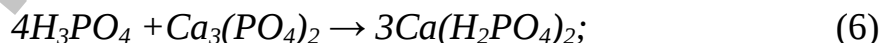
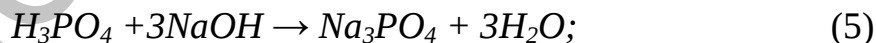
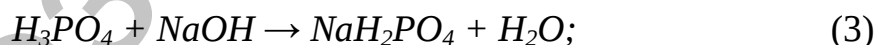
Эквивалент же H_2SO_4 будет равен 49.

Пример 2. Так же определяется молярная масса эквивалента основания и соли.

$$M_{\text{Э}}[Al_2^{+3}(SO_4)_3] = f_{\text{эКВ}} \cdot M[Al_2(SO_4)_3] = 1/6 \cdot 342 \text{ г/моль} = 57 \text{ г/моль}.$$

Молярные массы эквивалентов кислот, оснований и солей зависят от протекания тех реакций, в которых они участвуют.

Пример 3. Ортофосфорная кислота H_3PO_4 может вступать в реакции взаимодействия всеми ионами водорода или их частью:



В реакциях (1) и (4) каждый моль ортофосфорной кислоты отдает 1 моль протонов и фактор эквивалентности равен $f_{\text{эКВ}} = 1$, а молярная масса эквивалента H_3PO_4 в этих реакциях равна:

$$M_{\text{Э}}(H_3PO_4) = f_{\text{эКВ}} \cdot M(H_3PO_4) = 1 \cdot 98 \text{ г/моль} = 98 \text{ г/моль}.$$

В реакции (2) один моль кислоты соответствует двум молям ионов водорода, т.е. фактор эквивалентности равен $1/2$, а молярная масса эквивалента:

$$M_{\text{Э}}(H_3PO_4) = f_{\text{эКВ}} \cdot M(H_3PO_4) = 1/2 \cdot 98 \text{ г/моль} = 49 \text{ г/моль}.$$

В реакции (3) один моль ортофосфорной кислоты соответствует трем молям ионов водорода, фактор эквивалентности равен $\frac{1}{3}$, а молярная масса эквивалента:

$$M_{\text{э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = f_{\text{экв}} \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3} \cdot 98 \text{ г/моль} = 32,7 \text{ г/моль}.$$

Закон эквивалентов: массы реагирующих веществ пропорциональны молярным массам эквивалентов этих веществ.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{э}}(1)}{M_{\text{э}}(2)} \quad (7)$$

или, если одно из веществ находится в газообразном состоянии,

$$\frac{m_1}{V_2} = \frac{M_{\text{э}}(1)}{V_{\text{э}}(2)}, \quad (8)$$

где m_1 и m_2 – массы реагирующих веществ, $M_{\text{э}}(1)$ и $M_{\text{э}}(2)$ молярные массы эквивалентов реагирующих веществ, V_2 – объем реагирующего газообразного вещества (н.у.), $V_{\text{э}}(2)$ – объем эквивалента вещества (н.у.).

Лабораторная работа 1

Эквивалент, закон эквивалентов.

Соблюдать осторожность при закрывании пробирок и бюреток резиновыми пробками. Закрывать только путем "ввинчивания" пробки в пробирку, держа ее при этом у самого верха!

Оборудование и реактивы: 1. Прибор для определения эквивалента вещества на каждый стол; 2. Барометр; 3. Термометр; 4. Магний 0,03 г; 5. Серная кислота H_2SO_4 2н.

1. Определение эквивалентной массы магния методом вытеснения.

а) Проверить прибор (см. рис. 1) на герметичность. Для этого бюретку и резиновую трубку, соединяющую бюретку с воронкой, необходимо заполнить водой. Затем бюретку закрыть пробкой с газоотводной трубкой и соединить с пробиркой. Заметить уровень воды в бюретке. Опусканием кольца штатива переместить воронку вниз. Если прибор герметичен, то в первый момент при опускании воронки уровень воды в бюретке немного понижается, но потом остается постоянным. Если же уровень воды будет понижаться непрерывно, это означает, что прибор пропускает воздух и следует исправить дефекты, допущенные при его сборке.

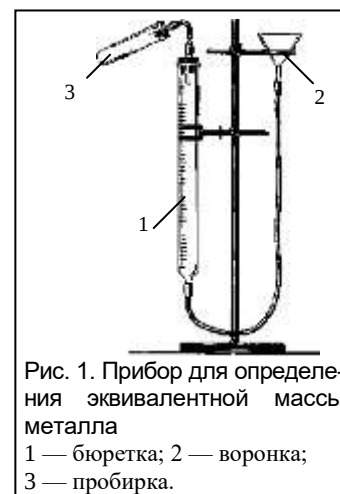


Рис. 1. Прибор для определения эквивалентной массы металла
1 — бюретка; 2 — воронка;
3 — пробирка.

б) Отметить и записать показания комнатного термометра и барометра¹.

с) Передвижением воронки установить уровень воды в бюретке на нулевом делении. В чистую пробирку (с помощью длинной воронки) налить (предварительно отмерив!) 5 мл 2н серной кислоты H_2SO_4 . Небольшой кусочек магния (около 0,03 г) завернуть в папиросную бумагу и положить на сухую стенку пробирки так, чтобы магний не соприкасался с серной кислотой. Присоединить пробирку с кислотой и магнием к прибору (аккуратно, чтобы не стряхнуть его в кислоту). Отметить и записать уровень воды в бюретке с точностью до 0,1 см³. Стряхнуть магний в серную кислоту. Что происходит? Как только прекратится понижение уровня воды в бюретке, записать показания. Разность уровней воды в бюретке до и после реакции магния с кислотой даст объем выделившегося водорода.

Форма записи наблюдений:

1. Масса магния – m (г).
2. Температура – t (°C).
3. Атмосферное давление – p (кПа).
4. Давление насыщенного водяного пара (см. Таблицу 2) – h (кПа).
5. Уровень воды в бюретке до реакции – a_1 (см³).
6. Уровень воды в бюретке после реакции – a_2 (см³).

Таблица 2. Давление насыщенного водяного пара при различных температурах

Температура, °C	Давление, кПа	Температура, °C	Давление, кПа	Температура, °C	Давление, кПа
14	1,598	19	2,189	24	2,902
15	1,705	20	2,339	25	3,170
16	1,817	21	2,486	26	3,362
17	1,935	22	2,643	27	3,561
18	2,061	23	2,841	28	3,779

Обработка результатов:

1. Вычислить объем водорода (в см³), вытесненного магнием при температуре t и давлении p .

2. Вычислить парциальное давление водорода: $p_{H_2} = p_{атм} - h$.

3. Привести найденный объем водорода к нормальным условиям, используя объединенное уравнение газового состояния. Следует учесть, что водород собран над водой, поэтому в уравнение вместо p следует поставить p_{H_2} .

4. Вычислить массу выделившегося водорода.

5. Рассчитать молярную массу эквивалента магния.

6. Определить абсолютную и относительную ошибку опыта.

¹ 1 мм.рт.ст. = 133,3 Па

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Дайте определения следующим понятиям: химический эквивалент, число эквивалентности, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента.
2. Является ли эквивалент постоянной величиной? Дать объяснение, привести примеры.
3. Вычислить молярную массу эквивалента триоксидадижелеза (III), H_3PO_4 , $Cu(OH)_2$, $Fe_2(SO_4)_3$.
4. В чем физический смысл закона эквивалентов?
5. Определить молярную массу эквивалента металла, если при взаимодействии 0,195г этого металла с кислотой выделяется 56 см³ водорода (при н.у.)?
6. Определить фактор эквивалентности и молярные массы эквивалентов H_2SO_4 в реакциях:
а) $H_2SO_4 + NaOH \rightarrow NaHSO_4 + H_2O$;
б) $H_2SO_4(\text{разб.}) + Zn \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$.
7. Определить молярную массу эквивалента металла, зная, для полного растворения 8,16г этого металла понадобилось 20г серной кислоты, молярная масса эквивалента которой 49 г/моль.

Строение атома. Распределение электронов в атоме

Важнейшие понятия. Атом, ядерная модель атома, протоны (p), нейтроны (n), массовое число атома (ядра), изотопы. Основные положения квантовой механики (Планк, Эйнштейн). Квантование энергии. Корпускулярно-волновой дуализм (Луи де Бройль). Принцип неопределенности Гейзенберга, волновая функция, атомная орбиталь (АО). Квантовые числа (n – главное, l – орбитальное, m_l – магнитное и m_s – спиновое). Расположение e по АО. Три принципа заполнения электронами атомных орбиталей: 1) *принцип Паули*; 2) *принцип наименьшей энергии, правила Клечковского*; 3) *правило Хунда (F.Hund)*. Электронная структура атома. Размещение e по квантовым ячейкам. s -, p -, d - и f -элементы.

Студент должен уметь: 1. Характеризовать строение ядра; 2. Объяснять основные положения квантовой механики (открытия Планка, Эйнштейна, де Бройля, Гейзенберга); 3. Объяснять физический смысл: вероятности нахождения электрона в данном месте атома¹; волновой функции; понятий орбиталь, электронное облако; 4. Характеризовать физический смысл квантовых чисел; 5. Располагать электроны по АО согласно принципам заполнения энергетических уровней и подуровней (орбиталей).

Атом – наименьшая частица химического элемента – носитель всех его химических свойств.

¹ Волновое уравнение Шредингера: $\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 \psi + (E - U) \psi = 0$.

Атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Ядро составляет основу атома и определяет индивидуальность элементов. В ядро атомов всех элементов (исключение ${}^1_1\text{H}$) входят протоны и нейтроны, которые могут взаимно превращаться друг в друга.

Протон (p) – элементарная частица с массой покоя в 1836 электронных масс ($\sim 10^{-24}$ г) и положительным зарядом, по абсолютной величине равным заряду электрона.

Число протонов в ядре характеризует его заряд и принадлежность атома данному химическому элементу.

Нейтрон (n) – элементарная частица, не обладающая электрическим зарядом и имеющая массу покоя, превышающую массу протона на 2,5 электронные массы.

Сумма числа протонов и числа нейтронов, содержащихся в ядре атома, называется массовым числом атома (ядра).

Атомы, обладающие одинаковым зарядом ядра (и, следовательно, тождественными химическими свойствами), но разным числом нейтронов (а значит, и разным массовым числом), называют изотопами.

Как правило, каждый элемент представляет собой совокупность нескольких изотопов. Именно этим объясняются значительные отклонения атомных масс многих элементов от целочисленных величин.

При всех химических процессах ядра атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ, не изменяются. Изменения при этом претерпевают только электронные "оболочки". Химическая энергия, таким образом, связана с энергией электронов.

Электрон ($\bar{e}$) – частица, обладающая элементарным отрицательным электрическим зарядом, равным $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Масса покоя электрона мала и составляет $1/1837,14$ массы протона.

Согласно квантовой механике, электрон наряду со свойствами вещества (частицы) обладает и свойствами электромагнитного поля. Таким образом, в свойствах электрона и в законах его движения проявляется неразрывность двух качественно различных форм существования материи: вещества и поля. Электрону, как и любому микрообъекту, присуща двойственная корпускулярно-волновая природа.

Движение электрона в атоме носит вероятностно-волновой характер. Околоядерное пространство, в котором с наибольшей вероятностью может находиться электрон, называется атомной орбиталью (АО). АО, как любая геометрическая фигура, характеризуется тремя параметрами (координатами), получившими название квантовых чисел (n, l, m_l). Они

определяют размер (n), форму (l) и ориентацию (m_l) атомной орбитали в пространстве. Занимая ту или иную АО, электрон образует электронное облако (электронную орбиталь). Формы электронных облаков аналогичны АО (см. рис. 2).

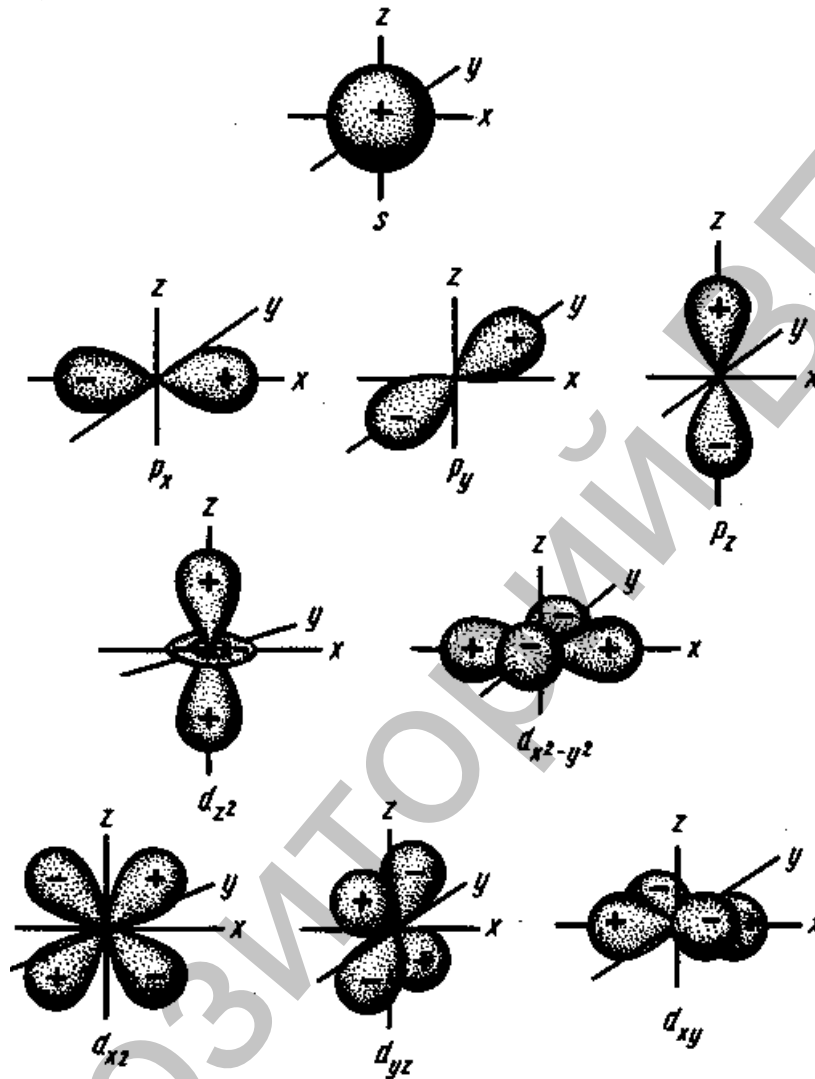


Рис. 2. Формы s -, p -, d -орбиталей ("+" и "-" знаки волновой функции)

Электронное облако характеризуется четырьмя квантовыми числами (n , l , m_l , m_s). Набором этих чисел можно полностью охарактеризовать состояние любого электрона в атоме.

Главное квантовое число n определяет основную характеристику электрона в атоме – его энергию и энергетический уровень. Оно определяет также размеры АО. Для электронов, находящихся в невозбуждённых атомах, n принимает значения от 1 до 7 (соответственно номеру периода в периодической системе элементов Д.И. Менделеева). Совокупность электронов в атоме, обладающих одинаковым значением n , называют электронным слоем, эти слои обозначают:

n	1	2	3	4	5	6	7
	K	L	M	N	O	P	Q

Орбитальное квантовое число l указывает на различие в энергии связи электронов, находящихся в пределах

одного энергетического уровня. Электроны данного энергетического уровня группируются в подуровни – орбитали. Орбитальное квантовое число определяет форму электронных орбиталей атома (см. рис. 2). Число l принимает целочисленные значения от 0 до $n - 1$ (см. таблицу 3).

Таблица 3. Значения главного, орбитального и магнитного квантовых чисел

n	$l (n-1)$		$m_l (2l+1)$	число орбиталей
1	0	s	0	1
2	0, 1	p	-1, 0, +1	3
3	0, 1, 2	d	-2, -1, 0, +1, +2	5
4	0, 1, 2, 3	f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7

Число подуровней в каждом энергетическом уровне равно его главному квантовому числу. Больше четырёх подуровней не заполняется, так как значения $l = 0, 1, 2, 3$ описывают электроны в атомах всех известных элементов.

Атомные орбитали, для которых $l = 0, 1, 2, 3$, соответственно называют s -, p -, d - и f -орбиталями, а электроны, занимающие эти орбитали, – соответственно s -, p -, d -, f -электронами.

Магнитное квантовое число m_l характеризует магнитный момент и пространственное расположение электронных облаков (см. рис. 2). Число возможных значений магнитного квантового числа при заданном l равно $2l+1$, при этом m_l изменяется от $-l$ через 0 до $+l$ (см. таблицу 3).

Спиновое квантовое число m_s характеризует движение электрона вокруг своей оси. Оно имеет значения $+1/2$ и $-1/2$.

Энергетические состояния электрона схематически обозначают в виде квантовых (энергетических) ячеек $\square$, а электроны в этих ячейках обозначают стрелками $\uparrow\downarrow$.

Распределение электронов в атомах элементов по АО определяется принципом Паули, принципом наименьшей энергии и правилом Хунда.

1. Принцип Паули:

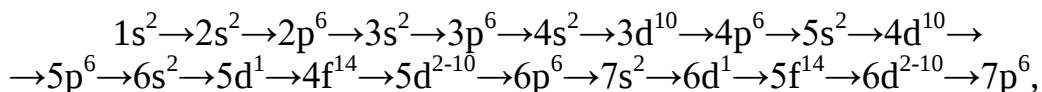
в атоме не может быть двух и более электронов, имеющих одинаковый набор всех четырёх квантовых чисел.

Так как АО характеризуется тремя квантовыми числами: n , l , m_l , то в ней могут находиться не более двух электронов с противоположными спинами (спиновое квантовое число m_s). Согласно принципу Паули, максимальное число электронов на уровне $N = 2n^2$ (см. Таблицу 3).

2. Принцип наименьшей энергии. Правило Клечковского:

последовательность размещения электронов по АО в невозбуждённом атоме должна отвечать наибольшей связи их с ядром, т.е. электрон должен обладать наименьшей энергией.

Согласно этому правилу электроны заполняют уровни и подуровни в такой последовательности (шкала энергий):



(где s, p, d, f – энергетические подуровни, цифры впереди букв означают энергетический уровень, в котором находятся данные электроны, а индекс наверху справа показывает число электронов на данном подуровне). Как следует из шкалы энергий, сначала заполняется $4s$ -подуровень, а затем $3d$; $5s$ -подуровень, а затем $4d$. Такая последовательность заполнения уровней и подуровней обусловлена принципом наименьшей энергии и правилом Клечковского.

Так как энергия электрона в основном определяется значениями главного квантового числа n и орбитального l , то сначала заполняются те подуровни, для которых сумма значений $(n+l)$ является меньшей. Если суммы значений $(n+l)$ равны, то сначала идёт заполнение подуровня с меньшим значением n .

Отсюда следует, что после $3p$ -подуровня заполняется $4s$ -подуровень ($n+l = 4+0 = 4$), затем $3d$ -подуровень ($n+l = 3+2 = 5$), далее $4p$ -подуровень ($n+l = 4+1 = 5$) и, наконец, $5s$ -подуровень ($n+l = 5+0 = 5$).

3. Правило Хунда:

суммарное спиновое число (Σm_s) электронов на данном подуровне (при данном значении l) должно быть максимальным.

Иными словами, орбитали в пределах данного подуровня заполняются сначала по одному электрону, т.е. каждый электрон располагается в отдельной квантовой ячейке в виде неспаренного электрона, а затем по второму. Суммарный спин спаренных электронов равен нулю. Например, если три p -орбитали (p_x, p_y, p_z) надо заполнить тремя p -электронами, то они должны распределяться по одному в каждой отдельной орбитали (ячейке).

Схематически распределение $\bar{e}$ по квантовым ячейкам следующее:

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \quad \Sigma m_s = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = +\frac{3}{2}$$

или

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \hline \end{array} \quad \Sigma m_s = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -\frac{3}{2}$$

Строение электронных оболочек атомов тесно связано с периодической системой элементов Д.И. Менделеева. Номер периода (n) равен количеству энергетических уровней (электронная "оболочка" атомов элементов 2-го периода имеет два энергетических уровня, 3-го периода – три, 4-го периода – четыре и т.д.). Всего 7 энергетических уровней и соответственно 7 периодов. Длина периодов определяется максимальной ёмкостью уровней: 2, 8, 18, 32 электрона. В 1-ом периоде – 2 элемента; во 2-м и 3-м – 8 эле-

ментов; в 4-м и 5-м – 18 элементов; в 6-м – 32 элемента; 7-й период не закончен.

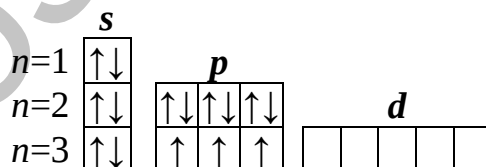
В зависимости от того, на какой энергетический подуровень в атоме поступает последний электрон, элементы делятся на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы. При этом *s*-элементы составляют IA и IIA (главные подгруппы) периодической системы (а также *H* и *He*); *p*-элементы составляют IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA и VIIIA (главные подгруппы) периодической системы; *d*-элементы составляют В (бэ) подгруппы (побочные) периодической системы.

У *s*- и *p*-элементов валентные электроны находятся на внешнем энергетическом уровне. У *d*-элементов – на *s*-подуровне внешнего энергетического уровня и *d*-подуровне предвнешнего уровня. В коротком восьмиклеточном варианте периодической таблицы *f*-элементы выделены отдельно (лантаноиды и актиноиды).

На основании рассмотренных положений можно представить распределение электронов по уровням и подуровням в атомах любых элементов. Это распределение электронов в атоме записывается в виде *электронных формул*. Чтобы составить электронную формулу атома любого элемента следует знать: номер данного элемента в периодической системе и перечисленные выше положения (правила).

Пример 1. Электронная формула фосфора будет составлять следующим образом: фосфор находится в 3-м периоде, порядковый номер 15, значит, 15 электронов¹ будут располагаться на трёх энергетических уровнях (${}_{15}\text{P } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$).

Электронная структура атома может быть изображена в виде размещения электронов в квантовых ячейках (атомных орбиталях). Для атомов фосфора электронографическая схема будет выглядеть так:



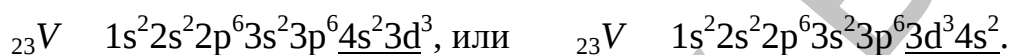
Пример 2. Сколько протонов и нейтронов содержит ядро изотопов ванадия ${}_{23}^{50}\text{V}$ и ${}_{23}^{52}\text{V}$? Составьте электронную формулу атома ванадия, подчеркните валентные электроны. Распределите электроны этого атома по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относится этот элемент?

Решение. Порядок номер элемента в периодической системе совпадает с величиной заряда ядра, т.е. индекс внизу слева символа элемента

¹ Порядковый номер элемента соответствует заряду ядра, а т.к. в целом атом электро-нейтрален, следовательно, количество e^- равно заряду ядра.

указывает на количество протонов в ядре, следовательно, в ядрах изотопов ванадия имеется 23 протона. Число нейтронов равняется разности между массовым числом (индекс вверху слева символа) и порядковым номером элемента, следовательно, в ядрах изотопа $^{50}_{23}\text{V}$ находится 27 нейтронов ($50-23 = 27$), а $^{52}_{23}\text{V}$ - 29 нейтронов ($52-23 = 29$).

Электронные формулы отображают распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням. При этом следует учитывать, что электрон занимает тот энергетический подуровень, на котором он будет обладать наименьшей энергией. Так как число электронов в атоме элемента равно заряду ядра, т.е. его порядковому номеру в таблице Д.И. Менделеева, то для элемента №23 – ванадия – электронная формула, согласно шкале энергий, будет



Электроннографические схемы отражают распределение электронов по квантовым (энергетическим) ячейкам. В каждой квантовой ячейке может быть не более двух электронов с противоположными спинами (принцип Паули). По правилу Хунда орбитали данного подуровня заполняются сначала по одному электрону с одинаковыми спинами ($+1/2$), а затем по второму электрону с противоположными ($-1/2$) спинами.

	s		p						d					f						
$n=1$	↑↓																			
$n=2$	↑↓		↑↓	↑↓	↑↓															
$n=3$	↑↓		↑↓	↑↓	↑↓				↑	↑	↑									
$n=4$	↑↓																			

Последний, 23-й электрон атома ванадия занимает d -орбиталь, следовательно, ванадий относится к d -электронному семейству.

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Объяснить строение ядра атома. Дать понятие об изотопах.
2. Объяснить основные положения квантовой механики. Уравнения Планка, Эйнштейна, неопределенности Гейзенберга. Вероятность состояния, волновая функция ψ (пси), АО.
3. Объяснить физический смысл квантовых чисел (n, l, m).
4. Объяснить основные принципы заполнения $\bar{n}$ атомных орбиталей.
5. Составить электронные формулы и схемы распределения $\bar{n}$ по энергетическим ячейкам для атомов а) фосфора; б) марганца. К каким электронным семействам относятся эти элементы? Какой из них является металлом? Почему?
6. Атомы каких элементов имеют в электронных формулах такую концовку:
а) ... $3d^{10}4s^1$; б) ... $3d^14s^2$; в) ... $4d^25s^2$.
7. Составьте электронные формулы для ${}_{7}\text{N}^{-3}$; ${}_{20}\text{Ca}^{+2}$.
8. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: $4d$ или $5s$? Почему?

9. Исходя из принципа Паули, объясните, может ли быть на p -орбиталях семь $\bar{e}$ (p^7), а на d -орбиталях – одиннадцать (d^{11}).
10. Квантовые числа для электронов внешнего уровня элемента имеют значения: $n=4$; $l=0$; $m_l=0$; $m_s=\pm 1/2$. Назовите этот элемент.
11. Охарактеризуйте набором квантовых чисел следующие орбитали: $1s$; $2p$.

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

Важнейшие понятия. Формулировка закона с позиции строения атома, физический смысл периодического закона. Структура периодической системы: малые и большие периоды, группы, подгруппы. Периодичность изменения свойств атомов элементов и простых веществ. Потенциал ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, радиусы атомов и ионов.

Студен должен уметь: 1. Описывать структуру периодической системы; 2. Использовать систему для определения электронных конфигураций атомов элементов; 3. Объяснить как связано положение элемента в ПС со строением атома; 4. Формулировать правила, определяющие порядок заполнения электронами АО; 5. Объяснять закономерности в изменениях радиусов, потенциалов ионизации, сродства к $\bar{e}$, электроотрицательности, окислительно-восстановительных свойств, металлических и неметаллических свойств атомов; свойств оксидов, гидроксидов, их кислотных и основных свойств по периодам и группам.

Датой открытия Д.И. Менделеевым периодического закона считают 1 марта 1869 г. Современная формулировка периодического закона следующая:

свойства химических элементов, а также свойства и формы их соединений находятся в периодической зависимости от зарядов ядер атомов элементов.

Периодической функцией заряда ядра являются такие характеристики элементов, как радиусы атомов и ионов, энергия ионизации (потенциал ионизации), сродство к электрону, электроотрицательность атомов, температуры плавления и кипения, магнитные свойства, энергия диссоциации простых веществ, образуемых данными элементами.

В периодической зависимости от заряда ядра находятся и свойства соединений, образуемых химическими элементами.

Теория строения атомов показала, что физический смысл периодического закона состоит в том, что при последовательном возрастании зарядов ядер периодически повторяются сходные валентные электронные структуры атомов. Рассмотрим это на примере атомов элементов II и III периодов (таблицы 4, 5).

Таблица 4. Валентные электронные структуры элементов II периода

ЭЛЕМЕНТ	II период							
	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Ne</i>
Порядковый номер	3	4	5	6	7	8	9	10
Валентные электронные структуры	$2s^1$	$2s^2$	$2s^3$	$2s^4$	$2s^5$	$2s^6$	$2s^7$	$2s^8$

Таблица 5. Валентные электронные структуры элементов III периода

ЭЛЕМЕНТ	III период							
	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>Ar</i>
Порядковый номер	11	12	13	14	15	16	17	18
Валентные электронные структуры	$3s^1$	$3s^2$	$3s^3$	$3s^4$	$3s^5$	$3s^6$	$3s^7$	$3s^8$

Сходство валентных структур атомов элементов одной подгруппы обуславливает общность в их свойствах.

Важной характеристикой элементов, определяющей их свойства, являются радиусы атомов или ионов, величины которых находятся в периодической зависимости от зарядов ядер атомов.

В *периодах* слева направо радиусы атомов уменьшаются. При переходе к следующему периоду радиусы атомов возрастают за счет появления нового энергетического уровня, и далее по периоду радиусы атомов снова уменьшаются.

В *больших периодах* в ряду элементов *d*-семейства уменьшение радиусов атомов менее интенсивно, чем в рядах *s*- и *p*-элементов.

В *подгруппах* элементов сверху вниз радиусы атомов и однотипных ионов в общем увеличиваются (см. таблицу 6).

Таблица 6. Радиусы атомов элементов главной и побочной подгрупп V группы

Химический элемент	Порядковый номер	Радиус атома, нм
<i>p</i> -элементы		
<i>As</i>	33	0,148
<i>Sb</i>	51	0,161
<i>Bi</i>	83	0,183
<i>d</i> -элементы		
<i>V</i>	23	0,134
<i>Nb</i>	41	0,145
<i>Ta</i>	73	0,146

Однако в главных подгруппах это увеличение более значительно, чем в побочных. Окислительно-восстановительные свойства элементов определяются способностью их нейтральных изолированных атомов терять или приобретать электроны. Количественно эту способность выражают *энергией ионизации* (или потенциалом ионизации) и *сродством к $\bar{e}$* .

Энергией ионизации называется количество энергии, необходимой для отрыва электрона от невозбужденного атома.

Чем выше энергия ионизации, тем меньше восстановительная активность атомов элементов.

Энергия ионизации выражается¹ в кДж/моль и в эВ/атом . В последнем случае эта величина равна потенциалу ионизации. Наименьшие потенциалы ионизации у s -элементов I группы, а наибольшие – у p -элементов VIII группы.

В периодах потенциал ионизации увеличивается слева направо.

В подгруппах s - и p -элементов с увеличением порядкового номера элемента потенциалы ионизации уменьшаются; в подгруппах d -элементов при увеличении заряда ядра потенциалы ионизации увеличиваются (см. таблицу 7).

Таблица 7. Энергии ионизации элементов главной и побочной подгрупп V группы

Химический элемент	Порядковый номер	Энергия ионизации, эВ/атом
<i>p</i> -элементы		
As	33	9,81
Sb	51	8,64
Bi	83	7,29
<i>d</i> -элементы		
V	23	6,74
Nb	41	6,88
Ta	73	7,88

Уменьшение потенциалов ионизации в подгруппах s - и p -элементов связано с увеличением радиусов атомов при аналогии их электронных структур.

Увеличение энергии ионизации в подгруппах d -элементов обусловлено тем, что при значительном росте заряда ядра радиус атома почти не изменяется.

Сродство к электрону – количество энергии, которая выделяется (или поглощается) при присоединении электрона к нейтральному атому с превращением его в отрицательный ион.

Сродство к электрону выражается в кДж/моль или в эВ/атом . Сродство к электрону служит мерой окислительной активности атома: чем больше сродство элемента к электрону, тем более сильным окислителем он является.

В периоде слева направо величины сродства к электрону увеличиваются. Наибольшим сродством к электрону обладают p -элементы VII группы. В главных подгруппах с увеличением заряда ядра атомов элементов сродство к электрону падает.

Для оценки способности атомов к присоединению и отдаче электронов введено понятие электроотрицательность.

¹ $1 \text{ эВ} \approx 1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \approx 96,45 \text{ кДж/моль}$ (т.к. $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$).

Электроотрицательность – величина, количественно характеризующая способность атома присоединять или отдавать электроны при образовании химической связи.

Мерой электроотрицательности служит полусумма энергии ионизации и сродства к электрону. Чем больше величина электроотрицательности атома элемента, тем сильнее выражены его окислительные свойства. Элемент же, имеющий наименьшее значение электроотрицательности, наиболее активно проявляет восстановительные свойства.

Вместо абсолютных значений электроотрицательности часто используют значения относительной электроотрицательности (ОЭО), принимая за единицу электроотрицательность лития, а максимальная – 4 у фтора.

В периодах с увеличением заряда ядра величины ОЭО элементов возрастают.

В главных подгруппах с увеличением заряда ядра атомов значения величины ОЭО уменьшаются. Например, в подгруппе галогенов самым активным окислителем является фтор.

Для сравнения свойств соединений элементов пользуются относительными величинами радиусов и условными зарядами их ионов. За единицу сравнения приняты радиусы ионов O^{-2} (0,132 нм) и F^{-} (0,133 нм).

Понятие об ионных радиусах во многих случаях является условным, так как многозарядных элементарных ионов практически не существует. Величины ионных радиусов, так же как и атомных, являются периодической функцией зарядов ядер атомов. В периодах и группах закономерность изменения ионных радиусов такая же, как и атомных.

Рассмотрим, как изменяются свойства соединений элементов в периодах и группах на примере гидроксидов элементов III периода.

$NaOH$	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	H_4SiO_4	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$
сильное основание	основание средней силы	амфотерный гидроксид	слабая кислота	кислота средней силы	сильная кислота	сильная кислота

В ряду гидроксидов элементов III периода радиусы ионов, образующих гидроксиды, уменьшаются, заряды их увеличиваются, и в группировке Э–О–Н связь Э–О становится менее полярной, а связь О–Н более полярной. За счет этого ослабевают основные свойства гидроксидов, нарастают кислотные. В следующем периоде первый элемент снова образует сильное основание, и порядок изменения свойств гидроксидов повторяется.

В главной подгруппе V группы сверху вниз свойства гидроксидов изменяются от кислотных HNO_2 и H_3PO_4 , через амфотерные $As(OH)_3$, $Sb(OH)_3$ к основным $Bi(OH)_3$.

Подобная закономерность обусловлена увеличением в подгруппе радиусов ионов при постоянном их заряде.

В целом свойства соединений элементов, как и простых веществ, являются периодической функцией зарядов ядер атомов.

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Как формулируется Периодический закон с точки зрения строения атома? Физический смысл периодического закона.
2. Объяснить, как связано положение элемента в периодической системе со строением его атома?
3. Что называется периодом? Дайте объяснение наличию малых и больших периодов.
4. Почему большие периоды состоят из четных и нечетных рядов? Как меняются свойства элементов в этих рядах?
5. Почему элементы располагаются по группам и подгруппам?
6. Сформулируйте правила, согласно которым происходит заполнение атомных орбиталей.
7. Как изменяются окислительные и восстановительные свойства атомов элементов в периодах и группах?
8. Как изменяется кислотно-основной характер гидроксидов в периодах (на примере третьего периода) и группах (на примере первой группы)?
9. Как изменяются кислотные свойства галогеноводородных кислот (HF , HCl , HBr , HI) в подгруппе?
10. Исходя из положения хрома и марганца в периодической системе, составьте формулы высших оксидов и кислот этих элементов.
11. Строение последнего энергетического уровня элементов следующее: а) $3d^5 4s^1$; б) $4p^4$. Назовите эти элементы, в каком периоде и группе они находятся? Ответ обоснуйте.
12. Исходя из периодической системы, укажите какой из двух гидроксидов – более сильное основание: а) $Ba(OH)_2$ или $Mg(OH)_2$; б) $Ca(OH)_2$ или $Fe(OH)_2$?
13. У какого из элементов пятого периода кадмия Cd или Te более выражены металлические свойства? Ответ дайте исходя из строения атомов и положения в периодической системе.

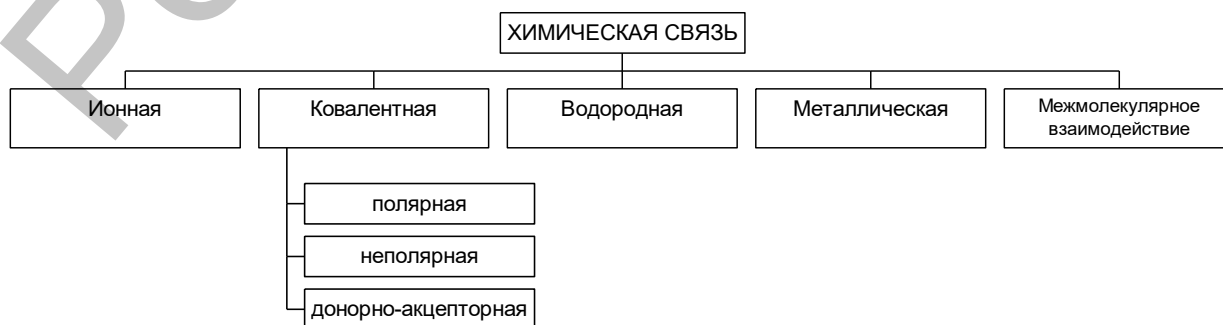
Химическая связь

Важнейшие понятия. Природа химической связи. Характеристики химической связи. Метод валентных связей (ВС): перекрывание волновых функций, образование 2^x центровых (локализованных) связей. Принцип максимального перекрывания АО. Типы ковалентной связи. Схема образования ВС. Валентность. Полярность связи. Электрический момент диполя или дипольный момент ($\mu_{\text{св}} = \sigma \cdot l_{\Delta}$). Поляризуемость, насыщаемость, гибридизация. Сигма (σ) и пи (π) –связи. Метод молекулярных орбиталей (ММО). Связывающие и разрыхляющие орбитали. Делокализация связи. Порядок и энергия связи. Энергетические диаграммы двухатомных молекул, молекулярных ионов.

Студен должен уметь: 1. Объяснять природу химической связи: длину, энергию, валентный угол; 2. Излагать основные положения метода валентных связей (образование 2^x центровых (локализованных) связей), принцип максимального перекрывания волновых функций); 3. Различать разновидности ковалентной связи: полярную, неполярную, донорно-акцепторную; 4. Определять валентность атомов в основном и возбужденном состоянии (схематически и с помощью ячеек); 5. Объяснять механизм образования связи, используя электрический момент диполя; 6. Определять полярность молекул, исходя из электроотрицательности; 7. Объяснять понятие – гибридизация (sp, sp^2, sp^3); 8. Понимать смысл терминов: связывающая и разрыхляющая орбиталь, линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО); 9. Строить энергетические диаграммы молекулярных орбиталей; 10. Понимать смысл термина "порядок связи" в молекуле; 11. Устанавливать зависимость между порядком связи и энергией связи; 12. Различать пара- и диамагнитные молекулы.

Химическая связь – такое объединённое состояние атомов, при котором существенно изменяется энергетическое состояние образующейся молекулы.

Различают следующие типы связей:



Ионная связь образуется между атомами с резко отличающимися энергиями ионизации и сродством к электрону. При таких условиях один из атомов полностью отдаёт свои валентные электроны другому. Ионная связь возникает, как правило, между атомами типичных металлов (*s*-семейство) и неметаллов (*p*-семейство). Например: $NaCl$, CaO , K_2O , $BaSO_4$ и т.д.

Ковалентная связь¹ образуется между атомами, которые имеют валентные электроны с близкими орбитальными энергиями. Если связь образуется между одинаковыми элементами (H_2 , Cl_2 , N_2), то она относится к *неполярному*² типу. Если молекула образована атомами разных элементов, то электронная плотность смещена в сторону атома более электроотрицательного элемента. Например: H_2O , HCl , NH_3 и т.д. В таких случаях связь называется ковалентной *полярной*³. *Донорно-акцепторная* связь является разновидностью ковалентной связи и возникает между двумя атомами, один из которых имеет неподеленную электронную пару (донор), а другой – свободную атомную орбиталь (акцептор). Например, при образовании иона аммония (NH_4^+) из аммиака (NH_3) и протона (H^+). В молекуле аммиака из пяти валентных $\bar{e}$ азота в образовании связи с водородом участвуют три, а пара остается не поделенной. Ион водорода (H^+) имеет свободную (пустую) $1s$ -орбиталь. В результате образуется связь за счет не поделенной пары электронов азота и вакантной орбитали протона.

В настоящее время при рассмотрении природы ковалентной связи используют два подхода:

- ✓ метод валентных связей (МВС) и
- ✓ метод молекулярных орбиталей (ММО).

В основе метода ВС лежит представление об образовании двухцентровых, двухэлектронных связей. Строение целого ряда молекул (O_2 , NO , ClO) и молекулярных ионов (H_2^+ , He_2^+) требует предположить наличие трёх- или одноэлектронных двухцентровых связей. Наоборот, строение других молекул и ионов можно объяснить только, если предположить образование двухэлектронных многоцентровых связей (трёх-, четырёх- и т.д.) и ввести понятие о *делокализованных связях*. Метод ВС убедительно не объясняет: большую прочность связей в молекулярных ионах F_2^+ ; O_2^+ ; NO^+ , чем соответственно в молекулах F_2 ; O_2 ; NO ; парамагнетизм кислорода; строение и свойства молекулы CO и т.д. и т.п. Наглядность валентных схем для простых молекул переходит в свою противоположность при описании

¹ Льюис в 1916 г. сформулировал понятие: ковалентная связь возникает в результате обобществления одной или нескольких пар электронов.

² Или гомеополярная.

³ Или гетерополярная.

многоатомных молекул. Всё это привело к тому, что для объяснения химической связи и строения молекул возникла новая теория – *метод молекулярных орбиталей*¹ (ММО).

Состояние электрона в атоме описывается квантовой механикой, как совокупность атомных орбиталей, каждая из которых характеризуется определённым набором атомных квантовых чисел, которые показывают её энергию и расположение в пространстве.

Если теория ВС за атомами, входящими в состав молекулы, сохраняет их индивидуальность, то теория МО рассматривает молекулу как единую частицу. В отличие от атомных одноцентровых (одно ядро) орбиталей молекулярные орбитали являются многоцентровыми. Заполнение молекулярных орбиталей происходит так же, как и атомных, основываясь на принципе Паули и правиле Хунда.

По аналогии с атомными *s*-, *p*-, *d*-, *f*-орбиталями молекулярные орбитали обозначаются греческими буквами σ , π , δ , ϕ . Для построения молекулярных орбиталей применяют способ линейной комбинации атомных орбиталей (метод ЛКАО). При этом число молекулярных орбиталей равно сумме атомных орбиталей. Молекулярной орбитали (МО), возникающей от сложения атомных орбиталей (АО), соответствует более низкая энергия, чем исходным атомным орбиталям. МО образовавшаяся при сложении атомных имеет повышенную электронную плотность в пространстве между ядрами, способствует образованию химической связи и называется *связывающей*. Молекулярной орбитали, образовавшейся от вычитания атомных, соответствует более высокая энергия, чем атомным орбиталям. Электронная плотность в этом случае сконцентрирована за ядрами атомов, а между ними равна нулю. Подобные МО энергетически менее выгодны, чем исходные АО. Они приводят к ослаблению химической связи и называются *разрыхляющими*. Электроны, занимающие связывающие и разрыхляющие орбитали, называются соответственно *связывающими* (св.) и *разрыхляющими* (*) электронами. Заполнение МО происходит по мере увеличения их энергии. Рассмотрим очередность заполнения молекулярных орбиталей на примере гомоядерных молекул элементов 2 периода:

$$\sigma^{CB} 1s < \sigma^* 1s < \sigma^{CB} 2s < \sigma^* 2s < \sigma^{CB} 2p_x < \pi^{CB} 2p_y = \pi^{CB} 2p_z < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \pi^* 2p_x.$$

Такая последовательность характерна для кислорода и фтора. У элементов начала периода (до азота включительно) *2s*- и *2p*-орбитали близки по энергии и поэтому электроны на $\sigma^* 2s$ и $\sigma^{CB} 2p_x$ взаимно отталкиваются. В результате $\pi^{CB} 2p_y$ и $\pi^{CB} 2p_z$ оказываются энергетически более

¹ В развитие теории МО большой вклад внесли амер. Роберт Малликен (Нобелевская премия 1966) и нем. Фридрих Хунд.

выгодны, чем $\sigma^{cb}2p_x$. Это приводит к незначительному изменению порядка заполнения молекулярных орбиталей.

$$\sigma^{cb}1s < \sigma^*1s < \sigma^{cb}2s < \sigma^*2s < \pi^{cb}2p_y = \pi^{cb}2p_z < \sigma^{cb}2p_x < \pi^*2p_y = \pi^*2p_z < \pi^*2p_x.$$

Образование молекулярных орбиталей из атомных изображают схематически в виде энергетических диаграмм, в которых каждая из атомных и молекулярных орбиталей обозначается прямоугольником (см. рис. 3). Орбитали с меньшей энергией помещаются ниже орбиталей, имеющих большую энергию. На рисунке изображена энергетическая схема образования молекулярных орбиталей из атомных для двухатомных гомоядерных (состоящих из атомов одного элемента) молекул элементов второго периода. Число связывающих и разрыхляющих электронов зависит от их количества в атомах исходных элементов.

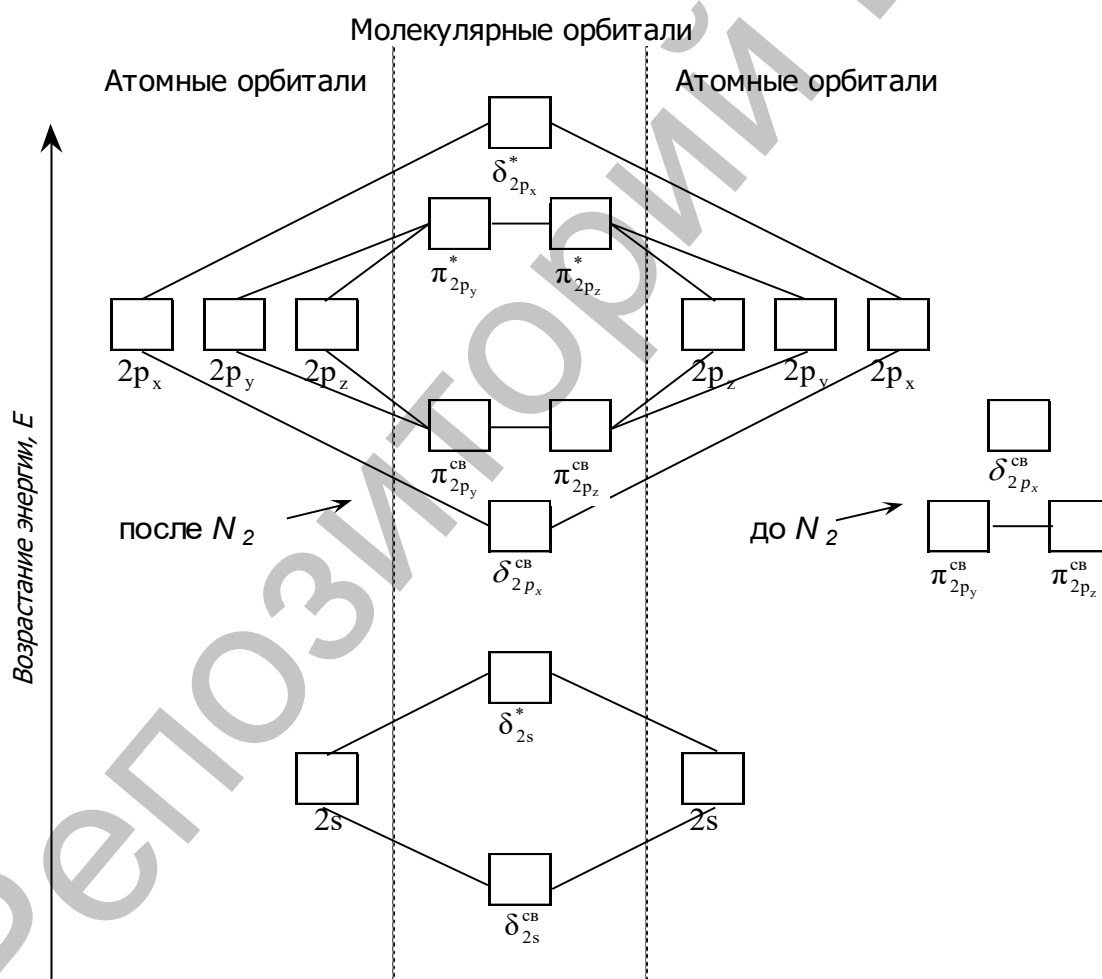


Рис. 3. Энергетическая схема образования молекулярных орбиталей из атомных для гомоядерных молекул 2-го периода

Следует отметить, что при образовании молекул B_2 , C_2 и N_2 энергия связывающей $\sigma 2p_x$ -орбитали больше энергии связывающей $\pi 2p_y$ - и $\pi 2p_z$ -орбиталей, тогда как в молекулах O_2 и F_2 , наоборот энергия связывающих

$\pi 2p_y$ - и $\pi 2p_z$ - орбиталей больше энергии связывающей $\sigma 2p_x$ - орбитали. Это нужно учитывать при изображении энергетических схем (см. рис. 3) соответствующих молекул

На рис. 4 показана энергетическая схема заполнения электронами молекулярных орбиталей в двухатомной гетероядерной молекуле NO.

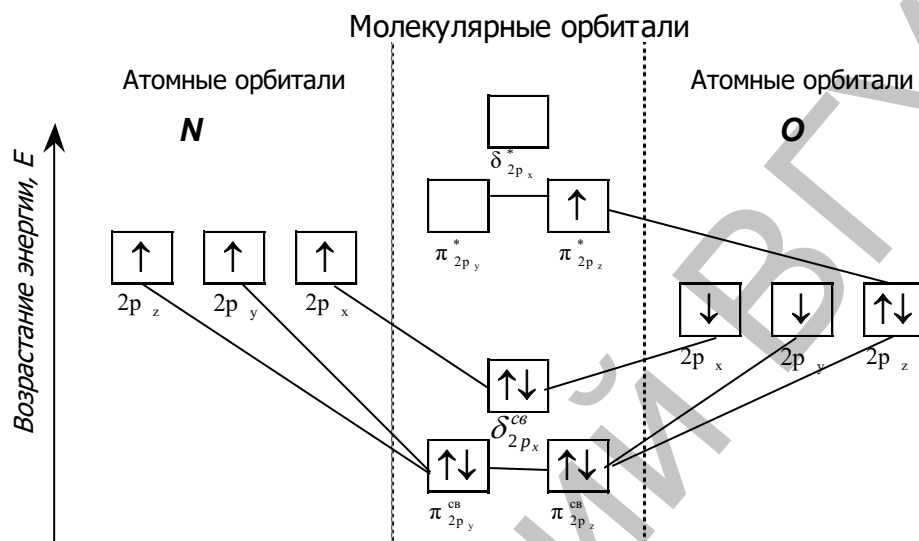


Рис. 4. Энергетическая схема заполнения электронами молекулярных орбиталей в молекуле NO (показаны только $2p$ -электроны)

В молекуле NO один $\pi^* 2p$ -электрон, тогда как в молекуле O_2 их два, а в молекуле N_2 разрыхляющих $\bar{e}$ нет. Этим можно легко объяснить промежуточное значение энергии диссоциации молекулы NO (628 кДж/моль) по сравнению с молекулами O_2 (498 кДж/моль) и N_2 (946 кДж/моль). Из схемы видно, что энергия $2p$ -электронов атомов азота и кислорода различна; так как ядро атома кислорода обладает более высоким зарядом, чем ядро атома азота, то электроны атома кислорода сильнее притягиваются ядром и обладают меньшей энергией.

В методе молекулярных орбиталей составляются формулы молекул, отражающие их электронные конфигурации. Так, электронная конфигурация молекул O_2 и CO описывается следующим образом:

$$O_2 [KK (\delta^{cv}_s)^2 (\delta^*_s)^2 (\delta p^{cv}_x)^2 (\pi p^{cv}_y)^2 (\pi p^{cv}_z)^2 \pi p^*_y \pi p^*_z].$$

$$CO [KK (\delta^{cv}_s)^2 (\delta^*_s)^2 (\pi p^{cv}_y)^2 (\pi p^{cv}_z)^2 (\delta p^{cv}_x)^2].$$

Буквами KK показано, что четыре $1s$ -электрона (два связывающих и два разрыхляющих) практически не оказывают влияния на химическую связь.

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Какова природа химической связи? Дать характеристику длины, кратности, энергии связи, валентного угла.
2. Метод валентных связей (МВС): образование 2-х центровых (локализованных) связей, принцип максимального перекрытия АО.

3. Объяснить, как образуются ковалентная неполярная, полярная и донорно-акцепторная связи.
4. Что определяет электрический момент диполя?
5. Объяснить свойства ковалентной связи: насыщенность, направленность, поляризуемость.
6. Объяснить гибридизацию АО и связанную с этим геометрию молекул.
7. В чем состоят различия между δ - и π -связями?
8. Как образуются связывающие и разрыхляющие орбитали? Дать понятие о делокализации электронной плотности.
9. В чем суть линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО)?
10. Как электроны заполняют молекулярные орбитали? Показать с помощью энергетических диаграмм.
11. С позиции метода ВС показать строение молекул BF_3 , SO_3 и ионов NH_4^+ , H_3O^+ (используя ячейки).
12. Могут ли существовать ионы NH_5^+ и PH_4^+ ? Объяснить с позиции метода ВС.
13. Объяснить, почему молекула $BeCl_2$ имеет линейную форму, молекула H_2O – угловую, а молекула PH_3 – пирамидальную.
14. Как изменяется электрический момент диполя в ряду молекул H_2O , H_2S , H_2Se ?
15. Как изменяется полярность химической связи в ряду молекул NH_3 , PH_3 , AsH_3 ?
16. Дать объяснение уменьшению электрического момента диполя в ряду молекул: HCl , HBr , HI . Какая из приведенных молекул будет подвергаться большей поляризации? Дать объяснение.
17. Нарисовать энергетическую схему образования молекул O_2 и O_2^{+2} . С позиции ММО определить у какой из молекул прочнее химическая связь, больше магнитный момент, чему равен порядок связи.
18. Объяснить понятие "валентность" с позиции метода ВС.
19. Нарисовать графическую формулу азотной кислоты. Определить валентность, степень окисления азота в молекуле кислоты. Почему химическая связь между азотом и кислородом в кислоте делокализована?

Энергетика и направленность химических процессов

Важнейшие понятия. Тепловые эффекты химических реакций. Внутренняя энергия. Работа. Энтальпия (H). Стандартная энтальпия образования (ΔH_f^0 или ΔH_{298}^0). Закон Гесса. Следствие из закона Гесса. Самопроизвольные процессы. Энтропия (S) и неупорядоченность системы. Стандартная энтропия (ΔS_{298}^0). Энергия Гиббса и самопроизвольное протекание реакций.

Студен должен уметь: 1. Давать четкие определения понятиям: внутренняя энергия, работа, энтальпия, стандартная энтальпия, энтропия, энергия Гиббса; 2. Вычислять энтропию и энтальпию реакции, стандартную энтальпию образования, и стандартную энтропию, используя следствие их закона Гесса; 3. Предвидеть характер изменения энтропии ($\Delta S < 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta S = 0$) в реакции по её уравнению; 4. Вычислять изменение стандартной энергии Гиббса (ΔG_{298}^0); 5. Вычислять ΔG по известным значениям ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 .

Характерной особенностью химических реакций является то, что они обычно сопровождаются выделением или поглощением энергии. Первые реакции называются *экзотермическими*, вторые – *эндотермическими* реакциями.

Протекание реакций связано с разрывом одних связей и возникновением других, поэтому энергетический эффект химической реакции определяется разностью между энергией образующихся и претерпевших разрыв связей. Запас *внутренней энергии* какого-либо тела зависит от: природы этого тела, условий, в которых оно находится, его массы.

При любом процессе соблюдается закон сохранения энергии как проявление более общего закона природы – *закона сохранения материи*.

Если в химической реакции участвуют газообразные вещества, то реакция будет сопровождаться изменением объёма и давления системы. В связи с этим энергетическая характеристика определённого количества вещества будет включать в себя наряду с внутренней энергией U и работу против внешнего давления A ($p \cdot \Delta V$), т.е. для изобарно-изотермического процесса можно записать:

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V.$$

Поскольку ΔH зависит только от конечного и исходного состояния продуктов реакции, её энергетический эффект можно представить в виде суммы нескольких реакций и, следовательно, вычислить суммированием индивидуальных энергетических эффектов таких реакций (закон Гесса).

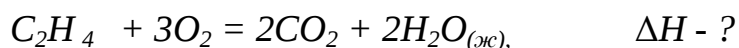
Эта аддитивность позволяет значительно упростить изучение энергетических эффектов реакций. При этом пользуются значениями энтальпий образования химических соединений из составных элементов, находящихся в условно выбранных стандартных состояниях.

Все подобные расчёты проводятся на основании закона Гесса:

энергетический эффект реакции равен разности между суммой энтальпий образования конечных продуктов и суммой энтальпий образования исходных веществ с учётом их стехиометрических коэффициентов.

Значения стандартной энтальпии образования некоторых химических соединений приведены в Приложениях в конце Практикума.

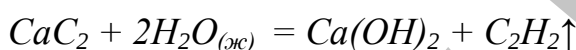
Пример 1. Определить энергетический эффект сгорания этилена



Исходя из следующих данных:

$\Delta H_f^0(CO_2) = + 393,9 \text{ кДж/моль}$	Исходя из следствия закона Гесса, записываем: $\Delta H_{(x.p.)} = \sum H_{\text{прод.р-ции}}^0 - \sum H_{\text{исх.прод}}^0$ Учитывая стехиометрические коэффициенты, рассчитываем $\Delta H_{(x.p.)}$ $\Delta H_{(x.p.)} = 2 \cdot 393,9 + 2 \cdot 284,9 - (-62,01) = 1419 \text{ кДж/моль}$ Ответ: 1419 кДж/моль.
$\Delta H_f^0(C_2H_4) = - 62,01 \text{ кДж/моль}$	
$\Delta H_f^0(H_2O_{(ж)}) = + 284,9 \text{ кДж/моль}$	
$\Delta H_{(x.p.)} - ?$	

Пример 2. Вычислите изменение энтальпии и тепловой эффект для реакции



Находим по таблицам справочника значение энтальпии (ΔH кДж/моль) в стандартных условиях (температура 25 °С или 298 К, давление 101,3 кПа или 1 атм) для всех участвующих в реакции веществ.

$\Delta H_f^0(Ca(OH)_2) = - 296,2 \text{ кДж/моль}$	Исходя из следствия закона Гесса, записываем: $\Delta H_{(x.p.)} = \sum H_{\text{прод.р-ции}}^0 - \sum H_{\text{исх.прод}}^0$ Распишем для нашей реакции: $\Delta H_{(x.p.)} = \Delta H_f^0(Ca(OH)_2) + \Delta H_f^0(C_2H_2) - \Delta H_f^0(CaC_2) - \Delta H_f^0(H_2O_{(ж)})$ Подставляем значения $\Delta H_{(x.p.)} = 296,2 + (- 226,75) - (- 62,7) - (- 285,84) =$ $= - 125,07 \text{ кДж/моль}$ Ответ: - 125,07 кДж/моль.
$\Delta H_f^0(C_2H_2) = - 226,75 \text{ кДж/моль}$	
$\Delta H_f^0(CaC_2) = - 62,7 \text{ кДж/моль}$	
$\Delta H_f^0(H_2O_{(ж)}) = - 285,84 \text{ кДж/моль}$	
$\Delta H_{(x.p.)} - ?$	

Химическое сродство

Самопроизвольная в термодинамическом смысле реакция осуществляется без внешнего воздействия, хотя для её завершения может понадобиться бесконечно большое время.

Термодинамика позволяет ответить на вопрос, произойдёт ли определённый процесс вообще. Этот критерий удаётся установить с помощью свободной энергии G для реакций, протекающих при постоянных давлении и температуре, которая в свою очередь, определяется через энтропию S .

Энтропия является мерой неупорядоченности системы. В принципе для макросистемы её можно вычислить по числу различных микроскопических способов построения той же самой наблюдаемой ситуации (состояния).

Энтропия S , так же как и внутренняя энергия U , энтальпия H , объём V и др. является свойством вещества, зависящим от количества его.

Энтропия (или неупорядоченность) возрастает при:

- ✓ превращении жидкости или твёрдого вещества в газ;
- ✓ растворении твёрдого вещества или жидкости в воде или в другом растворителе;
- ✓ повышении массы частиц системы, если прочие условия остаются неизменными;
- ✓ увеличения мягкости вещества и ослабления связей между атомами;
- ✓ усложнении химического состава вещества.

Энтропия является функцией состояния системы, т.е. её изменение зависит от конечного и начального состояния и не зависит от пути процесса:

$$\Delta S_{x.p.} = \sum S^{\circ}_{\text{кон.пр.}} - \sum S^{\circ}_{\text{исх.пр.}}$$

Так как энтропия возрастает с увеличением температуры, то мера беспорядка $\approx T\Delta S$. Энтропия выражается в Дж/моль·К. Таким образом, химическая система стремится не только к состоянию с минимальной энергией или *энтальпией*, но также к состоянию с максимальной неупорядоченностью или *энтропией*. На этом основании введена новая функция состояния – *изобарно-изотермический потенциал*, или энергия Гиббса:

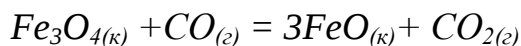
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Нетрудно доказать, что для реакций, протекающих при постоянном давлении и температуре, самопроизвольным является всякий процесс, в результате которого происходит уменьшение свободной энергии. Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому

$$\Delta G_{x.p.} = \sum G^{\circ}_{\text{кон.пр.}} - \sum G^{\circ}_{\text{исх.пр.}}$$

Самопроизвольно протекают процессы, если $\Delta G < 0$. Если $\Delta G > 0$, процесс самостоятельно проходить не может.

Пример 1. Определить изменение энтропии (ΔS) и изобарно-изотермического потенциала (ΔG) при стандартных условиях для реакции:



и решить вопрос о возможности её самопроизвольного протекания.

Решение: Находим из таблиц приложения значения энтропии ΔS° и энергии Гиббса ΔG° для всех веществ данной реакции:

Исходя из закона Гесса

$$\Delta S^{\circ} = 3S^{\circ}_{\text{FeO}} + S^{\circ}_{\text{CO}_2} - (S^{\circ}_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + S^{\circ}_{\text{CO}});$$

$$\Delta G^{\circ} = 3\Delta G^{\circ}_{\text{FeO}} + \Delta G^{\circ}_{\text{CO}_2} - (\Delta G^{\circ}_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + \Delta G^{\circ}_{\text{CO}}).$$

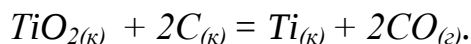
Подставляя соответствующие значения S^0 и ΔG^0 , находим ΔS и ΔG реакции.

$$\Delta S^0 = 3 \cdot 58,79 + 213,6 - 151,46 - 197,4 = 39,11 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta G = 3(-246) - 394,89 + 1010 + 137,4 = +14,51 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, $\Delta G > 0$. Следовательно, при стандартных условиях самопроизвольно реакция восстановления Fe_3O_4 окисью углерода CO невозможна.

Пример 2. Пользуясь справочными данными, определите, возможно ли получение титана при температуре 2500 К по схеме.



Решение задачи сводится к вычислению значения ΔG^0 по формуле:

$$\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S, \quad (1)$$

Для того, чтобы найти значения ΔH реакции найдем значения ΔH^0 для реагирующих веществ в таблице (см. Приложения) и подставим в формулу (2):

$$\Delta H(x.p.) = \sum H^0_{\text{прод.р-ции}} - \sum H^0_{\text{исх.прод}} \quad (2)$$

$$\Delta H = 2\Delta H^0_{CO} - \Delta H^0_{TiO_2} = -110,5 \cdot 2 - (-943,9) = 722,9 \text{ кДж/моль}.$$

Аналогично находим ΔS реакции:

$$\Delta S = S^0_{Ti} + 2S^0_{CO} - S^0_{TiO_2} - 2S^0_{CO} = 30,6 + 197,5 \cdot 2 - 50,3 - 5,7 \cdot 2 = 425,6 - 61,7 = 363,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

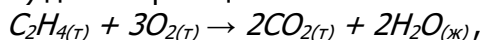
Теперь находим ΔG реакции по формуле (1).

$$\Delta G = 722,9 - 2500 \cdot 363,9 \cdot 10^{-3} = 722,9 - 909,8 = -186,9 \text{ кДж/моль}.$$

Вывод: Т.к. $\Delta G < 0$ при 2500 К восстановление диоксида титана углём до металла возможно.

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Сформулировать и объяснить понятия: внутренняя энергия, работа, теплота, энтальпия. Как эти понятия связаны друг с другом?
2. Почему при химических реакциях в одних случаях энергия выделяется, а в других – поглощается?
3. Сформулировать и объяснить закон Гесса и следствия, вытекающие из этого закона.
4. Сформулировать и объяснить понятия: энтропия, энергия Гиббса.
5. Можно ли предвидеть изменения энтропии по уравнению реакции и агрегатному состоянию исходных веществ и продуктов реакции?
6. Какие критерии можно использовать для объяснения самопроизвольно протекающих химических процессов?
7. Рассчитать энтальпию (ΔH) данной реакции:

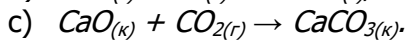
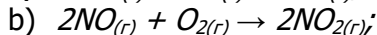
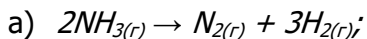


если $\Delta H_{298}^0 (H_2O_{(ж)}) = 284,9 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H_{298}^0 (CO_{2(г)}) = -393,9 \text{ кДж/моль}$;

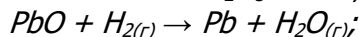
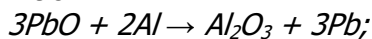
$\Delta H_{298}^0 (C_2H_{4(г)}) = 62,01 \text{ кДж/моль}$.

Ответ: 1419 кДж/моль

8. Не производя вычислений, установить знак ΔS_{298}^0 следующих процессов:



9. Рассчитать ΔG_{298}^0 реакций и определить, может ли быть восстановлен PbO до Pb алюминием, водородом при 298 К:



если $\Delta G_{298}^0 (PbO) = -189,1 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G_{298}^0 (Al_2O_3) = -1582,0 \text{ кДж/моль}$;

$\Delta G_{298}^0 (H_2O_{(г)}) = -228,6 \text{ кДж/моль}$.

Химическая кинетика. Химическое равновесие

Важнейшие понятия. Скорость химических реакций в гомогенных системах. Энергия активации. Закон действия масс. Скорость химических реакций в гетерогенных системах. Константа скорости. Факторы, влияющие на скорость реакции: концентрация, температура, катализаторы. Химическое равновесие, смещение химического равновесия. Факторы, влияющие на смещение химического равновесия. (принцип Ле Шателье): концентрация, температура, давление.

Студен должен уметь: 1. Объяснять понятия скорость реакции в гомо- и гетерогенных системах; 2. Рассчитывать константу скорости; 3. Писать математическое выражение скорости химической реакции; 4. Перечислять факторы, влияющие на скорость реакции; 5. Записывать выражение для константы химического равновесия для гомо- и гетерогенных реакций; 6. Вычислять константу равновесия, равновесные и исходные концентрации веществ в химических реакциях; 7. Использовать принцип Ле Шателье для определения условий смещения химического равновесия.

Скорость химических реакций в гомогенных системах.

Системой в химии называется часть пространства, заполненная веществом или смесью веществ и ограниченная от окружающей среды.

Отдельные части системы, имеющие на всем протяжении одинаковые физические свойства, однородный химический состав и обладающие поверхностью раздела, называются фазами.

Смеси газов, вода, растворы являются примерами гомогенных систем (число фаз – 1).

К гетерогенным системам относятся системы, состоящие из нескольких фаз, например:

вода – лед – водяной пар (число фаз – 3);
вода – кислород – водород (число фаз – 2).

Химические реакции протекают с различной скоростью. Эта скорость измеряется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Концентрацию чаще всего выражают числом молей в литре раствора (молярная концентрация), а время в секундах.

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

Для того, чтобы молекулы реагирующих веществ вступили в химическое взаимодействие, необходимо их столкновение. Следовательно, чем чаще будут сталкиваться молекулы реагирующих веществ, тем больше будет скорость реакции.

Число столкновений молекул в единицу времени зависит от скорости их движения и от количества их в единице объема, т.е. от температуры и концентрации веществ.

Следует отметить, что не каждое столкновение между молекулами приводит к образованию новых веществ. Химическое взаимодействие происходит только между "активными" молекулами, т.е. обладающими в момент столкновения большей энергией, чем средняя энергия молекул в системе.

Избыток над средней энергией молекул, необходимый для того, чтобы реакция началась, называется энергией активации.

Чем больше концентрация реагирующих веществ, тем больше и число "активных" молекул в единице объема и, следовательно, скорость реакции.

Закон действия масс. Бекетов Н.Н. впервые установил влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химического процесса и на его направление (1865 г.). Позднее (1867г) норвежские ученые Вааге и Гульдберг сформулировали это положение в более общей форме:

скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (закон действия масс).

Если в реакцию вступают два вещества A и B и взаимодействуют согласно уравнению



то математическое выражение закона действия масс для данной реакции будет:

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

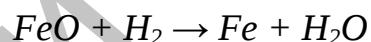
где v - скорость реакции, $[A]$ и $[B]$ - молярные концентрации веществ A и B , k – константа скорости реакции, m и n - коэффициенты в уравнении реакции (1).

Вероятность одновременного столкновения более чем трех частиц крайне мала. Поэтому сложные реакции, уравнения которых содержат большое число частиц, представляют собой совокупность последовательно или параллельно протекающих процессов, каждый из которых происходит, как правило, при столкновении двух частиц или в результате распада отдельной частицы. В подобных случаях закон действия масс применим только к каждой отдельной стадии реакции, но не к реакции в целом.

Константа скорости реакции k не зависит от концентрации реагирующих веществ, но зависит от их природы и от температуры. Ее численное значение равно скорости реакции при условии, если концентрации реагирующих веществ равны единице.

Скорость химических реакций в гетерогенных системах.

Закономерности, определяющие течение реакций в гомогенных системах, распространяются на гетерогенные системы не в полной мере. Например, в гетерогенной системе газ – твердое вещество, столкновение между молекулами газа и твердого вещества может происходить лишь на поверхности раздела фаз. Концентрация твердого вещества представляет собой постоянную величину и входит в константу скорости. Например, для восстановления оксида железа (II) водородом



Скорость данной реакции пропорциональна только концентрации водорода, т. е:

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

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

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

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

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

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

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

Влияние катализатора на скорость химической реакции. Вещества, изменяющие скорость химического процесса, называются *катализаторами*.

Катализаторами могут быть твердые, жидкие и газообразные вещества, состав и количество которых к концу реакции остаются без изменения.

Изменение скорости химической реакции в присутствии катализатора называется катализом.

По тому, находятся ли катализатор и реагирующие вещества в одной или в разных фазах. Различают катализ:

- ✓ *гомогенный*;
- ✓ *гетерогенный* (имеется граница раздела фаз);
- ✓ *микроретерогенный*¹ (катализатор находится в коллоидном состоянии).

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

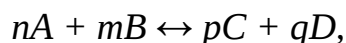
Химическое равновесие

Все химические реакции можно разделить на *обратимые* и *необратимые*.

Обратимыми называют реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях, необратимыми – реакции, протекающие практически до конца в одном направлении.

Число необратимых реакций ограничено: большинство реакций в той или иной мере обратимы.

В случае обратимого химического процесса



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

$$v_1 = k_1 [A]^n [B]^m. \quad (1)$$

¹ К этому роду катализа относятся биокаталитические процессы, в которых катализаторами являются ферменты.

Скорость обратной (справа налево) выразится уравнением:

$$v_2 = k_2 [C]^p [D]^q. \quad (2)$$

При установлении химического равновесия скорости прямой и обратной реакций будут равны. Приравняем уравнение (1) и (2):

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

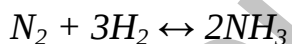
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^n [B]^m};$$

Заменив отношение $\frac{k_1}{k_2}$ постоянной величиной K , получаем:

$$K = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^n [B]^m}; \quad (3)$$

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

Так, например, для обратимого процесса



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

Выражение (3) является *уравнением химического равновесия*. Оно показывает, что

при обратимых реакциях равновесие устанавливается, когда отношение произведения концентраций образующихся веществ к произведению концентраций исходных веществ (величины всех концентраций возводятся в степени соответствующих стехиометрических коэффициентов) становится равным некоторой постоянной величине K .

Величина K называется *константой химического равновесия* и представляет характерную для каждой обратимой реакции величину.

Константа химического равновесия определяется природой реагирующих веществ, не зависит от их концентрации, но зависит от температуры.

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

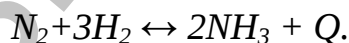
Используя уравнения константы равновесия (3) можно определить концентрации веществ в момент равновесия, если известны величина K и исходные концентрации, и наоборот.

Смещение химического равновесия. Состояние химического равновесия в основном зависит от трех величин: а) концентраций реагирующих веществ, б) температуры и в) давления, если в реакции участвуют газы. При изменении хотя бы одной из указанных величин химическое равновесие, которое является подвижным, нарушается, и концентрации всех участвующих в реакции веществ начинают изменяться. Изменение концентраций продолжается до тех пор, пока отношение произведения концентраций образующихся веществ к произведению концентраций вступающих в реакцию веществ не станет равно константе равновесия данной реакции при данной температуре, т. е. пока скорости прямой и обратной реакций не сравняются. Тогда снова устанавливается равновесие, но уже при иных, чем раньше, концентрациях веществ. Процесс изменения концентраций, вызванный нарушением равновесия, называется *смещением* или *сдвигом равновесия*. Если при этом увеличиваются концентрации веществ, обозначенных в правой части уравнения, то говорят, что равновесие смещается вправо; при увеличении концентрации веществ, обозначенных в левой части уравнения, говорят о смещении равновесия влево.

Направление, в котором смещается равновесие, определяется следующим правилом (*принцип Ле Шателье*):

если изменить одно из условий, при которых система находится в состоянии химического равновесия, например, концентрацию какого-либо из реагирующих веществ, или температуру, или давление, то равновесие смещается в направлении той реакции, которая противодействует произведенному изменению.

Для примера рассмотрим равновесную газовую систему:



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

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

Лабораторная работа 2

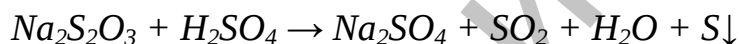
Химическая кинетика. Химическое равновесие

Не ставить на горячую электроплитку мокрые стаканы.

Оборудование и реактивы: 1. Большие пробирки ($\varnothing$ 22 мм); 2. Мерные цилиндры емкостью 25 см³ для воды и раствора $Na_2S_2O_3$; 3. Мерные пробирки (пальчики) на 10-15 см³ для H_2SO_4 ; 4. Стеклограф; 5. Два стакана емкостью 200 см³ для нагревания воды; 6. Электроплитка; 7. Раствор $Na_2S_2O_3$ (1н и 1:200); 8. Серная кислота (2н и 1:200); 9. Хлорид железа (III) $FeCl_3$ (0,001н и насыщ.); 10. Крист. хлорид калия KCl ; 11. Два сообщающихся сосуда, заполненные NO_2 .

1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

а) К 1 н. раствору тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ прилить 2 н. раствор серной кислоты H_2SO_4 . Наблюдать помутнение раствора, которое вызвано взаимодействием тиосульфата натрия и серной кислоты с выделением свободной серы



Время, которое проходит от начала реакции до заметного помутнения раствора, характеризует скорость реакции.

б) В три большие нумерованные пробирки налить разбавленный (1:200) раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$: в первую – 5 см³, во вторую – 10 см³, в третью – 15 см³. К содержимому первой пробирки добавить затем 10 см³ воды, а второй — 5 см³ воды. В три другие пробирки налить по 5 см³ разбавленной (1:200) серной кислоты. В каждую пробирку с раствором $Na_2S_2O_3$ прилить при помешивании по 5 см³ приготовленной H_2SO_4 и засечь время с момента добавления кислоты до помутнения раствора в каждой пробирке.

Результаты занести в таблицу:

№ пробирки	Объем раствора $Na_2S_2O_3$, см ³	Объем H_2O , см ³	Объем раствора H_2SO_4 , см ³	Общий объем раствора, см ³	Условная концентрация $Na_2S_2O_3$	Время протекания реакции до появления мути, с	Скорость реакции в условных единицах
1	5	10	5	20	1С		
2	10	5	5	20	2С		
3	15	—	5	20	3С		

Те же результаты изобразить графически, отложив на оси абсцисс условные концентрации $Na_2S_2O_3$, а на оси ординат – скорости реакции $V = 1/\tau$.

Сделать вывод о зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Согласуются ли ваши наблюдения с законом действия масс?

2. Смещение химического равновесия при изменении концентраций реагирующих веществ.

В небольшом стаканчике смешать по 10 см³ 0,001 н. растворов хлорида железа (III) $FeCl_3$ и роданида калия $KSCN$. Написать уравнение этой обратимой реакции и выражение константы равновесия для нее.

Полученный раствор разлить поровну в четыре пробирки. В первую пробирку добавить немного концентрированного раствора хлорида железа (III), во вторую – концентрированного раствора роданида калия, в третью – немного кристаллического хлорида калия, а четвертую пробирку оставить для сравнения. Сравнить цвет жидкостей в пробирках после реакции. По изменению интенсивности окраски судят об изменении концентрации роданида железа (III) $Fe(SCN)_3$, т.е. о смещении равновесия. Объяснить изменение цвета на основании закона действия масс. Сместится ли равновесие при разбавлении полученных растворов? Почему?

3. Влияние изменения температуры на смещение химического равновесия.

Для опыта использовать два сообщающихся сосуда (см. рис. 5), заполненные оксидом азота (IV) NO_2 .

Оксид азота (IV) полимеризуется, и в результате обратимой реакции устанавливается равновесие:



NO_2 – газ темно-бурого цвета, N_2O_4 – бледно-желтый, почти бесцветный газ. Поэтому по изменению окраски смеси этих газов можно судить об изменении концентрации ее компонентов, т. е. о смещении равновесия в сторону прямой или обратной реакции. Одну из колб прибора опустить в стакан с горячей водой, а другую в стакан с холодной. Наблюдать изменение цвета газовой смеси в колбах. В какую сторону сместилось равновесие в каждой из колб? Вынуть сосуды из стаканов. Как изменяется окраска газа через некоторое время в этом случае? Дать объяснение наблюдаемым явлениям, исходя из принципа Ле Шателье.

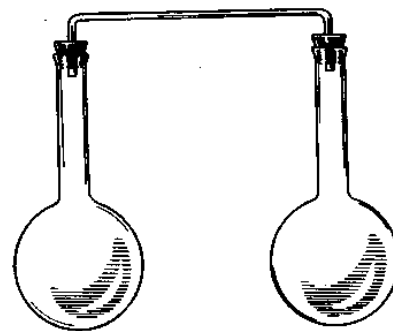


Рис. 5. Прибор для изучения смещения равновесия при изменении температуры

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Дать определение скорости гомогенной и гетерогенной реакции, записать её количественное выражение. Объяснить закон действия масс.
2. Написать математическое выражение скорости для следующих реакций:
 - a) $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$;
 - b) $C_{(тв)} + O_{2(г)} \rightarrow CO_{2(г)}$.
3. Каков физический смысл константы скорости, от каких факторов он зависит?
4. Как изменятся скорость данной реакции при:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$
 - a) увеличении концентрации H_2 в два раза;
 - b) одновременном увеличении концентрации H_2 и O_2 в три раза.
5. Написать математическое выражение константы химического равновесия для следующих реакций:
 - a) $H_{2(г)} + I_{2(г)} \rightarrow 2HI_{(г)}$;
 - b) $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$.
6. В какую сторону сместится равновесие в химических реакциях при:
 - a) понижении температуры, b) повышении давления?
$$2CO + O_2 \leftrightarrow 2CO_2, \Delta H^\circ = -568,5 \text{ кДж/моль};$$

$$2HBr \leftrightarrow H_2 + Br_2, \Delta H^\circ = +59,8 \text{ кДж/моль};$$

$$N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2, \Delta H^\circ = +54,9 \text{ кДж/моль}.$$
7. Равновесие реакции $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$ установилось при следующих концентрациях участвующих веществ: $[H_2] = 0,3 \text{ моль/дм}^3$, $[I_2] = 0,08 \text{ моль/дм}^3$, $[HI] = 0,35 \text{ моль/дм}^3$. Определить исходные концентрации иода и водорода.
(Ответ: $[H_2] = 0,475 \text{ моль/дм}^3$; $[I_2] = 0,255 \text{ моль/дм}^3$)

Растворы. Приготовление растворов

Важнейшие понятия. Раствор. механизм процесса растворения. Сольватация (гидратация) при растворении. термодинамика процесса растворения. растворимость твердых веществ в воде. коэффициент растворимости. классификация растворов. Растворимость газов. Зависимость растворимости газов от температуры и давления. Способы выражения концентрации: массовая доля ω_v , молярная концентрация C_v , молярная концентрация эквивалента $C_{\text{экв (в)}}$.

Студен должен уметь: 1. Объяснять механизм процесса растворения; 2. Объяснить образование сольватов и гидратов; 3. Объяснять термодинамику процесса растворения, используя принцип Ле Шателье, параметры энтальпии, энтропии, энергии Гиббса; 4. Объяснять зависимость растворимости твердых веществ от температуры, используя кривые растворимости; 5. Объяснять зависимость растворимости газов от температуры и давления; 6. Рассчитывать и готовить растворы различной концентрации; 7. Переходить от одних способов выражения концентрации к другим.

Раствором называют гомогенную систему, состоящую из двух или нескольких веществ (компонентов). Причем одно (или несколько) – растворенное вещество – равномерно распределено в виде молекул, атомов или ионов в другом – растворителе.

Растворителем обычно считают вещество, агрегатное состояние которого совпадает с таковым для раствора.

Если агрегатные состояния всех компонентов раствора одинаковые, то растворителем считают то вещество, которого больше. Исключение составляет вода, которая всегда считается растворителем.

Растворение веществ сопровождается выделением (положительный тепловой эффект) или поглощением теплоты (отрицательный тепловой эффект) и изменением объема. Эти и некоторые другие явления указывают на химическое взаимодействие растворяемого вещества и растворителя. Это было установлено Д.И. Менделеевым, предложившим гидратную теорию, согласно которой

при образовании растворов происходят не только физические, но и химические процессы.

При растворении частицы растворяемого вещества образуют с молекулами растворителя сравнительно нестойкие, часто имеющие переменный состав соединения, называемые *сольватами*. В том случае, когда растворителем является вода, они называются *гидратами*. Сольваты образуются тем легче и тем более они устойчивы, чем более полярны молекулы растворенного вещества и растворителя. Иногда молекулы воды бывают так прочно соединены с частицами растворенного вещества, что при выделении последнего из раствора в виде кристаллов вода входит в их состав. Кристаллы, содержащие в своем составе воду, называют *кристаллогидратами*, а находящуюся в них воду называют *кристаллизационной*.

При растворении веществ протекают следующие процессы:

- ✓ связь между частицами (молекулами, атомами, ионами) в растворяемом веществе и растворителе разрушается, что связано с поглощением теплоты;
- ✓ происходит образование сольватов, сопровождающееся выделением теплоты;
- ✓ идет распределение сольватированных частиц растворенного вещества в растворителе, что связано с поглощением теплоты.

Общий тепловой эффект растворения будет положительным или отрицательным в зависимости от того, преобладает ли тепловой эффект сольватации частиц или сумма тепловых эффектов диффузии и разрушения связи между частицами.

Зная теплоту растворения безводной соли и ее кристаллогидрата, можно вычислить теплоту гидратации (присоединения молекул воды).

Растворы бывают *насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные*.

Насыщенными называют такие растворы, в которых нерастворенное вещество (в осадке) находится в равновесии с растворенным.

Количественно растворимость твердых веществ выражают в виде коэффициента растворимости – массы вещества в граммах, насыщающего 100 г растворителя (или 1000 мл растворителя) при данной температуре (табл. 4, 5).

Раствор, концентрация которого меньше концентрации насыщенного при той же температуре раствора, называют ненасыщенным.

Раствор называют пересыщенным, если его концентрация больше, чем концентрация насыщенного при той же температуре раствора.

Раствор, содержащий много растворенного вещества, называют *концентрированным*, а содержащий мало вещества – *разбавленным*.

Растворимость твердых веществ в жидкостях всегда ограничена и изменяется в очень широких пределах.

С тепловым эффектом связано согласно принципу Ле Шателье увеличение или уменьшение растворимости с повышением температуры. Так как при растворении большинства твердых веществ теплота поглощается, растворимость их увеличивается с повышением температуры.

Зависимость растворимости твердых веществ от температуры изображают графически в виде так называемых кривых растворимости, причем *растворимость* обычно выражают в граммах растворенного вещества на 100 г растворителя. При этом по оси абсцисс наносят температуру, а по оси ординат – коэффициент растворимости.

Пользуясь кривыми растворимости, можно определить растворимость вещества при любой температуре, лежащей в пределах кривой. Это приходится делать при приготовлении насыщенных растворов, например, для очистки веществ *перекристаллизацией*. Различным изменением растворимости веществ с повышением температуры часто пользуются на практике для отделения солей друг от друга.

Растворимость жидкостей в жидкостях различная. Некоторые смешиваются друг с другом в любых соотношениях, другие практически нерастворимы друг в друге. Большинство же жидкостей имеет ограниченную взаимную растворимость. При повышении температуры растворимость жидкостей в одних случаях увеличивается, а в других уменьшается.

Растворимость газов в жидкостях очень различна. Большая часть газов лучше растворяется в менее полярных растворителях, чем в воде. Растворимость газов в воде уменьшается при нагревании и понижении давления. Для газов, растворимость которых невелика и которые не вступают в химическое взаимодействие с растворителем, существует следующая зависимость:

масса газа, растворяющаяся в данном объеме жидкости, прямо пропорциональна давлению, под которым находится газ (закон Генри).

Если над жидкостью находится смесь газов, то каждый газ растворяется пропорционально своему парциальному давлению.

Растворимость газов часто выражают через коэффициент абсорбции.

Коэффициент абсорбции – число объемов газа, приведенных к 0 °С и нормальному атмосферному давлению, растворяющихся в одном дм³ жидкости при парциальном давлении газа, равном $1,013 \cdot 10^5$ Па.

Способы выражения концентрации раствора.

Количественный состав растворов определяется концентрацией. Для выражения концентрации растворов, т.е. гомогенных дисперсных систем, существует много способов, основанных на постоянстве количества (в частности массы) раствора, растворителя, растворённого вещества или объёма раствора.

Существуют следующие способы выражения состава растворов:

Массовая доля (ω_B) растворённого вещества, представляет отношение массы растворённого вещества m_B к массе раствора:

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_{p-ра}}$$

Массовая доля (ω_B) показывает, какую часть массы раствора составляет масса растворённого вещества.

Массовая доля – величина безразмерная. Если значение ω_B умножить на 100, то получим массовую долю, выраженную в процентах.

Молярная концентрация (C_B) растворённого вещества определяется как отношение количества этого вещества (n) к объёму раствора:

$$C = \frac{n}{V_{p-ра}}$$

Единица измерения молярной концентрации – $\text{моль}/\text{дм}^3$ ($\text{моль}/\text{л}$), сокращённое обозначение M . Например: $C_{(\text{HCl})} = 0,1 \text{ моль}/\text{дм}^3$ или $C_{(\text{HCl})} = 0,1M$;

Молярная концентрация эквивалентов ($C_{\text{экв}(B)}$) представляет отношение количества эквивалентов вещества ($n_{\text{экв}(B)}$) к объёму раствора ($V_{\text{р-ра}}$):

$$C_{\text{экв}(B)} = \frac{n_{\text{экв}(B)}}{V_{\text{р-ра}}}$$

Единица измерения $\text{моль}/\text{дм}^3$, $\text{моль}/\text{л}$, сокращённое обозначение "н". Записывается следующим образом: 1н HCl ; 0,2н KOH и т.д.

Пример 1. Вычислить молярность и нормальность раствора, если в 1 дм^3 его содержалось 9,8 г серной кислоты.

Решение: Сколько молей составляет 9,8 г H_2SO_4 ?

$$C_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{9,8}{98} = 0,1M \quad (\text{децимолярный раствор}).$$

Сколько эквивалентов составляет 9,8 г H_2SO_4 ?

$$C_{\text{экв}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{9,8}{49} = 0,2\text{н} \quad (\text{двух-децинормальный раствор}).$$

Буквы (M) и (н) обозначают соответственно молярность и нормальность растворов.

Титр (T) выражается числом граммов растворённого вещества в 1 см^3 (миллилитре) раствора.

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

где m – масса растворённого вещества; V – объём раствора в см^3 .

Пример 2. Рассчитаем титр раствора H_2SO_4 , если 9,8 г H_2SO_4 содержалось в 1 дм^3 .

Решение: $1 \text{ дм}^3 = 1000 \text{ см}^3$

$$\dot{O}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m}{V} = \frac{9,8}{1000} = 0,0098 \text{ г}/\text{см}^3.$$

Рассмотрим более сложный пример решения задачи на способы выражения состава растворов.

Пример 3. На нейтрализацию 50 см^3 раствора кислоты израсходовано 25 см^3 $0,5\text{Н}$ раствора щёлочи. Определить молярную концентрацию эквивалента кислоты.

Решение. Так как вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных количествах, то растворы равной нормальности реагируют в равных объёмах. При разных нормальностях объёмы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальности, т.е.:

$$\frac{V_{\text{к-ты}}}{V_{\text{щел}}} = \frac{C_{\text{экв (щел)}}}{C_{\text{экв (к-ты)}}} \quad \text{или} \quad V_{\text{к-ты}} \cdot C_{\text{экв (к-ты)}} = V_{\text{щел}} \cdot C_{\text{экв (щел)}}; \text{отсюда}$$

$$50 \text{ см}^3 \cdot C_{\text{экв (к-ты)}} = 25 \text{ см}^3 \cdot 0,5 \text{ Н}, \quad \text{тогда} \quad C_{\text{экв (к-ты)}} = \frac{25 \cdot 0,5}{50} = 0,25 \text{ Н}.$$

Формулы для определения:

1. массовой доли ($\omega_{\text{в}}$) :

$$\omega_{\text{в}}\% = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{р}}} \cdot 100\%, \text{ или } \omega_{\text{в}}\% = \frac{m_{\text{в}}}{\rho \cdot V} \cdot 100\% \text{ отсюда } m_{\text{в}} = \frac{\rho V \omega_{\text{в}}}{100}; m_{\text{р}} = \rho \cdot V;$$

2. молярной концентрации (C) :

$$C = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V} \text{ моль/дм}^3 \text{ или } C = \frac{m}{M \cdot V} \text{ моль/м}^3$$

3. молярной концентрации эквивалента ($C_{\text{экв}}$):

$$C_{\text{экв}} = \frac{m \cdot 1000}{M_{\text{э}} \cdot V} \text{ моль/дм}^3 \text{ или } C_{\text{экв}} = \frac{m}{M_{\text{э}} \cdot V} \text{ моль/м}^3$$

где m – масса растворенного вещества, $m_{\text{р}}$ – масса раствора, ρ – плотность раствора, V – объем раствора, M – молярная масса растворенного вещества, $M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента растворенного вещества.

Формулы для перехода от одной концентрации к другой

$$C = \frac{10 \cdot \omega\% \cdot \rho}{M} \text{ моль/дм}^3; \quad C_{\text{экв}} = \frac{10 \cdot \omega\% \cdot \rho}{M_{\text{э}}}$$

где, $\omega\%$ – массовая доля в процентах, ρ – плотность раствора в г/см^3 или г/мл , M – молярная масса, $M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента.

Лабораторная работа 3

Приготовление растворов

С концентрированными кислотами и щелочами работать только под тягой!

Оборудование и реактивы : 1. Цилиндры на 100 мл – 5-6 шт.; 2. Весы с разновесами; 3. Шпатели; 4. Стаканы на 100-200 мл; 5. Мерные колбы с пробками на 100 мл – 6 шт.; 6. Ареометры; 7. Карбонат натрия кристаллический $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 8. H_2SO_4 (конц.).

1. Приготовить 60г 5% раствора Na_2CO_3 из кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и воды.

Для этого надо вычислить, какая масса кристаллогидрата необходима для приготовления 60г 5% раствора Na_2CO_3 в расчете на безводную соль, и рассчитать какой объем воды необходим для растворения взятой навески. Отвесить рассчитанную массу $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с точностью 0,01г. Всыпать в стакан на 100 см³, отмерить мерным цилиндром нужный объем воды (какова плотность воды?), влить воду в стакан и размешать. Вылить раствор в тонкий цилиндр и, с помощью ареометра определить плотность. По найденной плотности определить процентное содержание Na_2CO_3 в растворе. После этого рассчитать молярную концентрацию эквивалента ($C_{\text{эkv}}$) полученного раствора.

2. Приготовить 100 см³ (мл) 0,1н раствора H_2SO_4 из 96% кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$).

Определить ареометром плотность раствора кислоты, имеющейся в лаборатории. Вычислить навеску, необходимую для приготовления заданного раствора, а затем её объем. Налить в мерную колбу на 100 см³ около ½ рассчитанного объема воды и влить в нее тонкой струйкой отмеренную H_2SO_4 (конц.). Раствор перемешать, охладить до комнатной температуры, долить оставшуюся воду, закрыть пробкой и снова перемешать. Перелить полученный раствор в тонкий мерный цилиндр и замерьте плотность. Сравните вычисленную концентрацию с полученной.

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Что называется раствором и каков механизм процесса растворения?
2. Объяснить термодинамику процесса растворения.
3. Почему растворимость большинства твердых веществ увеличивается при возрастании температуры?
4. Как изменяется растворимость газов с изменением давления, температуры?
5. Дайте определения способов выражения содержания растворенного вещества в растворе.
6. Какой объем 57% (по массе) раствора с $\rho = 1,35 \text{ г/см}^3$ нужно взять для приготовления 3 дм³, молярная концентрация эквивалентов которого равна 0,2 моль/л (1л = 1дм³). (Ответ: 49,2 см³).

7. Сколько см^3 80% серной кислоты H_2SO_4 , $\rho = 1,72 \text{ г/см}^3$ нужно взять для приготовления 1 л 10% H_2SO_4 ? (Ответ: $77,2 \text{ см}^3$)
8. Сколько граммов кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления 2 дм^3 0,5М раствора? (Ответ: 286г)
9. Приготовить 40г 10% раствора сульфата натрия Na_2SO_4 из глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и воды. (Ответ: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 90,7г и H_2O – 30,93г)
10. Приготовить 500 см^3 0,1н раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. (Ответ: 14,7г)

Теория электролитической диссоциации (ТЭД)

Важнейшие понятия. Основные положения ТЭД. Электролиты. Степень диссоциации. Константа диссоциации. Ступенчатая диссоциация. Амфотерность. Ионные уравнения. Теория кислот и оснований (Бренстеда, Лоури и Усановича).

Студен должен уметь: 1. Объяснять основные положения ТЭД; 2. Показать какие вещества являются электролитами; 3. Объяснять, что является количественной характеристикой диссоциации (α – степень диссоциации) и от чего она зависит; 4. Объяснять разницу между сильными и слабыми электролитами; 5. Объяснять с чем связано введение понятия константа диссоциации K_d , и от каких факторов она зависит; 6. Объяснять ступенчатую диссоциацию многоосновных кислот и оснований; 7. Объяснять термин – амфотерность; 8. Записывать ионные уравнения; 9. Объяснять теорию кислот и оснований Бренстеда.

Теория электролитической диссоциации (ТЭД) обоснована в 1887 г. шведским ученым С. Аррениусом. Основные положения ТЭД:

Молекулы солей, кислот, оснований, имеющих ионную и ковалентную полярную связь при растворении в воде (полярном растворителе) распадаются (диссоциируют) на ионы.

Ионы – это атомы или группы атомов имеющие положительный (+) заряд (катионы) или отрицательный (-) заряд (анионы).



Диссоциация называется электролитической, потому что растворы, проводящие электрический ток являются электролитами, т.е. проводниками 2^{го} рода.

В растворе или расплаве электролитов ионы движутся хаотически, а при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита катионы (K^+) движутся к катоду (-), а анионы (A^-) к аноду (+).

В твердом виде электролиты ток не проводят.

Диссоциация – процесс обратимый, т.е. образовавшиеся ионы могут объединяться в молекулы (ассоциация или моляризация).

Количественной мерой диссоциации является *степень диссоциации* (α), показывающая отношение числа распавшихся (диссоциировавших) на ионы молекул ($N_{\text{дис}}$) к общему числу молекул в растворе ($N_{\text{общ}}$).

$$\alpha = \frac{N_{\text{дис}}}{N_{\text{общ}}} \cdot 100\% \quad (2)$$

Единицы измерения: доли единицы, проценты (%).

Степень диссоциации в растворе у сильных электролитов равна 1 или около единицы ($\approx 30\%$). К ним относятся большинство солей, щелочи, сильные кислоты (HNO_3 , H_2SO_4 , H_2SeO_4 , HClO_3 , HClO_4 , галогеноводородные кислоты). Электролиты, степень диссоциации (α) которых меньше 1 и уменьшается с ростом концентрации называют *слабыми*. К ним относятся слабые неорганические кислоты, органические кислоты, основания p - d - f - элементов.

Степень диссоциации зависит от многих факторов:

- ✓ концентрации раствора и температуры (при увеличении температуры и разбавлении раствора α увеличивается),
- ✓ природы электролита (т.е. от силы связи между катионом и анионом в молекулах электролита и растворителя,
- ✓ диэлектрической проницаемости растворителя,
- ✓ способности растворителя сольватировать ионы электролита...

Силу кислот и оснований характеризуют по степени их диссоциации.

Если процесс диссоциации представить в общем виде:



то скорости прямой (v_1) и обратной (v_2) реакций можно записать так:

$$v_1 = K_1[\text{KA}], \quad v_2 = K_2[\text{K}^+] \cdot [\text{A}^-],$$

где $[\text{KA}]$ – концентрация электролита, $[\text{K}^+]$ и $[\text{A}^-]$ концентрация катиона и аниона соответственно, выраженные в моль/дм^3 . Для обратимого процесса диссоциации скорости прямой и обратной реакций равны ($v_1 = v_2$), поэтому применяя закон действующих масс к обратимым системам, получим:

$$K_{\text{д}} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{K}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{KA}]},$$

Константа диссоциации ($K_{\text{д}}$) постоянна при определенной температуре и в отличие от α не зависит от концентрации, чем больше $K_{\text{д}}$, тем больше молекул продиссоциировано на ионы. Например, уксусная

кислота ($K_d = 1,76 \cdot 10^{-5}$) примерно в 10 раз слабее азотистой кислоты HNO_2 ($K_d = 5,1 \cdot 10^{-4}$).

К водным растворам слабых электролитов применима формула (закон разбавления Оствальда).

$$K_d = \alpha^2 \cdot C \text{ или } \alpha = \sqrt{K/C},$$

где C – общая концентрация электролита (моль/дм³), α – степень диссоциации (в долях единицы).

Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, каждая ступень диссоциации характеризуется своей константой диссоциации.

Трехосновная ортофосфорная кислота диссоциирует по трем ступеням:



Для первой ступени (1) константу диссоциации можно выразить следующим образом:

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,1 \cdot 10^{-3} (\alpha_1 = 27\%);$$

Для второй ступени (2):

$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8} (\alpha_2 = 0,15\%);$$

Для третьей ступени (3) соответственно:

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 5,0 \cdot 10^{-13} (\alpha_3 = 0,005\%).$$

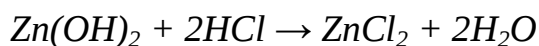
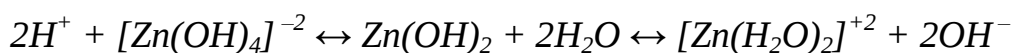
В связи с такой особенностью диссоциации H_3PO_4 она способна образовывать кислые соли, например: NaH_2PO_4 (дигидрофосфат натрия), K_2HPO_4 (гидрофосфат калия).

Ступенчатая диссоциация характерна и для оснований, содержащих несколько гидроксогрупп в молекуле:

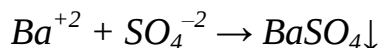
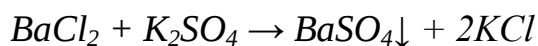


Ступенчатая диссоциация оснований обуславливает возможность образования основных солей: $Mg(OH)Cl$ (гидроксохлорид магния).

Известны электролиты (амфотерные), которые при диссоциации образуют ионы водорода и гидроксид ионы:



Высокая скорость многих химических реакций в растворах электролитов объясняется тем, что они протекают между ионами, поэтому для определения сущности таких реакций их записывают в ионно-молекулярном виде.



Такие уравнения называют ионными.

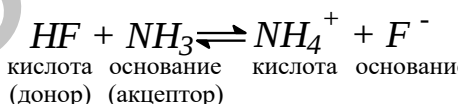
В ионных уравнениях в виде ионов записываются сильные электролиты, а в виде молекул – малорастворимые соединения, газы и слабые электролиты.

Анализ ионных уравнений позволяет подобрать качественные реакции (реактивы) на различные ионы. Например, с помощью катионов серебра Ag^+ можно обнаружить анионы галогенов (Cl^- , Br^- , I^-) и т.п.

ТЭД не применима к некоторым реакциям, в которых вещества не диссоциируют на ионы. Например: аммиак NH_3 реагируя с безводным HF образует соль:

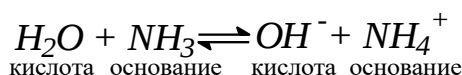


Аммиак, не имеющий гидроксильной группы, ведет себя как основание. В 1923 г. Бренстедом была предложена протонная теория кислот и оснований, применимая как к водным, так и к неводным средам. Согласно этой теории, кислота является донором, а основание – акцептором протонов (H^+).

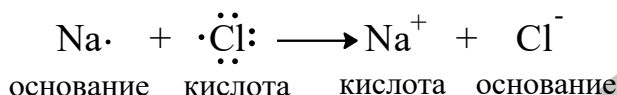
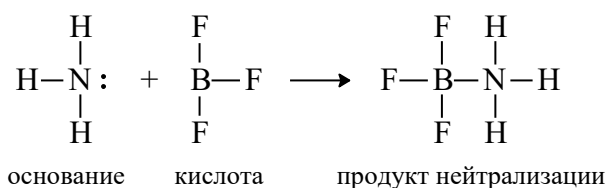


В этом случае кислота и основание взаимно связаны и называются сопряженными. В этом уравнении кислоте HF соответствует сопряженное основание F^- , а основанию NH_3 – сопряженная кислота NH_4^+ .

Одно и тоже вещество в одном случае может быть кислотой, а в другом – основанием. Например, вода по отношению к аммиаку является кислотой, а по отношению к фториду водорода – основанием.



В 1924 г. Дж. Льюис и Усанович выдвинули и обосновали электронную теорию кислот и оснований, согласно которой кислота является акцептором, а основание – донором электронов. Например:



Лабораторная работа 4

ТЭД, реакции в растворах электролитов

Оборудование и реактивы: 1. Пробирки; 2. Растворы индикаторов: лакмус, метиловый оранжевый, фенолфталеин; 3. Гидроксид натрия NaOH (2н); 4. Соляная кислота HCl (1н); 5. Серная кислота H_2SO_4 (1н); 6. Раствор хлорида бария BaCl_2 (1н); 7. Растворы солей: KCl (0,5н), KBr (0,5н), KI (0,5н); 8. Раствор нитрата серебра AgNO_3 (0,1н).

1. Окраска индикаторов.

а) Налить в три пробирки по 3 мл дистиллированной воды и прибавить по 2 капли раствора одного из индикаторов: лакмуса, метилового оранжевого и фенолфталеина. Отметить в таблице их цвет в нейтральной среде. В каждую пробирку прибавить раствор какой-нибудь кислоты. Наблюдать изменения окраски и записать их в соответствующие графы таблицы.

Среда	Цвет индикатора		
	Лакмус	Метилоранж	Фенолфталеин
Кислая			
Нейтральная			
Щелочная			

б) Прodelать то же самое, взяв вместо кислоты раствор какой-либо щелочи.

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Сформулировать положения ТЭД. Какие свойства растворов электролитов служат обоснованием ТЭД?
2. Что является количественной характеристикой диссоциации вещества?
3. От каких факторов зависит степень электролитической диссоциации?
4. Что показывает константа химического равновесия? От каких факторов она зависит и от каких не зависит? Каков ее физический смысл?

5. В чем разница между растворами электролитов и неэлектролитов?
6. Как можно объяснить наличие сильных и слабых электролитов?
7. Каков механизм диссоциации веществ?
8. Написать уравнения электролитической диссоциации следующих веществ и показать в каких случаях диссоциация идет ступенчато: CuSO_4 ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; H_2SO_4 .
9. Как можно объяснить, что раствор хлористого водорода в воде окрашивает лакмус в красный цвет, а раствор того же вещества в бензоле не окрашивает лакмус? Напишите подтверждающее уравнение реакции.
10. Написать уравнения последовательных стадий диссоциации сероводородной кислоты (H_2S) и выразите в общем виде их константы диссоциации.
11. Выразите молекулярными уравнениями реакций следующие ионные:
 - a) $\text{Ba}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow$;
 - b) $\text{Zn}^{+2} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 - c) $\text{Fe}^{+2} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$.
12. Что является индикатором на анионы: SO_4^{-2} ; Cl^- ; Br^- ; I^- .

Ионное произведение воды. Водородный показатель pH . Гидролиз

Важнейшие понятия. Ионное произведение воды. Константа диссоциации воды. Водородный показатель pH . Индикаторы. Гидролиз солей. Степень гидролиза.

Студен должен уметь: 1. Записывать константу диссоциации кислот и оснований; 2. По значениям K_d кислот и оснований сравнивать их силу; 3. Определять значения pH кислот и оснований с помощью универсальной индикаторной бумаги; 4. Определять pH среды (кислой, нейтральной и щелочной) по цвету различных индикаторов; 5. Вычислять концентрацию ионов H^+ и OH^- по значению pH и наоборот; 6. Записывать уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

Дистиллированная вода обладает незначительной электропроводностью, которая с повышением температуры возрастает. Наличие электрической проводимости можно объяснить тем, что молекулы воды частично распадаются на ионы, т.е. H_2O является слабым электролитом. Диссоциацию воды можно записать в простом виде¹:



Запишем уравнение константы диссоциации для этой реакции:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (1)$$

Это уравнение можно преобразовать следующим образом:

¹ Правильнее $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$. Ион H_3O^+ называется гидроксоний.

$$K_d \cdot [H_2O] = [H^+] [OH^-] \quad (2)$$

Молярная концентрация молекул H_2O равна: $1000:18 = 55,5 \text{ моль/дм}^3$, а константа диссоциации¹ $K_d = 1,86 \cdot 10^{-16}$. Подставим эти значения в уравнение (2):

$$1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = [H^+] [OH^-]; [H^+] [OH^-] = 10^{-14} \text{ моль/дм}^3 \quad (3)$$

Из полученных данных следует, что для воды произведение концентраций ионов водорода и гидроксид ионов есть величина постоянная (при $T = \text{const}$) и она называется *ионным произведением воды* (K_v). Так как диссоциация воды процесс эндотермический, то K_v сильно зависит от температуры.

Пользуясь уравнением (3) и зная концентрацию одного из ионов, можно рассчитать концентрацию второго иона:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \text{ моль/дм}^3; [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} \text{ моль/дм}^3$$

$[H^+] = 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$ – среда <i>нейтральная</i> ; $[H^+] = [OH^-]$; $[H^+] > 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$ – среда <i>кислая</i> ; $[H^+] > [OH^-]$; $[H^+] < 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$ – среда <i>щелочная</i> ; $[H^+] < [OH^-]$.

Так как $[H^+]$ меняется в очень широких пределах, реакцию среды удобнее выражать в логарифмической шкале, введя водородный показатель pH .

Водородным показателем называется десятичный логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком: $pH = -\lg [H^+]$

$pH = 7$ – среда <i>нейтральная</i> ; $pH < 7$ – среда <i>кислая</i> ; $pH > 7$ – среда <i>щелочная</i> .

По аналогии с pH введен показатель pOH , который численно равен $-\lg [OH^-]$:

$pOH = 7$ – среда <i>нейтральная</i> ; $pOH < 7$ – среда <i>щелочная</i> ; $pOH > 7$ – среда <i>кислая</i> .
--

Исходя из вышесказанного показатель $pK_v = pH + pOH$, или $pH = pK_v - pOH$.

Значение pH играет важную роль в жизнедеятельности организмов, так pH сыворотки крови должно быть равно $7,40 \pm 0,05$; слёз – $7,4 \pm 0,1$; слюны $6,35 - 6,85$; желудочного сока $0,9 - 1,1$. Отклонения pH от нормы приводит к расстройству деятельности организма. Существенное влияние на урожайность оказывает pH почвы, на экологию водоёмов – pH воды.

¹ Из таблиц.

Концентрация ионов водорода в растворах слабых кислот определяют по уравнению Оствальда:

$$[H^+] = \alpha \cdot C = \sqrt{K_d C}, \text{ где } C - \text{молярная концентрация.}$$

Аналогично определяют и концентрацию ионов гидроксидов $[OH^-]$:

$$[OH^-] = \alpha \cdot C = \sqrt{K_d C}.$$

Пример 1. Определить концентрацию ионов OH^- в 0,01 М растворе NH_4OH . Рассчитать pH этого раствора при 295 К.

Решение: NH_4OH – слабый электролит и диссоциирует обратимо:



В соответствии с уравнением Оствальда степень диссоциации (α) равна:

$$\alpha = \sqrt{K_d / C}$$

Подставив значение K_d из таблицы (см. Приложения) получим:

$$\alpha = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} / 0,01} = \sqrt{18 \cdot 10^{-4}} = 4,24 \cdot 10^{-2}.$$

Равновесная концентрация будет равна:

$$[OH^-] = \alpha \cdot C = 4,24 \cdot 10^{-2} \cdot 0,01 = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Водородный показатель равен:

$$pH = pK_b - pOH.$$

В растворе слабого электролита активность ионов практически равна их концентрации:

$$pOH = -\lg 4,24 \cdot 10^{-4} = 3,37, \text{ следовательно} \\ pH = 14 - 3,37 = 10,63.$$

Таблица 8. Изменение цвета индикаторов при действии кислот и щелочей

Индикатор	Цвет индикатора		
	Среда, pH		
	Кислая $pH < 7$	Нейтральная $pH = 7$	Щелочная $pH > 7$
Лакмус	Красный	Фиолетовый	Синий
Метилоранж	Розовый	Оранжевый	Желтый
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Малиновый

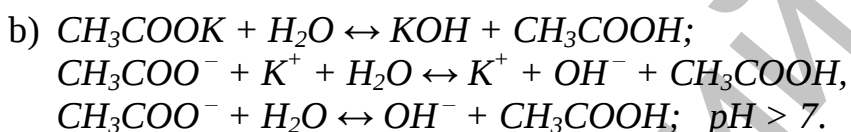
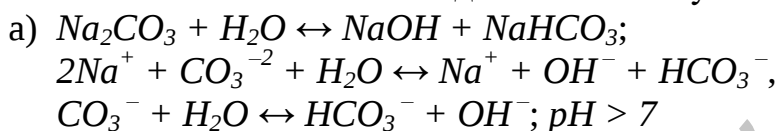
Гидролиз солей¹

Гидролиз – это реакция обменного разложения соли водой, в результате которой образуется слабый электролит.

Характер протекания реакций гидролиза зависит от природы аниона и катиона, образующих соль.

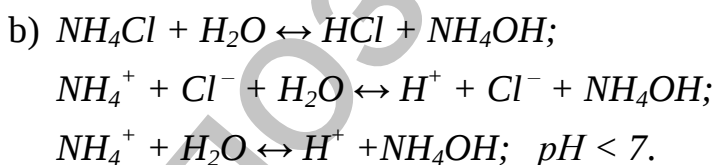
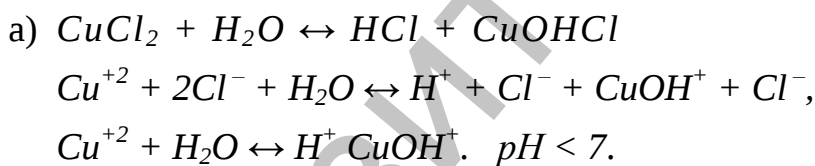
1. Соли образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты гидролизу не подвергаются;

2. Гидролиз соли, образованной катионом сильного основания и анионом слабой кислоты идет по аниону:



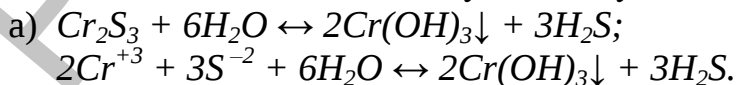
В результате гидролиза появляется некоторый избыток гидроксид-ионов и реакция среды становится слабо щелочной. Индикатор *фенолфталеин* становится малиновым.

3. Гидролиз соли, образованной катионом слабого основания и анионом сильной кислоты идет по катиону:



В растворе накапливаются протоны H^+ и реакция среды становится кислой ($\text{pH} < 7$). Индикатор *лакмус* окрашивается в красный цвет.

4. Гидролиз соли, образованной катионом слабого основания и анионом слабой кислоты идет по катиону и аниону, и до конца:



Реакция среды может быть как кислая, так и щелочная, в зависимости от константы диссоциации (K_d) основания и кислоты, образующихся в процессе гидролиза.

¹ Гидролиз солей во многом похож на процесс нейтрализации.

Согласно современным данным, гидролиз является сложным процессом. В результате гидролиза образуются *гидроксоаквакомплексы*. Поэтому, приведенные выше уравнения являются в общем случае условными.

Количественно процесс гидролиза (глубину протекания гидролиза) можно охарактеризовать *степенью гидролиза* (β).

$$\beta = \frac{c_{\text{гидр}}}{c} \cdot 100\%$$

где, $c_{\text{гидр}}$ – число гидролизированных молекул, c – общее число растворенных молекул.

Степень гидролиза невелика. Так в 0,1 М растворе CH_3COONa при 298 К она составляет 10^{-4} , т.е. гидролизирована лишь одна из 10 000 молекул.

Причина низкой степени гидролиза связана с тем, что вода является очень слабым электролитом. Поэтому равновесие реакции гидролиза сильно смещено в сторону исходных веществ.

Степень гидролиза увеличивается с возрастанием температуры, т.к. гидролиз – процесс эндотермический. Степень гидролиза так же возрастает с разбавлением раствора.

Лабораторная работа 5

Ионное произведение воды. pH . Гидролиз

Оборудование и реактивы: 1. Пробирки; 2. Универсальная индикаторная бумага; 3. Растворы солей (2н): AlCl_3 , FeCl_3 , CuSO_4 , NaNO_2 , Na_2CO_3 , CH_3COONa , NaCl .

1. Реакция среды растворов солей при гидролизе.

Из имеющихся в штативе реактивов подобрать растворы солей, образованных различными катионами и анионами. Нанести по капле каждого раствора на кусочек индикаторной бумаги. Отметить по шкале pH раствора. Составьте уравнения гидролиза в молекулярной и ионной форме.

2. Влияние температуры на степень гидролиза.

Смешать в пробирке по 15 капель растворов FeCl_3 и CH_3COONa . Заметны ли внешние признаки протекания химической реакции? Нагреть пробирку до кипения. Что наблюдаете? Написать уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Объясните, почему ионное произведение воды является постоянной величиной?
2. Объясните, с чем связано введение понятия "водородный показатель"?
3. Какой процесс называется гидролизом?
4. Какие из перечисленных солей подвергаются гидролизу: KCl , Na_2SO_3 , MgCl_2 , FeCl_3 , Li_2SO_4 . Написать уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде. Указать pH растворов.

5. Что показывает степень гидролиза (β), от каких факторов она зависит?
6. Можно ли в растворах солей, подвергающихся гидролизу, предотвратить реакции гидролиза? Если "Да", то как это сделать?
7. Как сместится равновесие гидролиза следующих солей а) $ZnSO_4$ и б) KNO_2 при добавлении к растворам HCl и KOH ?
8. Что получится при взаимодействии $AlCl_3$ с K_2S ? Написать уравнения реакций в ионном и молекулярном виде.
9. Найти концентрацию H^+ и OH^- , если pH раствора равна 3.
10. Концентрация ионов водорода в растворе равна $4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Определить pH раствора. (Ответ: 2,4).

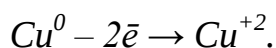
Окислительно-восстановительные процессы

Важнейшие понятия. Окислитель, восстановитель. Степень окисления. Три типа окислительно-восстановительных реакций. Расстановка коэффициентов. Гальванический элемент. Электродные потенциалы. Электрохимический ряд напряжений металлов. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы. Направленность окислительно-восстановительных процессов. Электролиз. Коррозия металлов.

Студен должен уметь: 1. Формулировать понятия: окислитель, восстановитель, процесс окисления, процесс восстановления; 2. Определять степень окисления элементов; 3. Расставлять коэффициенты методом энергетического баланса и ионно-электронным методом; 4. Пользоваться рядом напряжения металлов; 5. Использовать стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для предсказания направления окислительно-восстановительных реакций; 6. Объяснять электролиз растворов и расплавов солей с инертными электродами и электролиз растворов с металлическими электродами; 7. Объяснять виды коррозии и механизм протекания коррозии металлов; 8. Предлагать защиту от коррозии.

Вещество, атомы или ионы, которые отдают электроны, являются **восстановителем**, а сами при этом **окисляются**. Следовательно:

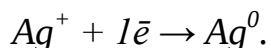
Окисление – это отдача электронов веществом, в результате чего происходит повышение степени окисления элемента.



В данном примере степень окисления меди повышается от 0 до +2. Следовательно, медь Cu^0 является восстановителем, а сама при этом окисляется до Cu^{+2} .

Вещество, атомы или ионы, которые присоединяют электроны являются **окислителем**, а сами при этом **восстанавливаются**. Следовательно:

Восстановление – это присоединение (взятие) электронов веществом, в результате чего происходит понижение степени окисления элемента.



В данном примере степень окисления серебра (Ag) понижается от +1 до 0. Следовательно, катион Ag^{+1} выступает в роли окислителя, а сам при этом восстанавливается до Ag^{0} .

В периодической системе элементов в периодах слева направо усиливаются окислительные свойства атомов элементов и уменьшается их восстановительная способность; в группах сверху вниз усиливается восстановительная способность и уменьшается окислительная. Элементы главных и побочных подгрупп, проявляющие в соединениях высшие степени окисления сходны по своим свойствам. Вещества же, атомы элементов которых имеют низшие степени окисления, более резко отличаются по свойствам. С увеличением степени окисления атомов элементов усиливаются окислительные и кислотные свойства.

Восстановителями могут быть: металлы (наиболее активными являются металлы I и II групп главных подгрупп), водород, углерод, CO , H_2S , SO_2 , H_2SO_3 и её соли, бескислородные кислоты: HI , HBr , HCl , H_2S , сульфиды. Соли, атомы металла которых имеют низшие степени окисления: $SnCl_2$, $FeSO_4$, $MnSO_4$, $CrSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$. Соединения азота: NH_3 , N_2H_4 (гидразин), NO . Органические соединения: спирты, альдегиды, углеводы (глюкоза), муравьиная и щавелевая кислоты. Катод при электролизе.

Окислителями могут быть: Наиболее сильными окислителями являются F_2 , O_2 , O_3 , атомы элементов VI и VII групп. Концентрированные H_2SO_4 , HNO_3 , H_2SeO_4 , $HClO$, $HClO_3$, царская водка¹, смесь азотной и фтороводородной кислот. Соли: $KMnO_4$, K_2MnO_4 , K_2CrO_4 , $FeCl_3$ и др. Ионы металлов: Au^{+3} , Ag^{+} и др. Атомы элементов в высшей степени окисления.

Для характеристики состояния элементов в соединениях введено понятие *степень окисления* (С.О.).

Под степенью окисления понимается заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что соединение состоит из ионов (полный переход пары $\bar{e}$ от одного элемента к другому)

Степени окисления определяют, используя следующие правила:

1. Степень окисления в простом веществе равна нулю: H_2^0 , O_2^0 , Na^0 .
2. Степень окисления элемента в веществе определяется исходя из известных степеней окисления атомов элементов, которые имеют постоянные степени окисления. Это элементы главных подгрупп I, II, III

¹ Смесь азотной и соляной кислот в соотношении 1:3.

групп, которые имеют положительные степени окисления (+1, +2, +3), фтор F^{-1} , кислород O^{-2} (за исключением пероксидов, где степень окисления кислорода -1 , надпероксидов $(-1/2)$, озонидов $(-1/3)$ и OF_2 – степень окисления кислорода $+2$). Для водорода степень окисления равна $+1$, за исключением солеобразных гидридов: NaH , где степень окисления водорода -1 .

3. Алгебраическая сумма степеней окисления элементов в молекуле равна нулю, а в сложном ионе – заряду иона. Например: в серной кислоте (H_2SO_4) степень окисления атома кислорода равна -2 , а четырех атомов -8 . Степень окисления атома водорода равна $+1$, а двух атомов $+2$. в целом молекула имеет нулевой заряд, следовательно степень окисления серы равна $+6$.

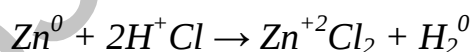
4. Большинство элементов может иметь несколько степеней окисления. Например: азот в азотной кислоте имеет степень окисления $+5$, в диоксиде азота (NO_2) $+4$, а в азотистой кислоте $+3$.

Окислительно-восстановительными называются реакции, в результате которых меняется степень окисления одного или нескольких элементов, входящих в состав реагирующих веществ.

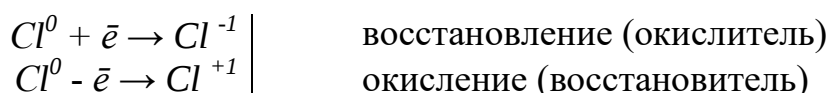
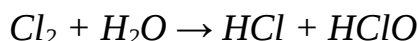
Окислительно-восстановительные реакции протекают в сторону образования менее активных окислителей и восстановителей из более активных.

Окислительно-восстановительные реакции делят на три типа (группы):

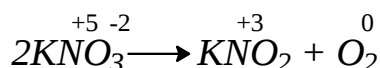
1. Реакции межатомного или межмолекулярного окисления-восстановления. Реакции идут с изменением степени окисления в молекулах разных веществ:



2. Реакции самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования). В этих реакциях одни и те же атомы, молекулы или ионы играют роль и окислителя и восстановителя:



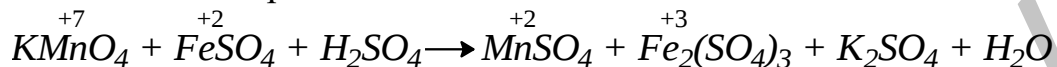
3. Реакции внутримолекулярного окисления и восстановления. Реакции, в которых в одной молекуле изменяется степень окисления разных атомов:



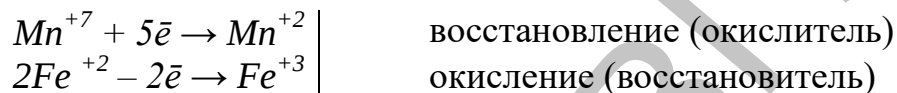
Расстановка коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях¹.

1. Метод электронного баланса.

а) Определить какие атомы элементов изменили степень окисления в данной реакции.



б) Записать схему перехода электронов ($\bar{e}$), отдаваемых восстановителем (FeSO_4) и принимаемых окислителем (KMnO_4).



Поскольку в правой части уравнения железо находится в молекуле, содержащей два атома, то эту "двойку" следует учесть сразу.

с) полученные по электронной схеме коэффициенты подставить к соответствующим членам уравнения реакции. далее последовательно находим коэффициенты для калия, сульфат-ионов и воды.



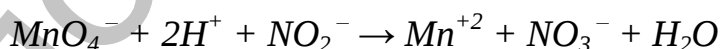
При нахождении коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций можно исходить не из степеней окисления, которые имеют условный характер, а из реальных зарядов тех ионов, которые существуют в растворе. Этот способ называется *ионно-электронный* или *метод полуреакций*.

2. Ионно–электронный метод (*метод полуреакций*).

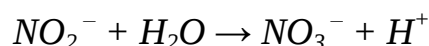
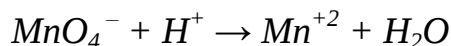
а) предположим, что окислительно-восстановительный процесс описывает следующее уравнение реакции:



б) запишем это уравнение в краткой ионной форме:



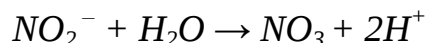
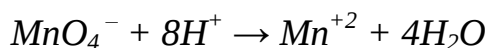
Из уравнения следует, что анион MnO_4^- превращается в катион Mn^{+2} , а анион NO_2^- в NO_3^- . Записываем схемы двух полуреакций:



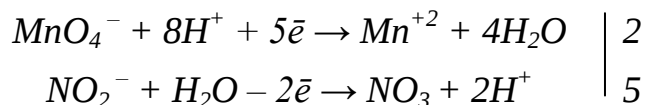
В кислой среде избыток кислорода окислителя связывается катионами H^+ , а во второй полуреакции недостаток кислорода восполняется за счет молекул воды с образованием катионов H^+ .

¹ Расстановку коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях можно осуществлять двумя способами: методом электронного баланса и методом полуреакций (ионно-электронный).

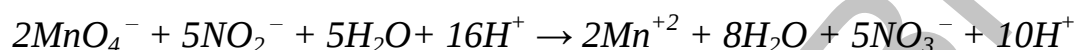
с) уравниваем число элементов в правой и левой частях уравнения:



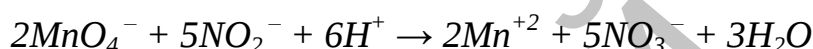
д) далее уравнивается число отданных и полученных электронов:



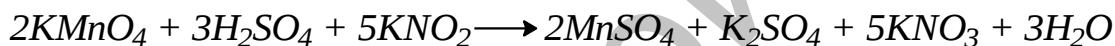
е) сложим левые и правые части уравнений соответственно с учетом коэффициентов.



ф) сократим подобные в левой и правой частях уравнения. Записываем сокращенное ионное уравнение:



г) полученные коэффициенты переносим в молекулярное уравнение.

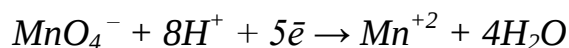


Ионно-электронные схемы имеют преимущество перед электронными, т.к. показывают роль катионов H^+ , гидроксид-анионов OH^- и воды в окислительно-восстановительных реакциях. Однако они применяются только для уравнивания коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях протекающих в растворах.

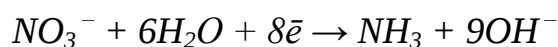
Следует иметь ввиду, что в водных растворах связывание избыточного и добавление недостающего кислорода в кислой, нейтральной и щелочной среде происходит по-разному.

1. Если исходные атомы или ионы содержат больше кислорода, то:

а) в кислой среде кислород связывается ионами водорода H^+ с образованием молекул воды:

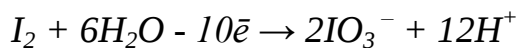


б) в щелочной и нейтральной среде избыток кислорода связывается молекулами воды с образованием гидроксид-ионов OH^- :

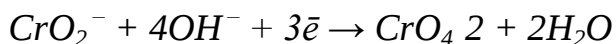


2. Если исходные атомы или ионы содержат меньше кислорода, то:

а) в кислой и нейтральной средах добавление кислорода происходит за счет молекул воды с образованием ионов водорода H^+ .



б) в щелочной среде добавление кислорода происходит за счет гидроксид-ионов OH^- с образованием молекул воды.



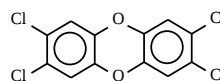
Окислительно-восстановительные реакции широко распространены в природе и являются основой жизнедеятельности живых организмов, поскольку с ними связан обмен веществ (процессы дыхания, брожения, гниения, хемо- и фотосинтез¹ у автотрофов и т.д.). Процессы горения топлива, протекающие в топках котлов тепловых электростанций, в двигателях внутреннего сгорания и реактивных двигателях ракет и самолетов так же относятся к окислительно-восстановительным процессам. Очень эффективно окислительно-восстановительные реакции используются при электролизе. Этим способом получают многие металлы (щелочные, щелочноземельные, алюминий) и неметаллы (водород, хлор, кислород). Особенно большие объемы H_2 и Cl_2 получают при производстве соляной кислоты (HCl). Все эти примеры показывают важность окислительно-восстановительных реакций в современной технике.

Однако, окислительно-восстановительные процессы, протекающие в природе и используемые в технике, нередко наносят огромный ущерб экологической обстановке на планете. Примерами таких процессов служат лесные пожары, окисление азота при сжигании топлива, образование чрезвычайно токсичных *диоксинов*². При окислении некоторых органических веществ, хлором в целлюлозно-бумажной промышленности, в металлургической промышленности, в мусоросжигательных печах, при курении образуется огромное количество опасных веществ, которые необходимо улавливать и обезвреживать.

Если окислительно-восстановительную реакцию осуществить так, чтобы процессы окисления и восстановления пространственно разделить, и создать возможность перехода электронов от восстановителя к окислителю по проводнику (внешней цепи), то во внешней цепи возникнет направленное движение электронов – *электрический ток*. При этом энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую энергию. Устройства, в которых происходит такое превращение, называются химическим источником электрической энергии, или *гальваническим элементом*.

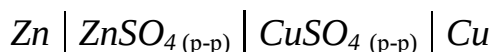
Гальванический элемент состоит из двух электродов, погруженных в раствор их соли. Например, цинковый электрод погружен в раствор соли

¹ В общем виде химизм фотосинтеза можно записать: $nCO_2 + mH_2O \xrightarrow{h\nu} C_n(H_2O)_m + nO_2$



² Например: 2,3,7,8-тетрахлородibenзо-пара-диоксин

$ZnSO_4$, а медный в раствор $CuSO_4$ (см. рис. 6). Электрод, на котором в ходе реакции происходит окисление называется *анодом* (это цинковый электрод); электрод, на котором осуществляется восстановление – называется *катодом* (это медный электрод). Сосуды, в которые погружены электроды, соединены электролитическим мостиком, заполненным концентрированным раствором электролита (например: $NaCl$, NH_4NO_3 или KNO_3), который служит ионным проводником между двумя сосудами. Между сосудами может находиться мембрана. Схема гальванического элемента записывается следующим образом:



Пунктирная линия – это мембрана между сосудами.

При погружении металлов в раствор его солей протекают сложные процессы. В узлах кристаллической решетки металла расположены ион-атомы, находящиеся в равновесии с электронами: $M^+ \cdot \bar{e} \leftrightarrow M^+ + \bar{e}$. Между металлом, опущенным в раствор, и раствором начинается сложное взаимодействие. Особо важной является реакция поверхностных ион-атомов металла, находящихся в узлах решетки, с полярными молекулами воды. В результате происходит окисление металла, и его гидратированные ионы переходят в раствор $M + mH_2O \rightarrow M(H_2O)_m^{n+} + n\bar{e}$, оставляя в металле электроны и металл заряжается отрицательно (Zn), а раствор – положительно. Положительно заряженные ионы из раствора притягиваются к отрицательно заряженной (–) поверхности металла. На границе металл-раствор возникает двойной электрический слой (см. рис. 7).

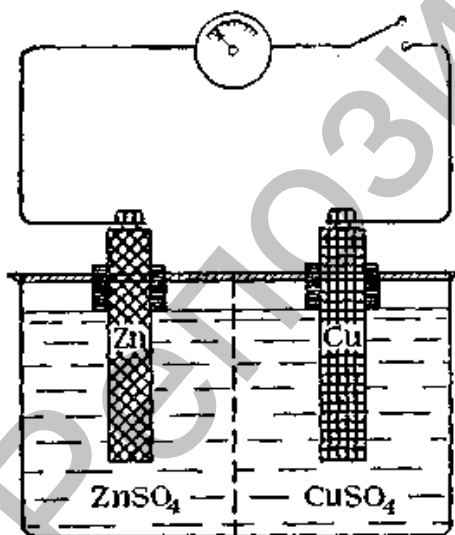


Рис. 6. Схема медно-цинкового гальванического элемента

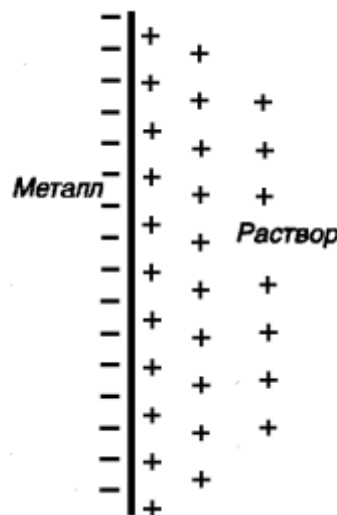


Рис. 7. Двойной электрический слой на границе раздела металл-раствор

Медный электрод, наоборот, заряжается положительно, т.к. часть катионов Cu^{+2} осаждается на медную пластинку. На ней образуется некоторый избыток заряженных ионов (+). Между медной пластинкой и раствором так же возникает двойной электрический слой. Таким образом:

на границе металл-раствор возникает двойной электрический слой.

Между металлом и раствором возникает разность потенциалов, которая называется *электродным потенциалом*, или *потенциалом электрода*. Абсолютное значение электродных потенциалов определить невозможно, поэтому для характеристики электродных процессов пользуются относительными значениями электродных потенциалов. Для этого находят разность потенциалов измеряемого электрода и электрода, потенциал которого условно принимают равным нулю.

Когда электроды в гальваническом элементе соединяют металлическим проводником возникает электрический ток. Максимальное напряжение гальванического элемента, отвечающее обратимому протеканию происходящей в нем реакции, называется *электродвижущей силой* $E_{\text{Э}}$ (ЭДС).

ЭДС гальванического элемента $E_{\text{Э}}$ равна алгебраической сумме электродных потенциалов (φ) реакции окисления и реакции восстановления: $E_{\text{Э}} = \varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0$

где $E_{\text{Э}}$ – ЭДС гальванического элемента, $\varphi_{\text{к}}^0$ – стандартный электродный потенциал катода, $\varphi_{\text{а}}^0$ – стандартный электродный потенциал анода.

Выше отмечалось, электродный потенциал непосредственно измерить невозможно, поэтому измеряют относительный потенциал, называемый *стандартным потенциалом* (φ^0) металла.

Это разность потенциалов между металлом, опущенным в раствор его соли с концентрацией 1 моль/дм³ и нормальным водородным электродом при давлении 101,3 кПа и температуре 298 К (+25 °С).

Для медно-цинкового элемента ЭДС при стандартных условиях (E^0), равна 1,1 В:

$$E_{\text{Cu-Zn}}^0 = \varphi_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^0 = 0.34 - (-0.76) = 1.1 \text{ В}$$

Зависимость электродного потенциала от концентрации веществ (если концентрация веществ не равна 1 моль/дм³), участвующих в электродных процессах и от температуры выражается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{окис}}}{C_{\text{восст}}}, \text{ или } \varphi = \varphi^0 + \frac{0.05915}{n} \lg \frac{C_{\text{окис}}}{C_{\text{восст}}}$$

где φ – искомый электродный потенциал системы, φ^0 – стандартный электродный потенциал, n – число передаваемых в электродном процессе электронов, F – постоянная Фарадея, $T = 298 \text{ К}$, $R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Для количественной характеристики окислительно-восстановительной активности веществ, находящихся в растворах или соприкасающихся с ними, пользуются величинами *стандартных электродных* или *стандартных окислительно-восстановительных потенциалов систем* (см.

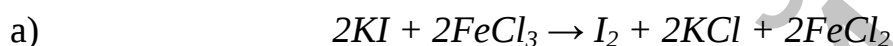
Приложения). Пользуясь таблицей стандартных окислительно-восстановительных потенциалов можно предположить возможность осуществления и направленность окислительно-восстановительных реакций. Окислительно-восстановительный процесс может протекать в направлении образования продуктов реакции если разность потенциалов имеет положительное значение (+), а, следовательно, ЭДС системы является положительной величиной (+).

Пример 1. Определить можно ли использовать для окисления анионов а) I^- и б) Br^- в качестве окислителя катион Fe^{+3} ?

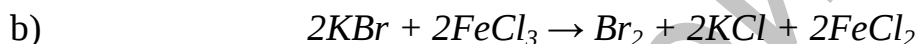
Решение. В таблице находим стандартные окислительно-восстановительные потенциалы пар:

$$\varphi^0_{2I^-/I_2} = 0.53B; \quad \varphi^0_{2Br^-/Br_2} = 1.08B; \quad \varphi^0_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = 0.77B.$$

Определяем ЭДС реакций и их направление:



ЭДС = $\varphi^0_{\text{окисл}} - \varphi^0_{\text{восст}} = 0,77 - (+0,35) = 0,24 B$, следовательно реакция возможна в прямом направлении. Катион Fe^{+3} окисляет анион I^- .



ЭДС = $\varphi^0_{\text{окисл}} - \varphi^0_{\text{восст}} = 0,77 - (+1,08) = -0,31 B$. В данном случае реакция в прямом направлении не пойдет, а пойдет в обратном, т.е. Br_2 будет окислять ионы Fe^{+2} в Fe^{+3} .

Если все металлы расположить в порядке увеличения значений φ^0 , образуется *электрохимический ряд напряжений металлов*. Этот ряд используется для определения последовательности восстановления ионов металлов в процессе электролиза и определение возможности протекания окислительно-восстановительных реакций замещения в водной среде.

К гальваническим элементам (ГЭ) относятся:

1. Элемент Вестона – это гальванический элемент, электродвижущая сила которого отличается малым температурным коэффициентом и большой стабильностью во времени, что позволяет использовать его как источник эталонного напряжения при измерении ЭДС гальванических элементов.

2. Аккумуляторы, предназначены для многократного использования и состоят из нескольких ГЭ, соединенных последовательно или параллельно. Наиболее распространенными являются аккумуляторы:

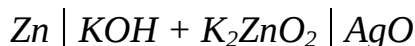
свинцовые $Pb \mid H_2SO_4 \mid PbO_2 \mid Pb$

железо-никелевые $Fe \mid KOH \mid NiOOH \mid Ni$

кадмий-никелевые $Cd \mid KOH \mid NiOOH \mid Ni$

Для таких аккумуляторов удельная энергия равна $30-40 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$. Число циклов заряд-разряд в течение срока службы – 10^3 , коэффициент полезного действия $0,4-0,7$.

В настоящее время разработаны и применяются *серебряно-цинковые аккумуляторы*:

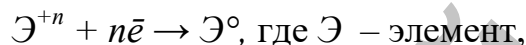


Эти аккумуляторы (каждая "банка") дают напряжение до $1,85 \text{ В}$.

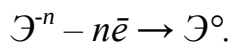
Электролиз

Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, протекающий под действием электрического тока на электродах, помещенных в раствор или расплав электролита.

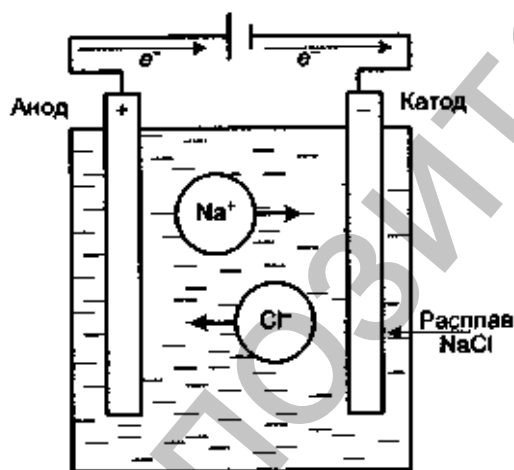
При электролизе на катоде происходит *восстановление*:



а на аноде – *окисление*:



Характер идущих при электролизе процессов зависит от состава электролита, материала электродов, режима электролиза и др. Различают электролиз расплавов и растворов электролитов.



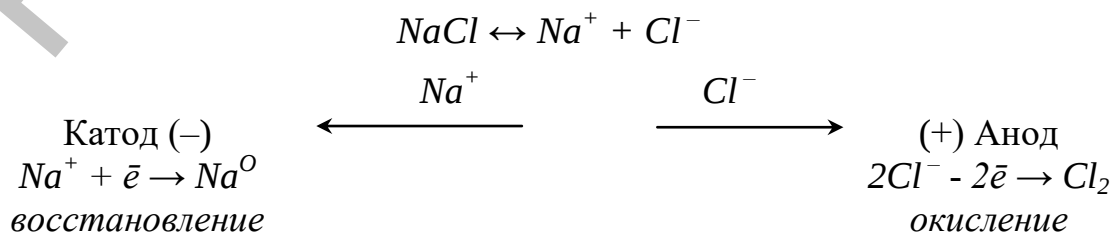
Электролиз расплава электролита

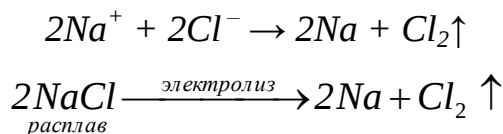
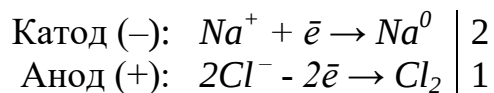
Катод — восстановитель;

Анод — окислитель (графит, уголь, металлы: *Pt, Au* – инертный электрод; *Cu, Ag, Zn, Cd, Ni, Cr* – растворимый электрод)

Рис. 8 Схема установки для электролиза NaCl

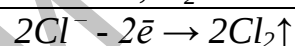
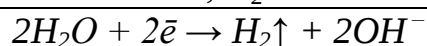
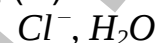
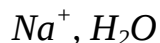
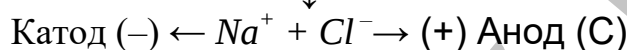
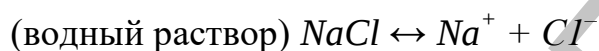
Процесс электролиза расплава *NaCl* (см. рис. 8) идет по следующей схеме:





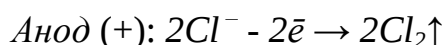
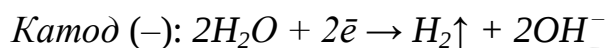
Схемы электролиза водных растворов некоторых солей

1. Электролиз раствора NaCl (инертные электроды).

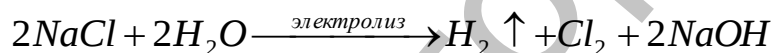


восстановление

окисление

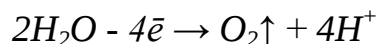
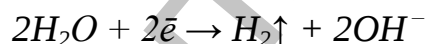
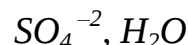
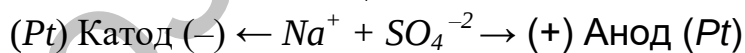
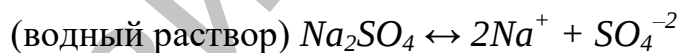


Суммарная реакция: $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$, или



в растворе остаются ионы Na^+ и OH^- .

2. Электролиз раствора Na_2SO_4 (инертные электроды).

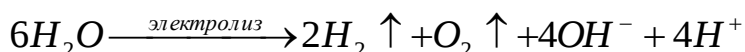
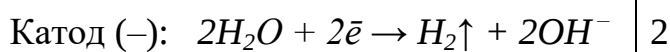
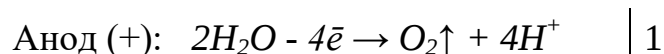


восстановление

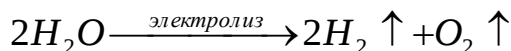
окисление

В прикатодном пространстве собираются ионы Na^+ и OH^- , т.е. образуется щелочь, а около анода среда становится кислой за счет образования серной кислоты.

Суммарное уравнение:



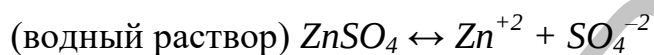
Если катодное и анодное пространство не разделены перегородкой, то ионы H^+ и OH^- образуют воду и тогда уравнение имеет вид:



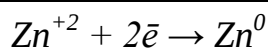
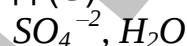
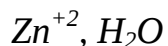
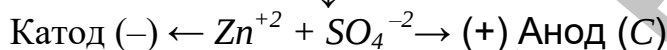
Таким образом,

электролиз водного раствора сульфата натрия сводится к электролизу воды, при этом растворенная соль остается неизменной.

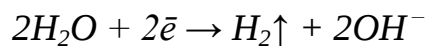
3. Электролиз раствора $ZnSO_4$ (инертные электроды)



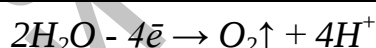
↓



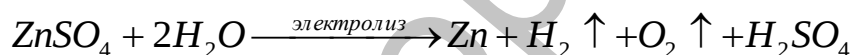
восстановление



восстановление



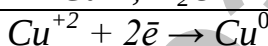
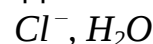
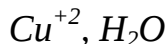
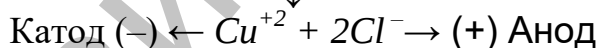
окисление



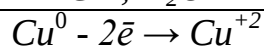
4. Электролиз раствора $CuCl_2$ (растворимый медный анод).



↓

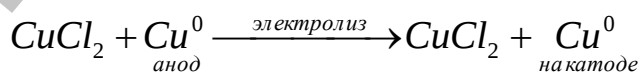
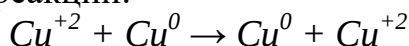


восстановление



окисление

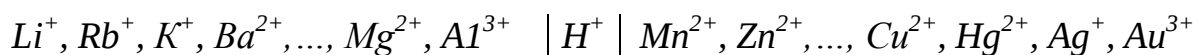
Суммарное уравнение реакции:



Таким образом,

электролиз водного раствора $CuCl_2$ сводится к растворению анода и осаждению меди на катоде.

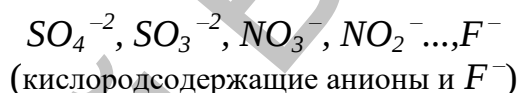
Окислительные свойства катионов



Окислительные свойства усиливаются

Происходит восстановление воды $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$ $(2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2)$ Катионы металлов остаются в растворе	Происходит восстановление катионов металла $Me^{+n} + n\bar{e} \rightarrow Me^0$ $Cu^{+2} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$
--	---

Восстановительные свойства анионов (на инертном аноде)



Восстановительные свойства ослабевают

Происходит окисление анионов $S^{-2} - 2\bar{e} \rightarrow S^0$ $2Br^- - 2\bar{e} \rightarrow Br_2^0$ $2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2^0$	Происходит окисление воды $2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow 4H^+ + O_2$ $4OH^- - 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O + O_2$ В растворе остаются анионы кислотных остатков
---	--

Законы Фарадея

Количества веществ, выделяющихся на электродах, подчиняются законам Фарадея.

1. При электролизе электролита количества веществ, выделяющихся на электродах, прямо пропорциональны количеству электричества, протекающему через электролизер.

2. При электролизе различных электролитов одинаковые количества электричества выделяют на электродах количества веществ, прямо пропорциональные их химическим эквивалентам.

Масса металла m (в граммах), осаждающаяся на катоде, согласно законам Фарадея, может быть вычислена по формуле:

$$m = \frac{M_{\text{э}}}{F} \cdot I \cdot \tau = \frac{M_{\text{э}}}{96500} \cdot q$$

где $M_{\text{э}}$ — молярная масса эквивалента металла, г/моль,

$$\left(M_{\ominus} = \frac{M}{N_{(\bar{e})}} \right)$$

где $N_{(\bar{e})}$ – число электронов, участвующих в процессе окисления или восстановления одного атома или иона на электроде; F – константа Фарадея ($F = 96500$ Кл); I — сила тока, А; τ – продолжительность электролиза, с; q — число кулонов (А·с), отвечающее силе тока I и времени τ ($q = I \cdot \tau$).

Коррозия металлов и методы защиты

Коррозия металлов - это процесс их химического разрушения под действием окружающей среды.

Коррозия уничтожает примерно $\frac{1}{3}$ массы металлов, получаемых ежегодно в мире.

Различают следующие виды коррозии (см. таблицу 9):

✓ *межкристаллитная коррозия* – очень опасный вид коррозии, связанный с усиленной коррозией границ зерен в сплавах. Этот вид коррозии металла наблюдается обычно в сварных швах.

✓ *щелевая и контактная*, возникновение которых связано с конструктивными особенностями металлических изделий.

Коррозия металлов ускоряется под воздействием таких эксплуатационных факторов, как трение, радиация, высокая скорость потока среды. В зависимости от характера среды различают такие виды коррозии металлов в химически активных средах, как:

✓ *газовая*, окисление металла газообразными окислителями: кислородом воздуха, CO и др.,

✓ *атмосферная*, коррозия металлов в атмосферных условиях,

✓ *почвенная*, коррозия металлов в почве,

✓ *биокоррозия*, разрушение металлов продуктами жизнедеятельности некоторых микроорганизмов,

✓ *морская*, коррозия металлов в морской воде,

✓ *коррозия в топливах*, коррозия металлов, находящихся в зоне горения топлива,

✓ и другие виды коррозии.

Один из основных видов (см. таблицу 10) химической защиты химической аппаратуры от воздействия кислот и щелочей – нанесение резиновых покрытий (гуммирование). Такое покрытие в благоприятных условиях сохраняет свои защитные свойства до семи лет. Для получения пластмассовых покрытий используют *винипласт* (толщиной 0,5-1 мм), *пластиат* (1-3 мм), пластифицированный *поливинилхлорид* (2-3 мм). Эмалирование производят наплавлением на металлический материал (в основном сталь и чугун) прозрачных, бесцветных или окрашенных стекол одним или несколькими слоями (эмали).

Таблица 9. Виды коррозии металлов

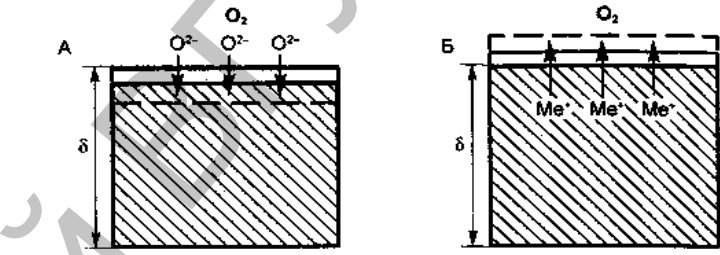
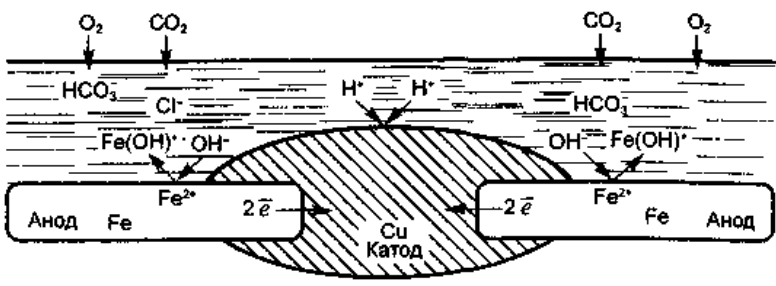
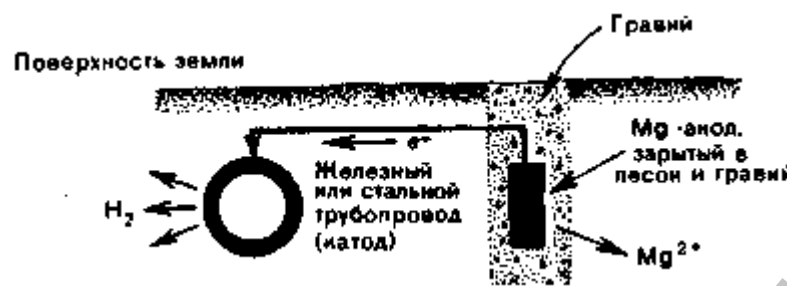
Виды коррозии	Описание коррозионного процесса	Схема коррозионного процесса
Химическая (разрушение металла при взаимодействии его с сухими газами или жидкостями, не проводящими электрический ток)	Процесс идет с разрушающим металл веществом (кислородом воздуха, водой, H_2S, SO_2 и др.). Например: $3Fe + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_4$ (при нагревании на воздухе), $4Fe + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$ (во влажном воздухе), $Fe + H_2S \rightarrow FeS + H_2\uparrow$, $Fe + SO_2 + H_2O \rightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$.	 Схема роста оксидной пленки на поверхности металла
Электрохимическая (разрушение металла в среде электролита). При контакте двух металлов различной активности с электролитом образуется гальваническая пара. Электроны переходят от более активного металла к менее активному, и более активный металл разрушается.	Рассмотрим электрохимическую коррозию железа, находящегося в контакте с медью. Известно, что в природной воде присутствуют ионы H^+, OH^-, HCO_3^-, Cl^- и др. Электроны от более активного металла, железа, переходят в менее активный – медь, т.е. медь становится катодом, а железо – анодом. У поверхности железа (анод) образуются катионы низкой степени окисления (+1): $Fe^{+2} + OH^- \rightarrow Fe(OH)_2^+$, затем $(FeOH)^+ + OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$, $(FeOH)^+ + Fe(OH)_2 + HCO_3^- \rightarrow (FeOH)_2CO_3 + H_2O$. Под действием H_2O и O_2 идет реакция $4Fe(OH)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$. На поверхности меди (катод) происходит восстановление ионов водорода: $H^+ + e^- \rightarrow H^0$. Если к катоду подходит кислород, то образуется вода: $4H^0 + O_2 \rightarrow 2H_2O$. Таким образом, железо, как более активный металл, разрушается, так как образуется слой рыхлой ржавчины, не защищающий железо от дальнейшей коррозии.	 Схема электрохимической коррозии

Таблица 10. Методы защиты металлов от коррозии

Метод	Схема реализации	Описание принципа действия	Области применения
Катодная защита	 Схема катодной защиты от коррозии	На некотором расстоянии от трубопровода в землю зарывается идущий параллельно ему магниевый анод, который образует с трубой гальваническую пару.	Защита подземных стальных трубопроводов и металлических емкостей. Так реализована защита стального трубопровода (диаметр 50 см), проложенного по дну океана и служащего для сбрасывания сточных вод г. Лос-Анджелеса (США) в океан.
Металлургический	Введение в состав стали в процессе её плавки легирующих элементов: <i>Cr, Ni, Al, Mn, Si, V, W</i>	В расплавленную шихту, находящуюся в плавильном агрегате, дозированно вводят по специальной технологии легирующие элементы.	В машиностроении для создания коррозионно-стойких сталей и сплавов.
Нанесение металлических, оксидных и органических покрытий	Анодное покрытие (цинкование). Катодное покрытие (лужение – покрытие оловом), хромирование и др. Оксидирование (погружение железа в щелочь с окислителем). Анодирование в гальванических ваннах. Покраска и лакировка.	Погружение железных деталей в расплав. Анодное окисление путем электролиза. Нанесение красок и лаков на поверхность металла.	В общем, энергетическом и химическом машиностроении, а также в автомобилестроении, авиа- и кораблестроении.

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Что называется окислителем, восстановителем?
2. Какие реакции называются окислительно-восстановительными? Привести примеры различных типов окислительно-восстановительных реакций.
3. Объяснить понятие "степень окисления".
4. Какие окислительно-восстановительные свойства могут проявлять следующие соединения: K_2S , FeS_2 , S , SO_2 , H_2SO_4 ?
5. Расставить коэффициенты методом электронного баланса в следующих уравнениях:
 - a) $Zn + HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O$;
 - b) $K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow Cl_2 + CrCl_2 + KCl + H_2O$;
 - c) $PbO_2 + NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + NaNO_3 + H_2O$;
6. Расставить коэффициенты ионно-электронным методом:
 - a) $KIO_3 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$;
 - b) $KMnO_4 + Na_2SO_3 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$;
 - c) $KClO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow HIO_3 + KCl$.
7. Объяснить работу гальванического элемента.
8. Объяснить возникновение двойного электрического слоя и электродного потенциала, используя стандартный электродный потенциал.
9. Уравнение Нернста.
10. Как предсказать направление следующих окислительно-восстановительных реакций:
 - a) $2NaCl + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2FeSO_4 + Cl_2 + Na_2SO_4$.
11. Указать какие из ионов будут являться только окислителями, только восстановителями, и окислителями и восстановителями: K^+ , N^{+3} , Cr^{+3} , N^{-3} , S^{-2} , S^{-1} , S^{+6} , Fe^{+2} , Fe^{+6} , Fe^{+3} , Cl^{+7} ?
12. Что выделяется на катоде и аноде при электролизе раствора $NaNO_3$ и $CuSO_4$ с инертными электродами?
13. Составить схемы гальванических элементов, в одном из которых медь служила бы анодом, а в другом катодом?
14. Какие процессы протекают при коррозии меди покрытой оловом в атмосферных условиях, при нарушении целостности покрытия? Напишите электронные уравнения, дайте объяснения.
15. Стальное изделие покрыто свинцом. Какие процессы будут протекать в кислой среде, если нарушится покрытие? Написать электронное уравнение. Дать объяснение.
16. Две железные пластинки частично покрытые: одна – свинцом, другая – медью, находятся во влажном воздухе. Написать электронные уравнения, дать объяснения.
17. Как протекает коррозия железа, покрытого пленкой алюминия, если покрытие нарушено? Написать электронное уравнение. Дать объяснение.

Водород

Общая характеристика. В периодической системе элементов Д.И.Менделеева (П.С.Э.) водород находится в первой группе и первом периоде и в седьмой группе того же периода, т.к. по ряду признаков он является аналогом галогенов. Электронная структура водорода $1s^1$. Основная особенность водорода заключается в том, что его валентный электрон непосредственно находится в сфере действия атомного ядра. Поэтому положительный ион водорода – протон – представляет собой

"голое" ядро – элементарную частицу. В обычных химических реакциях протон не может существовать в свободном состоянии вследствие очень малых размеров и очень высокого поляризующего действия. Такое строение атома водорода обуславливает присущий только его соединениям вид химической связи – водородная связь. Она осуществляется между атомами водорода и сильно электроотрицательными атомами фтора, кислорода, азота..., принадлежащими другим молекулам.

В своих соединениях водород проявляет степень окисления +1 и -1. В соединениях с неметаллами водород проявляет степень окисления +1 (H_2O , H_2S , HF , NH_3). Эти соединения обычно обладают высокой температурой кипения и при обычных условиях находятся в газообразном состоянии (за исключением воды $t_{кип.} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $HF - t_{кип.} = 19,5\text{ }^{\circ}\text{C}$).

В соединениях с активными металлами (Na , K , Ca и др.) степень окисления водорода равна -1. Эти соединения (гидриды металлов) при обычных условиях твердые вещества (см. с. 82).

В свободном состоянии водород находится в виде двухатомной молекулы (H_2). Соединение атомов водорода в молекулу сопровождается значительным выделением теплоты:



Отдельные атомы водорода обладают большим запасом внутренней энергии, чем молекула. Поэтому атомарный водород значительно активнее молекулярного. В химических реакциях атомарный водород часто используется как восстановитель ($H - \bar{e} \rightarrow H^+$). Водород может выступать и в роли окислителя ($H + \bar{e} \rightarrow H$), окислительные свойства его проявляются в реакциях с некоторыми металлами.

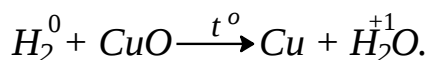
Физические и химические свойства. H_2 – самый легкий из газообразных веществ. Масса 1 л (1 дм^3) равна 0,08999г (в 14,5 раз легче воздуха), поэтому его можно собирать путем вытеснения воздуха из перевернутого сосуда. Он бесцветен и не имеет запаха, плохо растворим в воде (при 14°C в 100 объемах воды растворяется 1,9 объема H_2). $t_{кип.} = -253\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{пл.} = -259\text{ }^{\circ}\text{C}$ (при очень высокой температуре и давлении он превращается в металл).

Водород горит на воздухе с образованием воды; при определенных условиях реагирует со взрывом с O_2 , F_2 и Cl_2 . Он не поддерживает горения, но на воздухе или в атмосфере кислорода горит, при этом выделяется большое количество тепла, температура доходит до 3000°C .

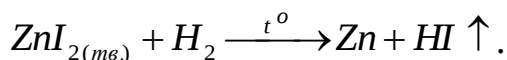
Смесь двух объемов водорода и одного объема кислорода называется гремучим газом.

При её поджигании происходит взрыв. Необходимо помнить, что смесь от 6 до 67% водорода с другими газами также взрывается при поджигании. Поэтому, при работе с H_2 надо соблюдать осторожность.

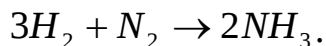
При высокой температуре водород восстанавливает многие оксиды:



Восстановительные свойства водород проявляет и при взаимодействии с другими веществами, например с хлоридами, сульфидами металлов и т.д.:



При высоких температурах, давлении и присутствии катализаторов он реагирует с азотом:



Водород обладает способностью растворяться во многих металлах. Особенно хорошо растворяют водород палладий (до 900 объемов), платина, никель, железо, медь, а также сплавы металлов.

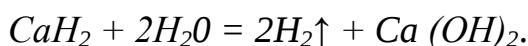
Атом водорода способен не только отдавать, но и присоединять один e^- . При этом образуется отрицательно заряженный ион водорода с электронной оболочкой атома гелия. В виде таких ионов водород находится в соединениях с некоторыми активными металлами. Таким образом, водород имеет двойственную химическую природу, проявляя как окислительную, так и восстановительную способность. В большинстве реакций он выступает в качестве восстановителя, но в реакциях с активными металлами он выступает в качестве окислителя: степень окисления его в соединениях с металлами равна -1.

Отдавая один электрон, водород проявляет сходство с металлами первой группы периодической системы, а присоединяя электрон, - с неметаллами седьмой группы. Поэтому водород в периодической системе обычно помещают либо в первой группе и в то же время в скобках в седьмой, либо в седьмой группе и в скобках в первой.

Соединения водорода с металлами называются *гидридами*. Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов представляют собой соли, т.к. химическая связь между металлом и водородом в них ионная. Это кристаллы белого цвета. Все они нестойки и при нагревании разлагаются на металл и водород. При действии на них воды протекает окислительно-восстановительная реакция, в которой гидрид-ион H^- выступает в качестве восстановителя, а водород воды – в качестве окислителя:



В результате реакции образуются водород и основание. Например, гидрид кальция реагирует с водой согласно уравнению:

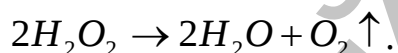


Эта реакция используется для определения следов влаги и для их удаления. Кроме солеобразных известны металлообразные и полимерные гидриды. По характеру химической связи в металлообразных гидридах

последние близки к металлам. Они обладают значительной электрической проводимостью и металлическим блеском, но очень хрупки. К ним относятся гидриды титана, ванадия, хрома. В полимерных гидридах (например, в гидридах цинка и алюминия) атомы металла связаны друг с другом водородными "мостиками", подобно тому, как это имеет место в молекулах бороводородов.

Кислородные соединения водорода. Известны соединения водорода со многими элементами, среди которых наиболее важное значение имеют вода, пероксид водорода (H_2O_2), аммиак, кислоты, щелочи, различные органические вещества. С кислородом водород образует воду и пероксид водорода, в которых водород проявляет степень окисления +1 и –1 соответственно.

Пероксид водорода (H_2O_2). Чистый пероксид водорода¹ – бесцветная, сиропообразная жидкость, разлагающаяся при низких температурах:

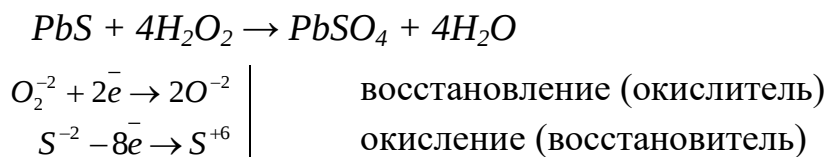


Неустойчивость молекулы H_2O_2 обусловлена непрочностью связи друг с другом двух атомов кислорода, образующих пероксидную группу ($-O-O-$). Все вещества, содержащие эту группу, называются пероксо-соединениями. В водном растворе H_2O_2 является слабой двухосновной кислотой диссоциирующей ступенчато:



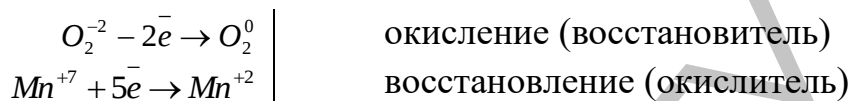
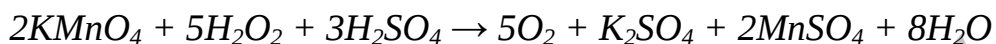
Перекись водорода как двухосновная кислота образует кислые ($NaHO_2$) и средние (Na_2O_2 , BaO_2 и др.) соли. Средние соли называются пероксидами. Их надо отличать от диоксидов (MnO_2 , PbO_2 , FeO_2 и т.п.), в которых отсутствует пероксидная группа. Кроме пероксидов известны супероксиды. Из них наибольшее значение имеют NaO_2 и KO_2 .

В H_2O_2 кислород находится в промежуточной степени окисления (-1); поэтому группа O^{-2} может терять и приобретать два электрона и выступать как окислителем, так и восстановителем, проявляя окислительно-восстановительную двойственность. Пероксид водорода сильный окислитель (более сильный, чем свободный кислород). Он часто используется для окисления различных веществ. В этих реакциях степень окисления кислорода уменьшается до –2. Например:



¹ Промышленность выпускает концентрированный (30%-ый) раствор H_2O_2 , продающийся в аптеках водный раствор содержит 3% H_2O_2 .

Следовательно, являясь окислителем, H_2O_2 восстанавливается до H_2O . Но при действии сильных окислителей H_2O_2 будет проявлять восстановительные свойства. В этом случае группа O_2^{-2} превращается в нейтральную молекулу кислорода. Например:



Следовательно, являясь восстановителем, H_2O_2 окисляется до молекулярного кислорода и воды. Но восстановительные свойства H_2O_2 выражены довольно слабо.

Лабораторная работа 6

Водород.

Работа с водородом требует большой осторожности! Водород горюч и с кислородом или воздухом образует взрывчатую смесь. При опытах нельзя поджигать выходящий из прибора водород, не убедившись в его чистоте. Для этого наполняют пробирку водородом из прибора, а затем поджигают его. Если H_2 горит спокойно, без хлопка, то такой водород можно считать "чистым". Водород категорически запрещается собирать в газометры.

Оборудование и реактивы. 1. Аппарат Киппа заряженный цинком и разбавленной 1:5 соляной кислотой; 2. Спиртовка; 3. Пробирки; 4. Трубочка с оттянутым концом; 5. Алюминиевые стружки; 6. Пробирки с пробкой и трубкой с оттянутым концом; 7. 10% раствор $NaOH$; 8. 0,1н раствор $KMnO_4$; 9. Консервная банка на 250-500 cm^3 с отверстием в дне $\varnothing$ 0,5 – 1 мм; 10. Гвоздь $\varnothing$ 1 мм.

1. Получение водорода при взаимодействии цинка с кислотой и его горение.

Студентам, совместно с преподавателем, заправить аппарат Киппа цинком и разбавленной 1:5 соляной кислотой (HCl). Открыть кран аппарата Киппа и через 5-7 с наполнить сухую пробирку водородом, держа её дном кверху. Проверить водород на чистоту¹. Убедившись, что из прибора идет чистый водород, зажечь его у отверстия оттянутой стеклянной трубки. Подержать над горящим водородом сухую пробирку. Написать уравнения реакций получения и горения водорода в молекулярном и ионном виде.

¹ Для этого поднести пробирку к спиртовке и поджечь водород. Если водород "чистый", то он сгорает спокойно (при сгорании слышен слабый звук). При наличии в пробирке с водородом примеси воздуха, происходит небольшой взрыв (хлопок). В этом случае испытание водорода на чистоту следует повторить через 2-3 с, взяв сухую чистую пробирку.

2. Получение водорода при взаимодействии алюминия со щелочью.

Собрать прибор, состоящий из пробирки с пробкой и стеклянной трубки с оттянутым концом (см. рис. 9). В пробирку прибора всыпать алюминиевых стружек (объемом с горошину) и добавить 10-15 капель 0,1н раствора NaOH . Если реакция идет медленно, осторожно подогреть пробирку в пламени спиртовки. Проверить водород на чистоту. Убедившись, что из прибора идет чистый водород, зажечь его у отверстия оттянутой стеклянной трубки. Написать уравнения реакций получения и горения водорода в молекулярном и ионном виде.

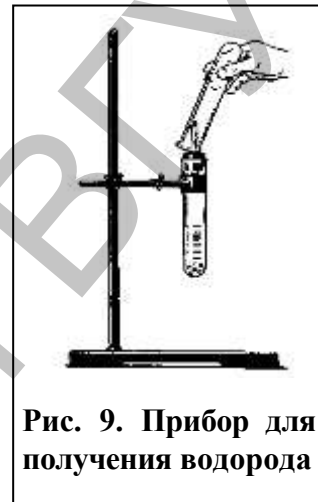


Рис. 9. Прибор для получения водорода

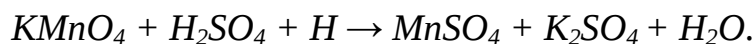
3. Взрыв гремучего газа.

Опыт не опасен. Поставить на стол дном кверху консервную банку с заклеенным бумагой отверстием (см. п. 9, Оборудование и реактивы). Трубку от аппарата Киппа подвести под банку, приподняв один её край, и пустить сильный ток водорода в течение 60-80 с. Вынуть трубку, подводящую водород, и подложить спичку под край банки. Зажечь от спиртовки длинную лучину, проткнуть бумагу гвоздем и сразу же поднести лучину к образовавшемуся отверстию. У отверстия загорается небольшим полупрозрачным пламенем выходящий из банки водород. По мере того, как через щель между краем банки и столом в нее набирается воздух, горение сопровождается тонким "писком"; когда в банке наберется достаточно воздуха, произойдет громкий взрыв и банка взлетит вверх. Написать уравнение реакции. Объяснить наблюдаемые явления.

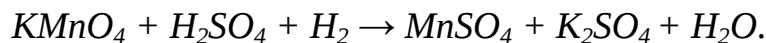
4. Сравнение восстановительных свойств молекулярного и атомарного водорода.

В две пробирки налить по 8-10 капель раствора KMnO_4 и добавить по 3-4 капли разбавленной серной кислоты. В одну пробирку бросить кусочек цинка, в другую пропустить водород из аппарата Киппа. Сравнить скорость изменения цвета раствора в пробирках. Объяснить разницу в скорости изменения цвета. В процессе опыта протекают следующие реакции.

✓ В пробирке с цинком:



✓ В пробирке с молекулярным водородом:



Написать уравнения в ионном виде и расставить коэффициенты методом электронного баланса.

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Написать электронную формулу атома водорода. По электронной конфигурации атома предсказать возможные степени окисления элемента.
2. Объяснить положение водорода в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева.
3. Составить молекулярную формулу и энергетическую диаграмму молекулы H_2 , пользуясь методом молекулярных орбиталей. Объяснить прочность молекулы водорода.
4. Указать способы получения и собирания водорода в лаборатории. Как проверить его "чистоту"?
5. Какие ядовитые газы могут выделяться вместе с H_2 при взаимодействии кислот с металлами?
6. Перечислить физические и химические свойства водорода. Написать соответствующие уравнения реакций.
7. В чем состоит различие в природе химической связи в водородных соединениях металлов и неметаллов?
8. Объяснить причину восстановительно-окислительного действия водорода при взаимодействии с оксидами металлов и с активными металлами.
9. Объяснить отличие химической активности молекулярного и атомного водорода.
10. Какой газ и какая его масса не полностью прореагирует при взрыве смеси, состоящей из 0,36г H_2 и 3,26г O_2 ?
11. Сколько кубических дециметров водорода выделится при разложении водой 7г гидроксида натрия при $t = 17^\circ C$ и $p = 101,3$ кПа?
12. Взаимодействие H_2 с O_2 протекает по уравнению:



В каком направлении сместится равновесие: а) при повышении давления; б) при повышении температуры. Как при этом изменится энтропия и энергия Гиббса?

Лабораторная работа 7

Пероксид водорода

При работе с 30% раствором H_2O_2 будьте осторожны, он является сильным окислителем. Остерегайтесь попадания на кожу.

Оборудование и реактивы. 1. 3% раствор пероксида водорода; 2. 0,5н раствор KI ; 3. 2н раствор H_2SO_4 ; 4. Пробирка; 5. Кристаллический MnO_2 ; 6. Концентрированный раствор $KMnO_4$; 7. Темная шерсть; 8. 0,1н раствор $NaOH$.

5. Каталитическое разложение H_2O_2 .

В пробирку внести 8-10 капель 3% раствора H_2O_2 и добавить катализатор (кристаллический MnO_2 объемом с рисовое зерно). Внести в пробирку тлеющую лучину. Дать объяснение наблюдаемому явлению. Написать уравнение реакции разложения H_2O_2 . К какому типу окислительно-восстановительных реакций она относится?

6. Окислительные свойства H_2O_2 .

Внести в пробирку 4-5 капель раствора KI , 1-2 капли 2н раствора H_2SO_4 и 1-2 капли 3% раствора H_2O_2 . Что наблюдается? Для какого вещества характерна появившаяся окраска? Написать уравнение реакции в

молекулярном и ионном виде. Сделать вывод о свойствах H_2O_2 , исходя из окислительно-восстановительных потенциалов.

7. Восстановительные свойства H_2O_2 .

К 4-5 каплям концентрированного раствора $KMnO_4$ добавить 1-2 капли 2н H_2SO_4 и 1-2 капли 3% раствора H_2O_2 . Обратить внимание на изменение цвета раствора и выделение газа. Написать уравнение реакции. Сделать вывод.

8. Отбеливание пероксидом водорода.

Немного темной шерсти обработать разбавленным раствором щелочи, опустить в пробирку и добавить 8-10 капель 3% раствора H_2O_2 . К концу занятий наблюдается изменение цвета. Дать объяснение.

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Написать графические формулы H_2O_2 ; Na_2O_2 ; BaO_2 . Дать названия веществам. Объяснить, какую степень окисления и почему проявляет кислород в этих соединениях?
2. Чем можно объяснить окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода? Привести примеры реакций, в которых он проявляет эти свойства.
3. Закончить уравнения реакций, указать окислитель и восстановитель:
 - a) $Cl_2 + H_2O_2 \rightarrow O_2 + \dots$
 - b) $PbS + H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + \dots$
 - c) $MnO + H_2O_2 \rightarrow MnO_2 + \dots$
4. Какой объем O_2 (н.у.) выделится при разложении H_2O_2 , содержащегося в 100г его 4% раствора?
5. Какая масса 4% раствора H_2O_2 и $KMnO_4$ прореагировала в кислой среде, если в результате реакции выделилось $1,12 \text{ дм}^3$ кислорода (н.у.)?

Галогены

Общая характеристика. К галогенам относятся p -элементы VII группы. Свое название (галогены, солероды или солеобразователи) они получили потому, что способны с металлами непосредственно давать соли.

Сходства и различия галогенов обусловлены электронной конфигурацией их атомов. Строение внешнего энергетического уровня этих атомов выражается формулой: ns^2np^5 , где n – главное квантовое число¹.

Отсутствие d -орбиталей у атома фтора является причиной ряда особенностей в физических и химических свойствах этого элемента по сравнению с другими галогенами. Исходя из электронного строения последнего энергетического уровня до завершения "оболочки" инертного газа у всех галогенов не хватает по одному электрону. Поэтому фтор может образовывать только одну химическую связь, его валентность равна 1, и он

¹ Главное квантовое число соответствует номеру периода.

может присоединить один электрон, следовательно, его степень окисления равна -1.

Хлор и другие галогены имеют свободные *d*-орбитали, поэтому в возбужденном состоянии происходит разъединение спаренных электронов. В результате у элементов возникает способность к образованию большего числа химических связей, а в соединениях они проявляют нечетные степени окисления от -1 до +7.

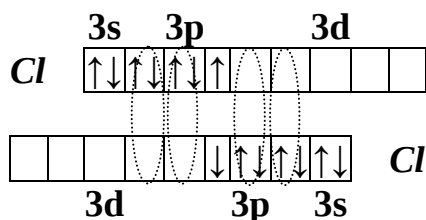
В подгруппе сверху вниз увеличивается заряд ядра и радиус атома. В связи с этим, сродство к электрону, энергия ионизации и электроотрицательность к йоду уменьшаются. Многие закономерности в химическом поведении галогенов могут быть объяснены на основании их физических свойств. Данные по сродству к электрону, стандартным электродным потенциалам, энергии ионизации и диссоциации, температуре плавления показывают, что активность галогенов снижается от фтора к йоду (см. таблицу 11)

Таблица 11. Физические характеристики галогенов

<i>Свойство</i>	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>I</i>
Атомный радиус, <i>нм</i>	0,064	0,099	0,114	0,133
Первая энергия ионизации атома, <i>кДж/моль</i>	1681	1251	1142	1008
Сродство атома к электрону, <i>кДж/моль</i>	334	351	334	305
Энергия диссоциации молекул (ΔH), <i>кДж/моль</i>	159	242	192	150
Электроотрицательность (по Полингу)	4,0	3,0	2,8	2,5
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал (φ^0), <i>кДж/моль</i>	2,87	1,36	1,07	0,54
Температура плавления ($t_{пл.}$), $^{\circ}C$	-223	-102	-7,3	114

Однако, при переходе от фтора к хлору наблюдается обратное соотношение по изменению сродства к e^- , хотя известно, что хлор по своей активности заметно уступает фтору. Несмотря на то, что сродство к e^- у фтора меньше, но в водных растворах энергия гидратации у атомов фтора выше. И поэтому суммарные тепловые эффекты гидратации атомов галогенов закономерно снижаются к йоду.

Следует обратить внимание и на термическую устойчивость молекул галогенов. При переходе от F_2 к Cl_2 она увеличивается, а затем, в ряду $Cl_2 - I_2$ уменьшается. Последнее явление легко объясняется возрастанием радиусов атомов в ряду $Cl < Br < I$, вследствие чего ослабляется притяжение электронов к ядру. Повышение же устойчивости молекул при переходе от F_2 к Cl_2 вызвано особенностями химической связи. В молекуле F_2 она осуществляется одной парой валентных электронов, в молекулах же $Cl_2 - I_2$ наряду с этой связью, возникают дополнительно донорно-акцепторные



связи (дативная связь). Это видно из предложенной схемы (на примере молекулы хлора).

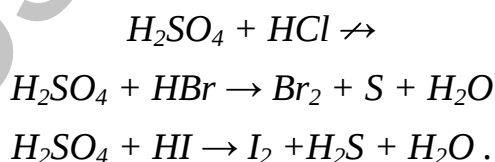
У атомов фтора нет свободных *d*-орбиталей, и поэтому дативная связь в молекуле существовать не может.

Водородные соединения. Все галогены вступают в реакции с водородом. Реакция водорода со фтором идет со взрывом даже в темноте при низких температурах. С хлором взрыв происходит на свету. Бром взаимодействует медленно, а йод при нагревании. ΔG_{298}^0 образующихся галогеноводородов в кДж/моль соответственно равны: -273; -94; -51; +1,8. следовательно, устойчивость этих соединений к йоду сильно понижается. Все галогены хорошо растворяются в воде и образуют сильные кислоты (кроме *HF*). Сила кислот в ряду *HF-HCl-HBr-HI* возрастает, термическая же устойчивость и теплота образования – снижается, что связано с увеличением радиуса атомов галогенов и уменьшением энергии их химической связи с атомами водорода. Специфической особенностью фтористоводородной кислоты является то, что она взаимодействует со стеклом и кварцем:

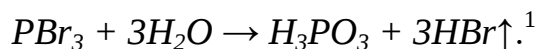


Кислота *HF* является слабой потому, что молекулы кислоты склонны к образованию водородных связей по схеме: ...*H-F...H-F...H-F...* Энергия этой связи равна 33 кДж/моль и она прочнее, чем водородная связь между молекулами воды (16,5 кДж/моль).

Восстановительные свойства галогеноводородов усиливаются от *HCl* к *HI*. Это хорошо заметно при их взаимодействии с концентрированной *H₂SO₄*:



Поэтому получить бромид и иодид водорода при взаимодействии *H₂SO₄* с кристаллическими *NaBr* и *NaI* нельзя. В газообразном состоянии их получают разложением соответствующих галогенидов фосфора малым количеством воды:



¹ Точнее формула фосфоновой кислоты (*H₃PO₃*) записывается так: *H₂[PO₃H]*, а структурно –

Все галогеноводороды "дымят" на воздухе, вследствие образования с водяными парами капли раствора кислоты. Растворимость галогеноводородов не подчиняется закону Генри. В одном объеме H_2O растворяется около 450 объемов хлористого водорода. Еще лучше растворяются в воде HBr и HI . Поступающая в продажу плавиковая кислота содержит 40% HF , соляная – 39% HCl ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$).

При нагревании растворов галогеноводородных кислот до $t_{\text{кип.}}$ состав перегоняющейся жидкости и температура кипения изменяются по мере нагревания, пока не наступит такой момент, когда жидкость начинает перегоняться при постоянной температуре. При этом она представляет собой не химическое соединение, а смесь галогеноводорода и воды. Такие смеси, перегоняющиеся при постоянной температуре без изменения состава, называются *азеотропными* (см. таблицу 12).

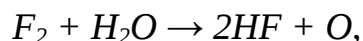
Таблица 12. Физические характеристики галогеноводородов

<i>Физические константы</i>	<i>HF</i>	<i>HCl</i>	<i>HBr</i>	<i>HI</i>
Дипольный момент ¹ , $\times 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$	6,4	3,3	2,6	1,3
Температура кипения ($t_{\text{кип.}}$), $^{\circ}\text{C}$	19,5	-85,0	-66,7	-35,3
Температура плавления ($t_{\text{пл.}}$), $^{\circ}\text{C}$	-83,0	-114,2	-87,0	-50,8
Азеотропные водные растворы:				
Температура кипения ($t_{\text{кип.}}$), $^{\circ}\text{C}$	112	110	126	127
Содержание $HNaI$, %	37,0	20,2	47,0	56,0
Энтальпия образования (ΔH_{298}^0), кДж/моль	-267,5	-92,4	-36,4	+24,7

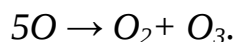
Кислородные соединения галогенов. Галогены непосредственно с кислородом не соединяются, однако их оксиды, кислородные кислоты и многочисленные производные этих соединений имеют важное значение в химии.

В основе получения кислородных соединений галогенов лежат реакции взаимодействия Cl_2 , Br_2 и I_2 с водой и щелочами. Эти реакции сходны между собой, но резко отличаются от подобных реакций фтора.

При взаимодействии фтора с H_2O образуется фтористый водород и атомарный кислород:

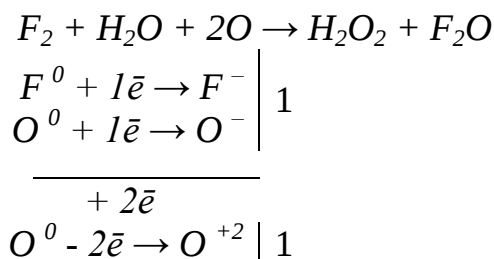


а при рекомбинации последнего образуется молекулярный кислород и озон:



В результате реакций атомарного кислорода с водой и фтором образуются малые количества пероксида водорода и фторида кислорода:

¹ Дипольные моменты молекул измеряются в дебаях (D): $1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$.



Следует заметить, что образование F_2O идет значительно легче при медленном пропускании F_2 через 2% раствор щелочи:



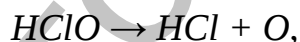
F_2O мало растворим в воде и выдерживает нагревание до 200 °С. Взаимодействие хлора с водой протекает следующим образом¹:



или в ионном виде:



Т.к. реакция идет с поглощением тепла, то по принципу Ле-Шателье равновесие реакции при повышении температуры сместится в сторону образования конечных продуктов. Из ионного уравнения видно, что водный раствор хлора имеет кислую реакцию. При нагревании раствора до 300 °С степень гидролиза хлора повышается до 83%. Образующаяся хлорноватистая кислота в растворе неустойчива и разлагается:



поэтому она является сильным окислителем.

Аналогично взаимодействуют с водой бром и йод:



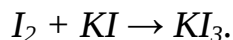
Равновесие в этих реакциях смещается влево по мере перехода от хлора к бром и йоду, т.е. степень гидролиза при одних и тех же условиях сильно уменьшается при переходе от хлора к йоду. Константы химического равновесия для данных систем:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [Hal^-] \cdot [HHalO]}{[Hal_2] \cdot [H_2O]};$$

составляют: для $(Cl_2) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, для $(Br_2) = 4 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3$, для $(I_2) = 5 \cdot 10^{-13} \text{ моль/дм}^3$. Эти данные говорят о том, что растворимость йода в воде очень незначительна. Поэтому йодная вода практически не окрашена. Хлорная вода окрашена в зеленоватый цвет, бромная – красновато-бурый, в зависимости от концентрации брома в растворе. Следовательно, в хлорной воде в равновесии находятся все четыре вещества, но равновесие сдвинуто влево: Cl_2 , H_2O , HCl и $HClO$. То же

¹ Эта реакция открыта и изучена А.А. Яковкиным в 1899 г.

самое можно сказать и о бромной и йодной воде. Йод хорошо растворяется в спирте¹, а так же в растворе KI :

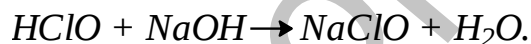
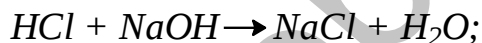
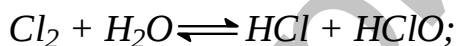


В ряду $HClO - HBrO - HIO$ уменьшается устойчивость, окислительные и кислотные свойства этих соединений. Константы диссоциации этих кислот соответственно равны: $5 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³, $2,1 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³, $2 \cdot 10^{-11}$ моль/дм³. Иодноватистая кислота обладает амфотерными свойствами и константа диссоциации по основному типу больше, чем по кислотному, и равна $3 \cdot 10^{-10}$ моль/дм³.

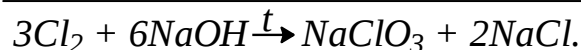
При обычной температуре галогены лучше взаимодействуют со щелочами:



Происходящие реакции на примере взаимодействия хлора можно представить следующим образом:



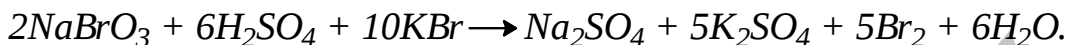
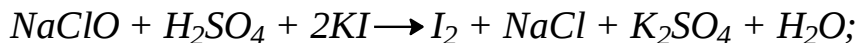
Эти соли галогенов соответственно называются *гипохлоритами*, *гипобромитами*, *гипоiodидами*. Данные соли, как и кислоты весьма неустойчивы, легко разлагаются с отщеплением атомарного кислорода и являются очень сильными окислителями. Растворы этих солей окисляют красящие вещества и часто применяются в качестве отбеливающих растворов. На взаимодействие галогенов со щелочами оказывает влияние температура. Более подробно рассмотрим, как эта реакция протекает при взаимодействии хлора:



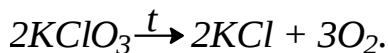
Подобным образом взаимодействуют со щелочами бром и йод. Особенностью этих реакций является то, что они протекают с разной скоростью при одной и той же температуре, но скорость эта возрастает от хлора к йоду. Образующиеся соли $NaClO_3$, $NaBrO_3$, $NaIO_3$ называются соответственно *хлорат*, *бромат* и *иодат натрия*. Окислительная

¹ Аптечный йод – 5г. кристаллического йода в 100г. 70% этилового спирта.

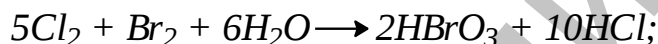
способность гипохлоритов и хлоратов (броматов) увеличивается при подкислении растворов разбавленной серной кислотой. (Почему для подкисления чаще всего применяется серная кислота?). Например:



При нагревании хлораты¹ разлагаются согласно уравнению:



HClO_3 , HBrO_3 , HIO_3 относятся к сильным кислотам, но кислотные и окислительные свойства уменьшаются к HIO_3 , а устойчивость возрастает. Хлорноватая и бромноватая кислоты в свободном состоянии не устойчивы. Для HClO_3 более стабильны 40-50% растворы. Иодноватая кислота выделена в виде бесцветных кристаллов. HBrO_3 , HIO_3 можно получить следующими способами:

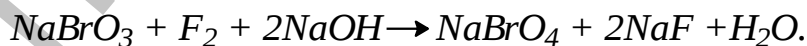


Хлорная кислота ($t_{\text{пл.}} = -102^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 90^\circ\text{C}$) в индивидуальном состоянии получена нагреванием твердой соли KClO_4 с концентрированной H_2SO_4 с последующей отгонкой при пониженном давлении:



HClO_4 легко взрывается при контакте с органическими веществами. Хлорная кислота - одна из самых сильных кислот. По силе к ней приближается бромная кислота.

Бромная кислота HBrO_4 известна лишь в растворах (не выше 6М), получаемых подкислением *перброматов* NaBrO_4 , которые, в свою очередь, удалось синтезировать окислением броматов фтором в разбавленных щелочных растворах²:

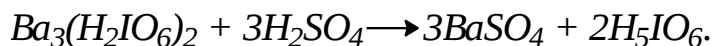


Иодная кислота существует в нескольких формах, главными из которых являются *ортоиодная* H_5IO_6 и *метаиодная* HIO_4 кислоты. Ортоиодная кислота образуется в виде бесцветных кристаллов при осторожном упаривании раствора, образующегося при обменной реакции³:

¹ KClO_3 - бертолетова соль является взрывоопасным веществом и с ней надо обращаться осторожно!

² Броматы можно окислить до перброматов с помощью XeF_2 или электролитически

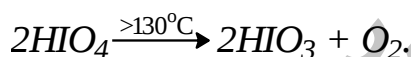
³ Периодат синтезируют по схеме: $\text{NaIO}_3 + 4\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$;
 $2\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6 + 3\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ba}_3(\text{H}_2\text{IO}_6)_2 + 6\text{NaNO}_3.$



При мягком нагревании ортоиодной кислоты образуется метаиодная кислота:



Как и в случае кислот $\text{H}\text{Hal}\text{O}_3$, термодинамическая и кинетическая стабильность кислот $\text{H}\text{Hal}\text{O}_4$ и их солей различаются. Термодинамическая устойчивость иодной кислоты и периодатов к разложению выше, чем хлорной кислоты и перхлоратов. Бесцветная концентрированная HClO_4 даже при комнатной температуре синтеза темнеет из-за образования оксидов хлора с более низкими степенями окисления. Метаиодная кислота разлагается только при нагревании:



В ряду $\text{ClO}_4^- - \text{BrO}_4^- - \text{IO}_4^-$ (H_5IO_6) наблюдается аномалия в изменении термодинамической стабильности и окислительной способности¹: бромная кислота и ее соли оказываются менее стабильными, но более сильными окислителями, чем соответствующие кислоты и соли хлора Cl (VII) и иода I (VII).

Повышение стабильности и уменьшение окислительной способности оксосоединений при переходе от Br (VII) к I (VII) обусловлено особенностями строения и увеличением прочности связи $\text{I}-\text{O}$ в октаэдрических ионах IO_6^{5-} по сравнению со связью $\text{Br}-\text{O}$ в тетраэдрах. Атом иода по сравнению с атомом брома имеет больший радиус, для него характерно координационное число 6. Увеличение числа координируемых атомов кислорода приводит к росту числа электронов на связывающих молекулярных орбиталях и, соответственно, к повышению прочности связи. Устойчивость солей выше, чем соответствующих оксокислот $\text{H}\text{Hal}\text{O}_4$. Кристаллы солей, например, KClO_4 , построены из ионов K^+ и ClO_4^- , электростатическое взаимодействие которых увеличивает энергию кристаллической решетки и повышает стабильность структуры.

Увеличение скорости реакции окисления в ряду $\text{ClO}_4^- \leq \text{BrO}_4^- \leq \text{H}_2\text{IO}_6^{-3}$, обусловлено ростом радиуса атома галогена, увеличением доступности его к нуклеофильной атаке атомами восстановителя, а в случае H_5IO_6 существованием коротких (1.78 Å) и длинных (1.89 Å) связей $\text{I}-\text{O}$.

¹ Такие аномалии иногда называют *вторичной периодичностью*.

Лабораторная работа 8

Галогены

Все опыты со свободными галогенами, галогеноводородными и другими концентрированными кислотами проводить только в вытяжном шкафу. ПДК хлора в атмосфере $0,001 \text{ см}^3/\text{дм}^3$. В случае отравления хлором или парами брома пострадавшего немедленно вывести на свежий воздух и дать понюхать раствор аммиака (2-3%). При попадании жидкого брома на кожу его следует удалить сухим ватным тампоном и пролить кожу 10% раствором соды. При сильных отравлениях пострадавшего следует доставить в поликлинику.

Оборудование и реактивы: 1. Прибор для получения хлора (2 колбы Вюрца со шлангом, капельная воронка); 2. Колба с пробкой и газоотводной трубкой на 500 см^3 ; 3. Кристаллизатор; 4. Штатив с лапками; 5. Конические колбы для собирания хлора; 6. Стеклянные пластинки; 7. Ложечка для сжигания веществ; 8. Песок; 9. Кристаллические вещества: MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , NaCl , сурьма, фосфор красный, Zn , Mg , йод, алюминиевая пудра; 10. Индикаторная бумага; 11. Растворы: $\text{HCl}_{\text{конц.}}$, $\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{конц.}}$, 2н раствор H_2SO_4 , $\text{NaOH}_{\text{конц.}}$, 2н раствор NaOH , 0,1н раствор AgNO_3 , водные растворы лакмуса, индиго и фиолетовых чернил, раствор NH_3 , сульфат хрома (III), $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ – 0,5н, 2н раствор KOH , 0,5н раствор KBr , 0,1н раствор KI , 0,5н раствор MnSO_4 , 0,5н раствор KClO_3 ; хлорная, бромная и сероводородная вода; бензол или толуол, крахмальный клейстер.

1. Получение хлора, брома, йода и их свойства.

а) В три пробирки насыпать понемногу (объемом с рисовое зерно) следующих веществ: в первую – MnO_2 , во вторую – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в третью – KMnO_4 . В каждую пробирку прилить по 10 капель $\text{HCl}_{\text{конц.}}$. Наблюдать, что происходит. Первую и вторую пробирки слегка подогреть. Определить выделяющийся газ по цвету (на фоне белой бумаги) и запаху (*соблюдать осторожность!*). Составить уравнения протекающих реакций¹. Записать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, расставить коэффициенты методом электронного баланса (или ионно-электронным методом). Исходя из окислительно-восстановительных потенциалов, отметить с каким веществом соляная кислота реагирует быстрее. Почему первую и вторую пробирки необходимо подогреть?

б) В две пробирки насыпать понемногу (объемом с рисовое зерно) следующих веществ: в первую – $\text{KBr}_{(s)}$, MnO_2 и перемешать; во вторую – $\text{KI}_{(s)}$, MnO_2 и тоже перемешать. В каждую пробирку прилить по 3-4 капли $\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{конц.}}$ и слегка подогреть. Отметить цвет и запах (*осторожно!*) выделяющихся паров брома и йода. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Какова роль MnO_2 в данных реакциях?

¹ При реакциях MnO_2 и KMnO_4 превращаются в MnCl_2 , а $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ превращается в CrCl_3 .

2. Взаимодействие хлора с различными веществами.

а) Закрепить колбу Вюрца в штативе, насыпать в нее $KMnO_{4(кр.)}$ (примерно чайную ложку) и вставить капельную воронку, в которую налить 3-5мл $HCl_{конц.}$. Слегка приоткрыв кран, добавлять по каплям соляную кислоту из воронки в колбу. Выделяющимся газом заполнить две, заранее приготовленные, конические колбы с тонким слоем песка на дне и закрыть их стеклянными пластинками. По окончании работы газоотводную трубку опустить в стакан с 10 см³ раствора щелочи (полученный раствор - *жавелевая вода* - использовать для опытов **6a, 6b**).

б) В одну из колб с хлором постепенно всыпать с листа бумаги свежерастёртый порошок сурьмы. Каков состав образующихся продуктов? Написать уравнение реакции.

с) Красный фосфор (объемом с маленькую горошину) положить в ложечку для сжигания и внести во вторую колбу с хлором. Что наблюдается? Каков состав образующихся продуктов? Написать уравнение реакции.

д) В три пробирки налить по 3-4 капли индиго, фуксина и чернил, добавить по 10 капель дистиллированной H_2O и пропустить хлор из колбы Вюрца. Объяснить наблюдаемое явление.

3. Свойства иода.

а) В сухую пробирку поместить кристаллик йода (объемом с рисовое зерно), закрыть ватой и слегка подогреть. Наблюдать за изменением цвета и агрегатного состояния йода. Объяснить наблюдаемые явления. Охладить пробирку, добавить в нее 5-7 капель дистиллированной воды и взболтать содержимое пробирки. Отметить цвет раствора и растворимость йода в воде. Сюда же добавить 2-3 капли раствора KI . Объяснить наблюдаемое явление. Написать уравнения реакций.

б) В сухую пробирку поместить кристаллик йода и добавить 5-10 капель этанола. Записать наблюдения.

с) В фарфоровой чашечке смешать алюминиевую пудру (объемом с горошину) и порошок йода (растертый в ступке). Перемешать и добавить 1-2 капли воды. Выждать 20-30 секунд. Объяснить наблюдаемое явление. Написать уравнение химической реакции.

4. Окислительные свойства галогенов и их сравнительная активность.

а) Взять три чистые пробирки. В первую пробирку налить 4-5 капель раствора $Cr_2(SO_4)_3$ и прилить 4-5 капель $NaOH_{конц.}$. Во вторую – 4-5 капель раствора KBr . В третью – 4-5 капель KI . Во все три пробирки пропустить хлор из прибора. После этого во вторую и третью пробирки добавить по 5-6 капель органического растворителя (бензола, толуола или бензина). Пробирки встряхнуть. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, учитывая, что в первой пробирке ион Cr^{+3} превращается в ион CrO_4^{-2} .

б) В пробирку добавить 4-5 капель раствора KI и прилить 3-4 капли бромной воды. Написать уравнение реакции.

В реакциях а) и б) указать окислитель и восстановитель. Исходя из положения галогенов в П.С.Э. и окислительно-восстановительных потенциалов, расположить галогены в ряд по убыванию их окислительной активности.

5. Качественные реакции на ионы Cl^- , Br^- , I^- .

В три пробирки соответственно налить по 3-4 капли растворов $NaCl$, KBr , KI . В каждую пробирку добавить по 1-2 капли раствора $AgNO_3$. Отметить цвет и характер осадков. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

6. Кислородные соединения хлора.

а) В пробирку внести по 2-3 капли индиго или фуксина, добавить 3-4 капли H_2O и прилить жавелевой воды (из опыта 2а). Повторить опыт, но к раствору индиго или фуксина добавить 1-2 капли разбавленной H_2SO_4 . Описать наблюдаемое явление.

б) По куску окрашенной ткани провести палочкой, смоченной подкисленной жавелевой водой. Объяснить наблюдаемое явление.

с) В пробирку налить 3-4 капли раствора $KClO_3$ и добавить 1-2 капли $H_2SO_{4(конц.)}$. Наблюдать выделение ClO_2 зеленовато-желтого цвета. Написать уравнение реакции.

д) Окислительные свойства хлорноватой кислоты ($HClO_3$). В пробирку налить 3-4 капли раствора $KClO_3$ и добавить 2-3 капли $H_2SO_{4(конц.)}$. Обратить внимание на цвет образовавшегося раствора. Написать уравнения реакций, учитывая, что окислительные свойства в растворе характерны для $HClO_3$.

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Написать электронные формулы атомов галогенов в нормальном и возбужденном состояниях. Почему Cl , Br , I могут проявлять степень окисления +1, +3, +5, +7, -1, а F только -1?
2. Почему молекулы галогенов двухатомны?
3. Почему в молекуле F_2 образуется только ковалентная связь, а в молекуле Cl_2 возникает еще и дативная связь?
4. Исходя из энтальпии диссоциации (ΔH) и $t_{пл}$, объяснить, как изменяется прочность связи и устойчивость молекул галогенов в подгруппе.
5. Как можно объяснить изменение энергии ионизации и сродства к e^- в ряду галогенов?
6. В какой степени окисления галогены могут проявлять:
 - а) только окислительные свойства;
 - б) только восстановительные свойства;
 - с) окислительные и восстановительные свойства?
 Привести примеры реакций.
7. Определить валентности и степени окисления брома и йода в следующих соединениях: HBr , $HBrO_3$, HIO , I_2O_5 , HIO_4 . Нарисовать графические формулы.

8. Написать уравнение реакции йода с H_2O . В каком направлении сместится химическое равновесие при добавлении в раствор:
 - а) соляной кислоты;
 - б) иодида калия;
 - в) щелочи?
 Дать объяснение.
9. Какой вывод можно сделать о растворимости галогенов в воде, исходя из константы химического равновесия галогенов?
10. Написать уравнения реакций взаимодействия Cl_2 со щелочью на холоде и при нагревании.
11. Как можно получить галогеноводороды? Написать соответствующие реакции.
12. Объяснить, почему сила и восстановительная активность галогеноводородных кислот повышается с увеличением заряда ядра галогенов?
13. Исходя из окислительно-восстановительных потенциалов показать с какими металлами может реагировать соляная кислота? Ответ мотивировать.
14. Сравнить устойчивость, силу и окислительные свойства следующих кислот: HCl - $HClO_2$ - $HClO_3$ - $HClO_4$. Ответ мотивировать.
15. Определить массовую долю (ω , %) и молярную концентрацию (C_m , моль/л) раствора HBr , полученной разбавлением 50 см³ 14% раствора HBr ($\rho=1,1$ г/см³) до 700 см³ водой ($\rho=1,0$ г/см³).
16. Исходя из строения молекул йода и воды объяснить, почему йод плохо растворяется в воде, но хорошо в органических растворителях?
17. Закончить уравнения реакций и расставить коэффициенты методом электронного баланса:
 - а) $Cl_2 + I_2 + H_2O \rightarrow HIO_3 + \dots$
 - б) $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + KI \rightarrow I_2 + Cr_2(SO_4)_3 + \dots$
 - в) $KIO_3 + KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + \dots$

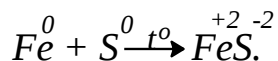
Сера. Сероводород. Сульфиды

Общая характеристика. У p -элементов VI группы на последнем энергетическом уровне находится ns^2np^4 , т.е.

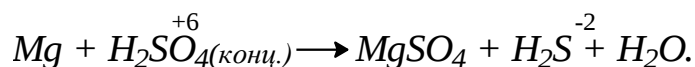
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$				
$3s$	$3p$		$3d$				

 шесть электронов. В отличие от кислорода у серы есть свободные d -орбитали, и поэтому сера в соединениях может проявлять степень окисления от -2 до $+6$, и валентность от II до VI.

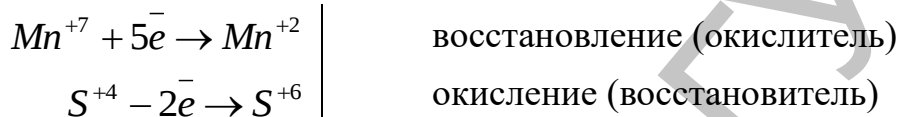
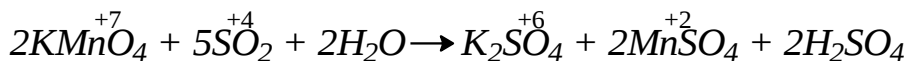
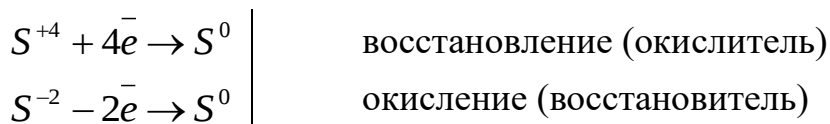
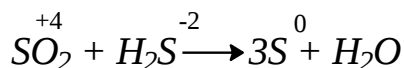
Физические и химические свойства. Свободная сера имеет нулевую степень окисления и, исходя из строения последнего энергетического уровня, может выступать в роли окислителя, присоединяя два e^- .



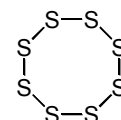
Сера может отдать все 6 e^- и в этом случае проявляет степень окисления $+6$, например в соединениях SO_3 , H_2SO_4 .



Соединения серы со степенью окисления $+4$ проявляют окислительно-восстановительные свойства. Например:



Молекула серы имеет кольцообразное строение и состоит из восьми атомов (S_8). При нагревании выше 1500°C связи S–S разрушаются, и сера состоит из отдельных атомов.



Сероводород. Сера реагирует с водородом, образуя гидрид серы (сероводород). Это газ с резким неприятным запахом. Плохо растворим в воде, в $1 \text{ дм}^3 \text{ H}_2\text{O}$ растворяется около $3 \text{ дм}^3 \text{ H}_2\text{S}$. Полученный раствор называется *сероводородной водой*. Концентрация насыщенного раствора H_2S примерно равна: $C_{\text{H}_2\text{S}} = 3 \text{ дм}^3 / 22,4 \text{ дм}^3 / \text{моль} = 0,13 \text{ моль}$. Сероводород, растворенный в воде, проявляет слабые кислотные свойства. диссоциация кислоты идет по двум ступеням и характеризуется следующими константами диссоциации:



Для первой ступени диссоциации $[\text{H}^+][\text{HS}^-] = K_1[\text{H}_2\text{S}]$. Так как $[\text{H}^+] = [\text{HS}^-]$, а $[\text{H}_2\text{S}] \approx 0,13 \text{ моль}$, то:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1[\text{H}_2\text{S}]} = \sqrt{6 \cdot 10^{-8} \cdot 0,13} \approx 8,83 \cdot 10^{-5}; \text{ тогда}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (8,83 \cdot 10^{-5}) \approx 4,1.$$

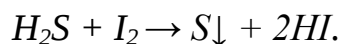
Сероводород H_2S дает два ряда солей – *сульфиды* и *гидросульфиды*. Большинство сульфидов не растворимы в воде и это используют для определения и разделения некоторых металлов. К растворимым солям относятся сульфиды щелочных, щелочноземельных металлов и аммония. В водном растворе все соли подвергаются гидролизу. Осаждение малорастворимых сульфидов зависит от произведения растворимости (ПР) и концентрации сульфидов в водном растворе.

Сероводород и сульфиды содержат серу в степени окисления -2 , и поэтому являются сильными восстановителями, т.е. легко отдают 2 e^- .

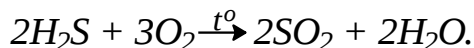
Сильные окислители (HNO_3 , Cl_2 , Br_2 и др.) окисляют сероводород до серной кислоты:



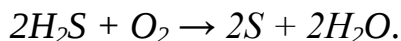
При избытке сероводорода (недостатке окислителя), а так же при действии слабых окислителей S^{+2} окисляется до S^0 .



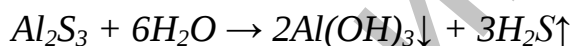
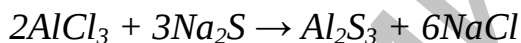
При горении сероводорода на воздухе при избытке кислорода образуется SO_2 :



При недостатке кислорода или понижении температуры образуется свободная сера:

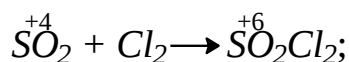


Катионы очень слабых оснований (Al^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3} и др.) не могут быть осаждены в воде в виде сульфидов вследствие полного гидролитического разложения последних:

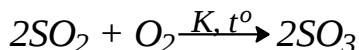


Кислородные соединения серы. Сера образует многочисленные кислородные соединения в которых она проявляет степени окисления от +1 до +6. Наиболее важное значение имеют соединения со степенями окисления +4 и +6.

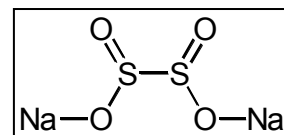
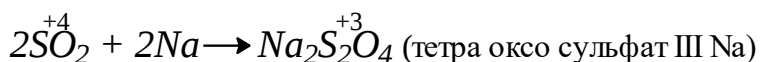
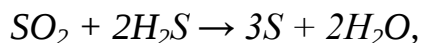
Диоксид серы (SO_2) и сернистая кислота (H_2SO_3 – *триоксосульфат IV водорода*). Эти вещества проявляют в химических реакциях главным образом восстановительные свойства. При этом сера меняет степень окисления от +4 до +6, т.е. выступая в роли восстановителя сама окисляется:



Диоксид серы окисляется кислородом воздуха только при нагревании в присутствии катализатора:

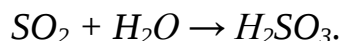


Окислительные свойства SO_2 проявляются слабее восстановительных. Но, все же, сильные восстановители реагируют с SO_2 :

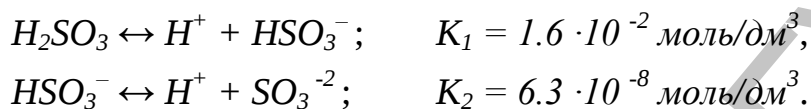


В этом соединении (*тетраоксосульфат III Na*) (см. графическую формулу на с. 100) степень окисления серы равна +3, а валентность – IV.

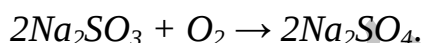
Диоксид серы растворяется в воде с образованием сернистой кислоты:



Это слабая кислота, диссоциирует ступенчато. Константы диссоциации для каждой ступени соответственно равны:



Кислоте соответствует два ряда солей: средние (K_2SO_3 , CaSO_3 и др.) и кислые (NaHSO_3 , $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ и др.). Растворы кислоты и её солей (сульфитов) легко окисляются даже кислородом воздуха при хранении:



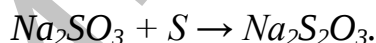
Поэтому растворы сульфитов всегда содержат некоторое количество сульфатов. Многие сульфаты нерастворимы в воде, но, в отличие от сульфитов, растворяются в сильных кислотах:



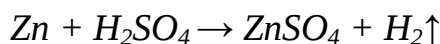
Сернистая кислота обладает слабыми окислительными свойствами при взаимодействии с сильными восстановителями:



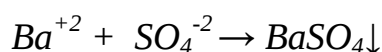
При кипячении водного раствора Na_2SO_3 с серой образуется тиосульфат натрия¹ (триоксодисульфат III Na):



Серная кислота и сульфаты. H_2SO_4 – тетраоксосульфат VI водорода в разбавленном растворе сильная двухосновная кислота: окислительные свойства проявляются только за счет иона H^+ . Поэтому вступает в реакции с металлами стоящими в ряду напряжения до H_2 .



Сульфаты щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде. Сульфаты же щелочноземельных металлов и свинца – плохо. Особенно трудно растворим BaSO_4 , поэтому ионы Ba^{+2} являются индикатором на серную кислоту и сульфаты:



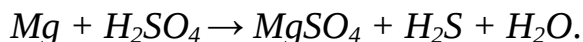
Произведение растворимости (ПР) BaSO_4 равно $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ моль/дм}^3$.

Концентрированная H_2SO_4 проявляет сильные окислительные свойства, особенно при нагревании. В этом случае окислителем является S^{+6} .

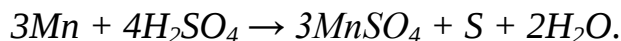
¹ Тиосульфат (или гипосульфит) натрия используется в фотографии в качестве фиксажа (закрепителя).

Концентрированная серная кислота (98,6%) пассивирует такие металлы, как *Al*, *Cr*, *Fe*, *Bi*, *Pb* и др. Золото и платина не реагируют с $H_2SO_{4(\text{конц.})}$ даже при нагревании. В зависимости от силы восстановителя, концентрированная серная кислота восстанавливается до различных продуктов.

а. При взаимодействии с активными металлами – до H_2S :



б. При взаимодействии с металлами средней активности – до S :



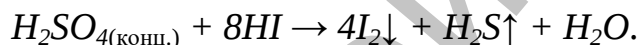
с. При взаимодействии с малоактивными металлами, стоящими в ряду напряжений после H_2 – до SO_2 :



При нагревании серная кислота вступает в реакцию с неметаллами:



Так же реагирует с галогеноводородами (HI и HBr):



Металлы, пассивируемые при н.у. концентрированной серной кислотой, при нагревании вступают в реакцию:



Необходимо помнить, что концентрированная серная кислота энергично связывает воду. Этот процесс сопровождается большим экзотермическим эффектом.

Лабораторная работа 9

Сера. Сероводород. Сульфиды.

Внимание! При разбавлении концентрированную серную кислоту приливают к воде, а не наоборот. Этим устраняется опасное разбрызгивание раствора кислоты. Вследствие одновременного окислительного, водоотнимающего и термического действия, $H_2SO_{4(\text{конц.})}$ при попадании на кожу вызывает сильные ожоги. Сероводород – **сильный яд!** Все опыты с S , H_2S и другими летучими соединениями серы проводить в вытяжном шкафу! В случае отравления сероводородом, пострадавшего вынести на свежий воздух.

Оборудование и реактивы. 1. Штатив с лапкой, кольцом; 2. Спиртовка; 3. Фарфоровый тигель; 4. 2 химических стакана на 150 мл; 5. Воронка; 6. Фарфоровый треугольник; 7. Щипцы тигельные; 8. Пробирки; 9. Ложечка для сжигания веществ; 10. Порошок серы; 11. Порошок железа; 12. Сульфид железа (FeS); 13. Соляная кислота HCl (2н и разбавленная 1:1); 14. Серная кислота H_2SO_4 (2н и конц.); 15. Концентри-

рованная азотная кислота HNO_3 ; 16. Сернистая кислота H_2SO_3 ; 17. Перманганат калия $KMnO_4$ (0,1н); 18. Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ (0,5н); 19. Сульфид аммония $(NH_4)_2S$ (0,5н); 20. Сульфид калия K_2S (0,5н); 21. Растворы солей бария, цинка, алюминия, марганца, кадмия, свинца, меди (0,5н); 22. Лакмус, индикаторная бумага; 23. Бромная и иодная вода; 24. Кристаллические $CuSO_4$, Na_2SO_3 или K_2SO_3 ; 25. уголь.

1. Получение моноклинной серы.

Маленький фарфоровый тигелек наполнить на $\frac{2}{3}$ серой, поместить в фарфоровый треугольник, укрепленный на кольце штатива, и медленно нагревать, следя за тем, чтобы сера не потемнела. Когда сера расплавится, нагревание прекратить. Оставить серу охлаждаться до тех пор, пока на поверхности у стенок тигля не начнут появляться кристаллы. Слить не успевшую застыть серу в стакан с холодной водой. Рассмотреть образовавшиеся кристаллы моноклинной серы. Рассмотреть образовавшиеся в тигле кристаллы, зарисовать их форму. Наблюдать постепенное изменение цвета кристаллов (их пожелтение), что связано с переходом моноклинной серы (устойчивой при $t > 92^\circ C$) в октаэдрическую.

2. Получение пластической серы.

Пробирку наполнить до половины ее объема кусочками черенковой серы, укрепить в держателе и очень осторожно нагревать, все время встряхивая. Сера начнет плавиться, образуя желтую, легкоподвижную жидкость. Продолжать медленно нагревать расплавленную серу, наблюдая последующее изменение ее цвета и вязкости. Объяснить наблюдаемые явления. Довести серу до кипения и вылить тонкой струей в кристаллизатор с холодной водой. Вынуть полученную массу из воды и убедиться в ее эластичности. Сохранить образовавшуюся пластическую серу до конца занятий, чтобы проследить переход аморфной модификации в кристаллическую. Какая модификация серы является наиболее устойчивой при комнатной температуре? Объяснить свойства полученного вещества и происходящие с ним изменения.

3. Взаимодействие серы с металлами.

(Работу проводить в вытяжном шкафу!)

В сухую пробирку поместить железные опилки (объемом с горошину) и к ним добавить такой же объем серы. Встряхиванием перемешать (или до всыпания в пробирку перемешать в фарфоровой ступке). Пробирку закрепить в штативе или в ручном держателе. Вначале подогреть равномерно всю смесь, а затем только снизу, у дна. Как только смесь раскалится, спиртовку отставить. Наблюдать за протеканием реакции. Какое вещество образовалось? Отметить цвет вещества до, и после реакции. Определить ΔH реакции.

4. Восстановительные свойства сероводорода.

Взять три пробирки: в первую внести 4-5 капель бромной воды, во вторую 4-5 капель $KMnO_4$, в третью 4-5 капель $K_2Cr_2O_7$. Во вторую и третью добавить 1-2 капли разбавленной H_2SO_4 . В каждую из трех пробирок

добавлять по каплям сероводородную воду до изменения окраски каждого раствора и его помутнения вследствие выпадения в осадок серы. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде¹. Расставить коэффициенты. Указать окислитель и восстановитель. Объяснить какие ионы в исходных растворах обуславливают их окраску.

5. Гидролиз сульфидов.

В пробирку внести 4-5 капель раствора соли алюминия и добавить 4 капли раствора сульфида натрия (Na_2S). Подогреть. Объяснить почему образуется $Al(OH)_3$. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

6. Получение сульфидов металлов.

(Работу проводить в вытяжном шкафу!)

В отдельные пробирки внести по несколько капель (3-4) растворов солей цинка, марганца, кадмия, свинца, меди и добавить по 2-3 капли раствора $(NH_4)_2S$ или Na_2S . Отметить цвет образовавшихся осадков. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. В каждую пробирку добавить по 3-4 капли соляной кислоты. Отметить какие осадки растворились. Написать уравнения реакций.

7. Окислительно-восстановительные свойства сернистой кислоты и её солей.

а) В пробирку прилить 4-5 капель свежеприготовленного раствора H_2SO_3 и всыпать стеклянной ложечкой немного опилок магния. Что наблюдаете? Написать уравнение реакции в ионном и молекулярном виде. Указать окислитель и восстановитель.

б) Взять три пробирки: в первую добавить 3-4 капли бромной воды, во вторую столько же $KMnO_4$, в третью – столько же $K_2Cr_2O_7$ подкисленный 1-2 каплями разбавленной H_2SO_4 . Затем в первую и вторую пробирки прилить по 6-8 капель H_2SO_3 а в третью добавить кристаллический Na_2SO_3 (с рисовое зерно). Объяснить изменение цвета во всех пробирках. Составить уравнения реакций в ионном и молекулярном виде². Указать окислитель и восстановитель.

8. Свойства серной кислоты.

а) Действие разбавленной серной кислоты на металлы.

В отдельные пробирки положить по несколько кусочков меди, цинка, алюминия, железа и во все пробирки добавить по 5-6 капель разбавленной (2н) H_2SO_4 . Отметить различия в скорости протекания реакций и дать этому объяснение, пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов (см. Приложения). Подготовить эти данные при выполнении

¹ Учитывая, что бром превращается в ионы Br^- , MnO_4^- в Mn^{+2} а $Cr_2O_7^{-2}$ в Cr^{+3} .

² В первой реакции образуется: HIO_3 и S ; во второй ион MnO_4^- превращается в Mn^{+2} ; в третьей ион $Cr_2O_7^{-2}$ в Cr^{+3} .

домашнего задания! Написать уравнения реакций. Указать окислитель и восстановитель.

б) Действие концентрированной серной кислоты на металлы.

(i) В пробирку положить несколько кусочков меди и добавить 3-4 капли концентрированной H_2SO_4 . Пробирку немного подогреть. По запаху (*осторожно!*) определить какой газ выделяется. К выходу пробирки поднести влажную лакмусовую бумажку. Отметить изменение её окраски. Отметить цвет раствора в пробирке и сделать вывод какие ионы присутствуют в растворе. Написать уравнение реакции в ионном и молекулярном виде. Указать окислитель и восстановитель.

(ii) В пробирку положить несколько гранул цинка и добавить 3-4 капли концентрированной H_2SO_4 . Пробирку немного подогреть. Наблюдать помутнение раствора. Объяснить разницу в действии H_2SO_4 (*конц*) на Zn и Cu , используя данные о величинах стандартных электродных потенциалов. В чем принципиальное различие этих реакций от реакций взаимодействия с металлами разбавленной H_2SO_4 ?

с) Действие концентрированной H_2SO_4 на неметаллы. В фарфоровую чашечку положить немного (с горошину) угля и добавить 5-6 капель концентрированной H_2SO_4 . Осторожно нагреть. Влажную лакмусовую бумажку поднести к выделяющемуся газу. По запаху (*осторожно!*) определить какой газ выделяется. Написать уравнение реакции. Указать окислитель и восстановитель.

д) Качественная реакция на ион SO_4^{2-} . Пользуясь таблицей растворимости солей, установить какие катионы могут являться реагентами на ион SO_4^{2-} . Провести соответствующие реакции, отметить цвет и вид осадков. Написать уравнение реакции в ионном и молекулярном виде. Испытать отношения полученных осадков к HCl . Сравнить действие соляной кислоты на $BaSO_4$ и $BaSO_3$. Дать объяснение.

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

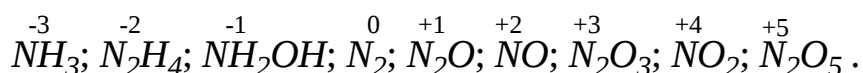
1. Написать электронную формулу последнего энергетического уровня атома серы. Объяснить какие степени окисления и валентность может проявлять сера?
2. В какой степени окисления сера может быть только окислителем, только восстановителем, окислителем и восстановителем?
3. Какой вывод можно сделать о свойствах сероводородной кислоты исходя из её константы диссоциации?
4. Можно ли применять для получения сероводорода из сульфидов азотную кислоту? Ответ обосновать и написать соответствующее уравнение реакции.
5. Написать электронную формулу для иона S^{2-} .
6. Написать реакцию получения SO_2 , нарисовать графическую формулу, определить степень окисления и валентность серы в SO_2 .

7. Показать окислительно-восстановительную способность SO_2 . Подтвердить примерами.
8. Составить схему равновесия в водном растворе SO_2 . Как сместится равновесие: а) при нагревании раствора; в) при добавлении щелочи; с) при добавлении сульфата калия?
9. Написать графическую формулу H_2SO_3 , указать степень окисления и валентность серы.
10. Чем можно доказать, что H_2SO_3 является слабой кислотой?
11. Исходя из стандартных окислительно-восстановительных потенциалов подтвердить возможность окисления сернистой кислоты дихроматом калия ($K_2Cr_2O_7$) в кислой среде, бромом.
12. Привести химические реакции, в которых сернистая кислота проявляет окислительно-восстановительную способность.
13. Дописать уравнения реакций и расставить коэффициенты:
 - а) $H_2S + HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow \dots$
 - б) $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + Na_2S \rightarrow S + Cr_2(SO_4)_3 + \dots$
 - в) $Zn + HCl(\text{разб.}) + Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S + \dots$
14. Написать гидролиз Na_2S в молекулярном и ионном виде.
15. Нарисовать графическую формулу серной кислоты, показать какова степень окисления и валентность атома серы в ионе SO_4^{2-} . Нарисовать схему.
16. В чем состоит принципиальное различие в механизме взаимодействия разбавленной и концентрированной H_2SO_4 с металлами и неметаллами? Написать уравнения соответствующих реакций.
17. Дописать уравнения реакций и расставить коэффициенты:
 - а) $S + H_2SO_4(\text{конц.}) \rightarrow \dots$
 - б) $KMnO_4 + H_2SO_4 + S \rightarrow MnSO_4 + \dots$
 - в) $H_2S + H_2SO_4(\text{конц.}) \rightarrow \dots$
 - г) $H_2SO_4(\text{конц.}) + Fe \rightarrow \dots$
 - д) $H_2SO_4(\text{конц.}) + HI \rightarrow \dots$

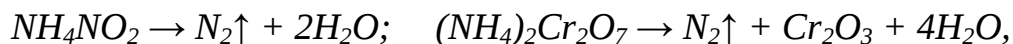
Азот и его соединения

Общая характеристика. Азот относится к p -элементам VI группы. На последнем энергетическом уровне у него находится (ns^2np^3) $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 2s & 2p & & \end{array}$ шесть электронов и нет свободных d -орбиталей. Это можно выразить следующей схемой: Имея три неспаренных электрона, азот может образовать три ковалентных связи за счет их обобществления. В результате между атомами возникает одна δ -связь и две π -связи, $\text{:N} \vdots \text{N:}$. Высокой прочностью тройной связи объясняется химическая инертность свободного азота: энергия диссоциации молекулы азота на атомы равна +940 кДж. Свободная электронная пара азота позволяет ему участвовать в образовании четвертой ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Т.о. в соединениях азот может проявлять валентность равную IV.

В химических реакциях азот может присоединять три и отдавать пять электронов. Поэтому, азот способен проявлять различные степени окисления – от -3 до $+5$:



Получение. В лабораторных условиях азот получают разложением аммонийных солей:



или пропусканием паров аммиака над раскаленными оксидами металлов:

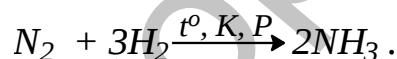


В промышленности N_2 получают из воздуха, который вначале сжимают, а затем путем фракционной перегонки отделяют азот от кислорода и других составляющих воздуха.

Физические и химические свойства. Азот – бесцветный газ без запаха и вкуса, не ядовит. В воде растворим плохо (в одном объеме воды растворяется 2 объема азота). При быстром подъеме водолазов с больших глубин азот может растворяться в крови человека, вызывая кессонную болезнь.

При обычных условиях азот – инертное вещество (взаимодействует лишь с литием: $6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N$). Его химическая активность значительно повышается при: нагревании в присутствии катализаторов, действии ионизирующего излучения, электрического разряда (во время грозы азот реагирует с кислородом: $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$).

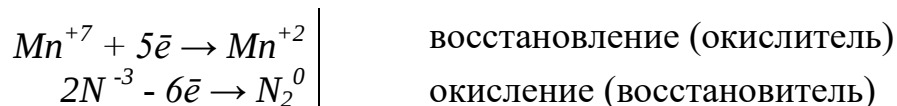
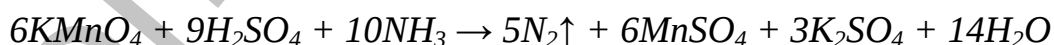
Соединения азота с водородом. Важнейшее водородное соединение азота – аммиак:



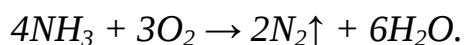
Азот в этой молекуле находится в sp^3 пирамидальной гибридизации. Молекула сильно полярна, азот имеет свободную пару $\bar{e}$. Степень окисления азота в молекуле равна -3 . исходя из этого для аммиака характерны реакции присоединения за счет свободной пары электронов. Поэтому аммиак легко вступает в реакции с кислотами:



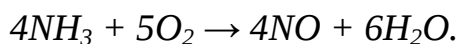
В окислительно-восстановительных реакциях аммиак является сильным восстановителем (в NH_3 степень окисления N равна -3):



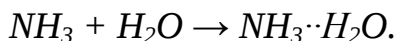
Аммиак при сгорании на воздухе окисляется до свободного азота:



В присутствии катализатора (Pt , Cr_2O_3 и др.) реакция идет при более низкой температуре, и NH_3 окисляется до NO :



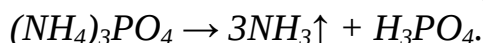
Аммиак хорошо растворяется в воде:



В этом соединении между молекулами аммиака и воды образуются водородные связи. Раствор проявляет слабоосновные свойства. 3% раствор аммиака называется *нашатырным спиртом*.

Аммиак образует много солей. Соли аммония термически мало устойчивы и разлагаются при нагревании. Характер разложения зависит от свойств кислоты, образующей соль.

✓ Если кислота не летуча и не проявляет окислительных свойств, то при разложении соответствующей соли аммиак улетучивается, а кислота остается в сосуде:



✓ Если соль образована летучей кислотой, то при нагревании улетучивается и кислота и аммиак:

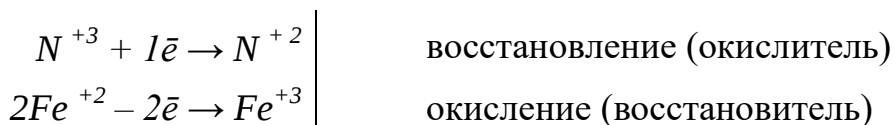
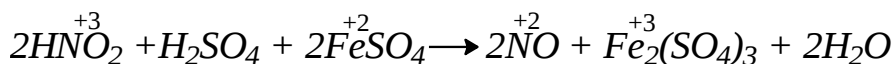
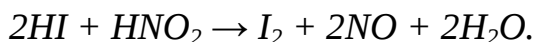


✓ Если же соль аммония образована кислотой, проявляющей окислительные свойства, то при разложении такой соли происходит окисление аммиака:



Аммиак образует и другие водородные соединения: *гидразин* (N_2H_4), *гидроксиламин* (NH_2OH). Известны так же продукты замещения водорода в молекуле аммиака металлами: Na_3N – *нитрид натрия*, неметаллами: $N^{+3}Cl_3^{-1}$ – *трихлорид азота III*.

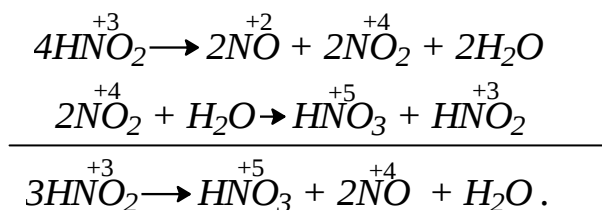
Азотистая кислота HNO_2 – *диоксонитрат водорода*. Ей соответствует кислотный оксид N_2O_3 . в этих соединениях азот находится в степени окисления +3, поэтому азотистая кислота и её ангидрид проявляют окислительно-восстановительную двойственность. Азотистая кислота может окислять HI , HBr , $FeCl_2$, т.е. вступает в реакции с восстановителями при этом сама восстанавливается до NO :



Более сильные окислители окисляют азотистую кислоту до нитратов:

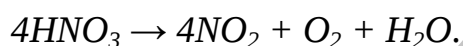


Азотистая кислота способна к реакциям диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления), особенно при нагревании:

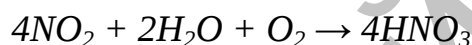


Таковыми же свойствами обладают и соли этой кислоты.

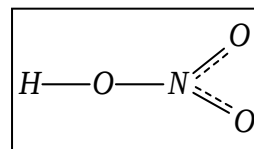
Азотная кислота. Бесцветная, дымящая на воздухе жидкость. На свету и при нагревании разлагается:



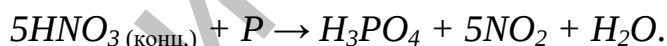
Поэтому её надо хранить в темной посуде. Получают при растворении NO_2 в воде при пропускании кислорода:



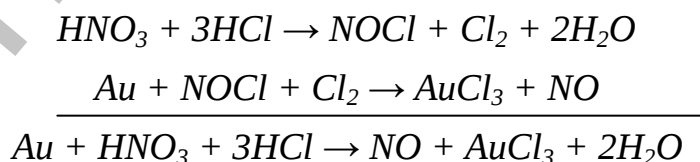
При растворении в воде выделяется много тепла. Концентрированная азотная кислота (65%) является сильным окислителем, и в зависимости от концентрации и силы восстановителя она может восстанавливаться до различных продуктов. Окислителем в азотной кислоте является азот в степени окисления +5. В азотной кислоте валентность азота равна четырем, т.к. у азота нет свободных *d*-орбиталей.



✓ Концентрированная азотная кислота (65%) окисляет неметаллы до высшей степени окисления, а сама восстанавливается до NO_2 :



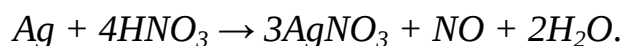
Ряд металлов в концентрированной азотной кислоте пассивируются (покрываются тонкой оксидной пленкой, защищающей от окисления): *Al*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Be*, *Bi* и др. Такие металлы как *Au*, *Pt* не взаимодействуют с концентрированной и разбавленной HNO_3 , но растворяются в царской водке (смесь азотной и соляной кислот в соотношении 1:3):



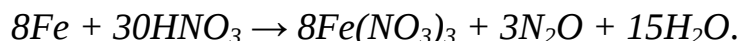
✓ Азотная кислота от 40% и выше при взаимодействии с металлами восстанавливается до NO_2 :



✓ Азотная кислота от 20% до 40% реагируя с металлами стоящими в ряду напряжений после H_2 , восстанавливается до NO :

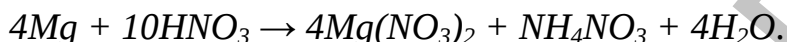


✓ Азотная кислота от 20% до 30% при взаимодействии с металлами средней активности (в ряду напряжений от Ti до H_2) восстанавливается до N_2O :



✓ Азотная кислота меньше 20% с металлами, стоящими в ряду напряжений после H_2 не реагирует.

✓ Азотная кислота 6% и меньше при взаимодействии с активными металлами (стоят в ряду напряжений до Ti), восстанавливается до NH_4NO_3 :



При взаимодействии азотной кислоты любой концентрации с металлами и неметаллами водород никогда не выделяется!

Соли азотной кислоты, в зависимости от металла, входящего в их состав, при нагревании разлагаются следующим образом:

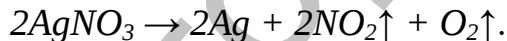
1. если металл стоит в ряду напряжений включительно по магний (Mg):



2. если металл стоит в ряду напряжений от магния (Mg) по медь (Cu):



3. если металл стоит в ряду напряжений после медь (Cu):



Поэтому все нитраты при нагревании проявляют свойства активных окислителей.

Лабораторная работа 10

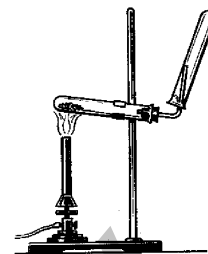
Азот и его соединения

Работая с соединениями азота, проявляйте повышенную осторожность. Многие из них относятся к ядовитым и едким веществам.

Оборудование и реактивы. 1. Штатив с лапкой; 2. Прибор для получения NH_3 из соли аммония; 3. Пробки с газоотводной трубкой; 4. Сухие пробирки; 5. Спиртовки; 6. Фарфоровые ступки; 7. Кристаллизаторы; 8. Шпатели; 9. Лучинки; 10. Стекланные лопатки и палочки; 11. Фильтровальная бумага; 12. Индикаторная бумага: универсальная, лакмусовая (синяя и розовая); 13. Железо (опилки), цинк (гранулы), алюминий (гранулы), медь (стружки), олово (гранулы), свинец (гранулы); 14. Сера; 15. Фосфор (красный); 16. $Ca(OH)_2$ (твердый); 17. NH_4Cl (твердый); 18. H_2SO_4 (концентрированная и разбавленная 1:5); 19. $NaOH$ 2н; 20. Аммиак водный NH_3 (25% и 2н); 21. Азотная кислота HNO_3 (конц., 2н, 40%, 30%, 20%, 6%); 22. Соляная к-та HCl (конц., 2н и разбавленная 1:1); 23. Хлорид бария $BaCl_2$ 1н; 24. Иодид калия KI 0,1н; 25. Перманганат калия $KMnO_4$ 0,1н; 26. Нитрит натрия $NaNO_2$ 1н; 27. Лакмус; 28. Фенолфталеин; 29. Крахмальный клейстер; 30. Резиновые пробки для пробирок.

1. Получение аммиака.

Собрать по рисунку прибор. Взять по два шпателя $NH_4Cl_{(тв.)}$ и $Ca(OH)_{2(тв.)}$ и хорошо перемешать в фарфоровой ступке. *Обладает ли смесь запахом?* Полученной смесью до половины заполнить сухую пробирку, закрыть пробкой с газоотводной трубкой и закрепить в штативе, как показано на рисунке (*почему дно должно быть несколько выше отверстия?*). Не сильно нагреть смесь и собрать выделяющийся аммиак в пробирку (*почему ее надо повернуть дном кверху?*). Через несколько минут, когда пробирка заполнится аммиаком (*как это доказать?*), осторожно снять её с трубки и, не переворачивая, закрыть пробкой, смоченной в воде (*для чего?*). Сохранить пробирку для следующих опытов. Написать уравнение реакции.



2. Свойства аммиака.

а) К концу газоотводной трубки поднести лакмусовую бумажку, (*какую?*) смоченную водой. Что наблюдаете? Затем поднести стеклянную палочку, смоченную HCl (конц.). Что наблюдаете? Дать объяснения наблюдаемым изменениям. Написать уравнения реакций.

б) Пробирку с аммиаком (из опыта 1) опустить отверстием вниз в кристаллизатор с водой (в воду предварительно добавить 5-6 капель фенолфталеина) и, под водой, осторожно приоткрыть пробку. Что происходит? Когда вода перестанет подниматься вверх, закрыть пробирку пробкой, не вынимая из кристаллизатора. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнение реакции. Из пробирки вынуть пробку и прокипятить содержимое в течение 1-2 мин. Отметить изменение цвета. Какие равновесия устанавливаются в водном растворе аммиака? Написать уравнения реакций.

3. Реакция на ион аммония NH_4^+ .

В пробирку налить 10 капель раствора NH_4Cl , прибавить 10 капель раствора $NaOH$ и нагреть. Поднести к отверстию пробирки, не касаясь ее стенок, смоченную водой индикаторную бумажку. *Как изменится ее цвет?* Написать уравнение реакции. Т.к. из газов только аммиак образует раствор со щелочной реакцией, то изменение цвета мокрой индикаторной бумажки в токе газа говорит о том, что исследуемый газ – аммиак (или о его присутствии в испытываемой смеси газов). Кроме того, аммиак имеет специфический запах, позволяющий безошибочно определять его присутствие.

4. Кислородные соединения азота.

Внимание! Все работы с азотной кислотой проводить только под тягой, соблюдая особую осторожность!

а) Окислительно-восстановительные свойства азотистой кислоты и её солей.

В одну пробирку добавить 3-4 капли KI и подкислить 1-2^{-мя} каплями разбавленной H_2SO_4 . В другую – столько же $KMnO_4$ и H_2SO_4 соответственно

(для чего серная кислота?). В обе пробирки прибавить по 3-4 капли раствора NaNO_2 . Объяснить изменение цвета в пробирках. Написать уравнение реакции¹ в ионном и молекулярном виде. Используя величины окислительно-восстановительных потенциалов объяснить, в какой роли выступает NaNO_2 в первой и второй реакциях.

b) Свойства азотной кислоты. (тяга!)

(i) Разложение при нагревании. Налить в пробирку 12-15 капель концентрированной HNO_3 и не сильно нагреть. Внести в пробирку тлеющую лучинку. Написать уравнения реакций разложения азотной кислоты и горения лучинки. Оставшуюся в пробирке кислоту использовать в следующем опыте.

(ii) Взаимодействие HNO_3 различной концентрации с Cu , Zn , Al . Взять пять пробирок (подписать стеклоглафом!) и в каждую добавить по 4-5 капель азотной кислоты разной концентрации согласно

Конц., %	конц. ²	40	30	20	6
№ проб.	1	2	3	4	5

таблице в тексте. Во все пробирки добавить по несколько кусочков меди (если реакция не идет - подогреть). Такой же опыт повторить с железом и алюминием. Обратить внимание на изменение цвета растворов и выделение газов. Дать объяснения. Написать уравнения реакций.

(iii) Действие концентрированной HNO_3 на неметаллы (Осторожно!). В фарфоровую чашечку налить 8-10 капель HNO_3 (конц.), внести серы (с рисовое зерно) и нагреть. Что происходит? Какой газ выделяется? После охлаждения добавить 5-7 капель воды и обнаружить присутствие серной кислоты. Написать уравнения реакций в ионном и молекулярном виде.

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Написать электронную формулу внешнего энергетического уровня атома азота. Исходя из неё объяснить какие валентности и степени окисления может проявлять азот в соединениях.
2. Исходя из метода валентных связей (МВС) и метода молекулярных орбиталей (ММО) объяснить прочность связи в молекуле азота N_2 .
3. При каких условиях осуществляется синтез NH_3 из водорода и азота?
4. Какой тип гибридизации характерен для молекулы аммиака? Определить степень окисления и валентность азота в молекуле NH_3 .
5. Исходя из строения молекулы NH_3 и степень окисления азота, объяснить, какие химические реакции характерны для аммиака. Написать уравнения реакций.
6. Какие химические вещества можно применять для осушения NH_3 .
7. Каким образом можно отличить NH_4Cl от NaCl ? Ответ пояснить. Чем обусловлено применение NH_4Cl при пайке?

¹ В первой пробирке образуется NO (как это доказать?), а во второй образуется Mn^{+2} и нитрит ион превращается в нитрат.

² Использовать из Опыта 4b(i).

8. Написать уравнения гидролиза хлорида аммония и карбоната аммония. Указать pH растворов.
9. Написать графические формулы азотистой и азотной кислот. Указать тип гибридизации азота в этих кислотах. Какую степень окисления и валентность проявляет в HNO_3 и HNO_2 азот.
10. Какие свойства проявляют нитриты в окислительно-восстановительных реакциях. В какой среде протекают эти реакции? Приведите примеры.
11. Приведите примеры окисления различных металлов и неметаллов азотной кислотой различной концентрации (конц., 40%, 30%, 20%, 6%). Написать уравнения реакций. Дать объяснения.
12. Написать уравнения реакций термического разложения нитратов натрия, меди(II), ртути(II).
13. Дописать уравнения реакций:
 - a) $CuS + HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow H_2SO_4 + \dots$
 - b) $Al + KOH + KNO_3 (\text{сплавление}) \rightarrow K_3AlO_3 + NH_3 + \dots$
 Расставить коэффициенты.
14. Сколько граммов $NaNO_2$ надо для восстановления в кислой среде $KMnO_4$ содержащегося в 250 мл 0,1М раствора? (Ответ: 4,31г)
15. Сколько dm^3 2н раствора можно приготовить из 500 dm^3 68% раствора HNO_3 ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$).

Фосфор и подгруппа мышьяка (мышьяк, сурьма, висмут)

Общая характеристика. Это p -элементы пятой группы. На последнем энергетическом уровне у них находится пять

$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$				
s	p			d			

 электронов и, в отличие от азота, имеются свободные d -орбитали. При возбуждении атома один из s -электронов переходит на d -орбиталь. Поэтому для этих элементов (в отличие от азота) характерны степени окисления: -3, +3, +5 и максимальная валентность V.

Физические и химические свойства. Наиболее устойчивые соединения со следующими степенями окисления: для фосфора и мышьяка +5 (поэтому под действием сильных окислителей в водном растворе соединения P и As окисляются до степени окисления +5), для сурьмы и висмута устойчивы соединения со степенью окисления +3. Соединения со степенью окисления +5 являются сильными окислителями и, поэтому, неустойчивы. Для фосфора, мышьяка и сурьмы характерны аллотропные модификации. Фосфор – это неметалл, мышьяк и сурьма обладают амфотерными свойствами, их металлические модификации обладают большой хрупкостью и слабой электропроводностью. По сравнению с азотом, фосфор и элементы подгруппы мышьяка более активны. В ряду напряжений As , Sb , Bi стоят после H_2 . Они вступают в реакцию с разбавленной HNO_3 (<65%). Например: мышьяк окисляется до H_3AsO_3 (ортомышьяковистая кислота или триоксиарсенит III водорода), сурьма – до Sb_2O_3 , а висмут до $Bi(NO_3)_3$. Сама кислота восстанавливается до NO . Концентрированная азотная кислота при нагревании окисляет: фосфор и мышьяк до кислот H_3PO_4 и H_3AsO_4 , сурьму до высшей степени окисления +5 (Sb_2O_5), а висмут до $Bi(NO_3)_3$. Сама кислота во всех перечисленных случаях восстанавливается до NO_2 .

Элементы подгруппы мышьяка так же взаимодействуют с H_2SO_4 (конц.) при нагревании. Мышьяк окисляется до $HAsO_2$ (метамышьяковистая кислота или диоксиарсенат III водорода). Сурьма и висмут – до солей, и получаются соответственно $Sb_2(SO_4)_3$ и $Bi_2(SO_4)_3$. При этом серная кислота восстанавливается до SO_2 .

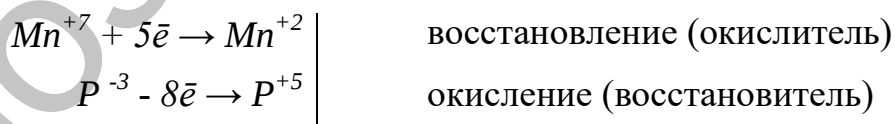
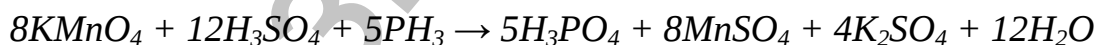
Таким образом, в подгруппе от азота к висмуту ослабевают окислительные и усиливаются восстановительные свойства, т.е. усиливаются металлические свойства.

Белый фосфор очень токсичен. Это связано с его высокой реакционной активностью, хорошей растворимостью в жирах и, следовательно, способностью проникать через мембраны клеток. Летальная доза фосфора для человека равно приблизительно 0,1г (мышьяка – 0,1-0,3г). Остальные аллотропные модификации фосфора вследствие их нерастворимости не токсичны.

Соединения с водородом. Фосфор с водородом образует *фосфин* PH_3 – токсичный бесцветный газ с неприятным запахом, и другие соединения. Элементы подгруппы мышьяка непосредственно с водородом не соединяются, получают их только при взаимодействии арсенидов (Mg_3As_2), антимонидов (Mg_3Sb_2), висмутидов с разбавленной соляной кислотой:



Таким способом можно получить *арсин* AsH_3 , *стибин* SbH_3 и *висмутин* BiH_3 . По сравнению с аммиаком гидриды фосфора и элементов подгруппы мышьяка неустойчивы, разлагаются при нагревании (термическая устойчивость падает к BiH_3 , который разлагается уже в момент выделения). Гидриды изучаемых элементов проявляют сильные восстановительные свойства, которые растут к BiH_3 . Например:



Для фосфора характерно образование связей с кислородом в неорганических и биоорганических соединениях. Элементы подгруппы мышьяка так же проявляют большую способность к образованию связи с кислородом и с серой¹.

Кислородные соединения. Фосфор и элементы подгруппы мышьяка сгорают в кислороде, и в зависимости от его количества образуют два типа оксидов. При недостатке O_2 образуются оксиды $Э_2O_3$, при избытке – $Э_2O_5$. Оксиды фосфора и элементов мышьяка – белые твердые вещества (Bi_3O_3 – желтый). Оксиды фосфора P_2O_3 (существует в виде нескольких моди-

¹ Поэтому элементы подгруппы мышьяка в природе встречаются в виде сульфидов As_2S_3 , Sb_2S_3 , Bi_2SbS_3 .

фикаций; обычная форма имеет молекулярную решётку, образованную молекулами P_4O_6 (см. рис. 10), каждая из которых состоит из четырех пирамид PO_3 с атомом фосфора на вершине и атомами кислорода в основании) и мышьяка As_2O_3 хорошо растворимы в воде, а Sb_2O_3 и Bi_2O_3 в воде почти нерастворимы.

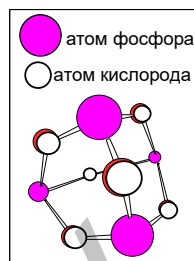
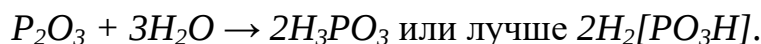
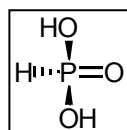


Рис. 10. Оксид фосфора P_4O_6



Молекула H_3PO_3 имеет тетраэдрическое строение (sp^3 -ги-

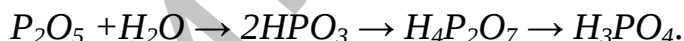


бридизация атома фосфора). Поэтому она является слабой двухосновной кислотой ($K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³). P_4O_6 является кислотным оксидом. Оксид As_2O_3 растворяется в воде и обладает слабыми амфотерными свойствами:



Элементы подгруппы мышьяка образуют гидроксиды. У $Bi(OH)_3$, как и у H_3AsO_3 проявляются амфотерные свойства.

Оксид фосфора (V) P_2O_5 в газообразном состоянии имеет состав P_4O_{10} , т.к. состоит из четырех тетраэдров PO_4 , каждый из которых связан с тремя соседними через общие атомы кислорода. При н.у. это твердые вещества. P_2O_5 жадно поглощает воду, поэтому его применяют для осушения газов и органических растворителей. При растворении P_2O_5 в воде происходит последовательное образование мета-, пиро- и ортофосфорной кислот:



Наибольшее значение имеет ортофосфорная кислота. При взаимодействии As_2O_5 с водой образуется мышьяковая кислота (или тетраоксоарсенат V водорода):



Это слабые трехосновные кислоты, константы диссоциации их численно близки и представлены в таблице 13.

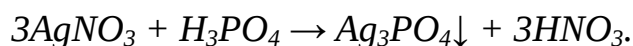
Таблица 13. Константы диссоциации слабых трехосновных кислот H_3PO_4 и H_3AsO_4

	K_1	K_2	K_3
H_3PO_4	$7,52 \cdot 10^{-3}$	$6,23 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$
H_3AsO_4	$5,06 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-12}$

Оксиды Sb_2O_5 и Bi_2O_5 в воде практически не растворяются.

Ортофосфорная и мышьяковая кислоты образуют три типа солей: гидрофосфаты Na_2HPO_4 и гидроарсенаты Na_2HAsO_4 , дигидрофосфаты NaH_2PO_4 и дигидроарсенаты NaH_2AsO_4 , фосфаты $Ca_3(PO_4)_2$ и арсенаты $Ca_3(AsO_4)_2$.

Качественной реакцией на ион PO_4^{3-} является образование желтого осадка при взаимодействии с нитратом серебра $AgNO_3$:



Другой характерной реакцией на анион PO_4^{3-} может служить реакция с молибдатом аммония при нагревании в присутствии азотной кислоты (выпадает желтый осадок).



Все фосфаты подвергаются гидролизу так же, как и соли сурьмы и висмута в степень окисления +3.

Лабораторная работа 11

Фосфор, мышьяк, сурьма, висмут и их соединения

Внимание! Все опыты с белым и красным фосфором проводить под тягой! Белый фосфор ядовит и легко воспламеняется. В случае попадания белого фосфора на кожу необходимо сразу же удалить его, обожженное место промыть раствором $AgNO_3$, $KMnO_4$ или $CuSO_4$, наложить повязку и обратиться к врачу. Все соединения мышьяка ядовиты, поэтому при работе с ними следует соблюдать особую осторожность!

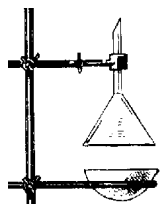
Оборудование и реактивы. 1. Универсальная индикаторная бумага; 2. Водяная баня; 3. Штатив с кольцом и лапкой; 4. Фарфоровая чашка; 5. Фарфоровая ступка; 6. Спиртовки; 7. Держатели для пробирок; 8. Щипцы тигельные; 9. Вата; 10. Аппарат Киппа для получения CO_2 ; 11. Лучинки; 12. Сурьма; 13. Висмут; 14. Красный фосфор; 15. HNO_3 (конц.) и 2н; 16. HCl_3 (конц.) и разбавленная; 17. H_2SO_4 (конц.) и разбавленная; 18. H_3PO_4 1н; 19. молибдат аммония $(NH_4)_2MoO_4$ 2 %; 20. растворы: Na_3PO_4 1н, Na_2HPO_4 1н, NaH_2PO_4 1н; 21. $NaOH$ 2н; 22. хлорид висмута $BiCl_3$ 0,5н; 23. Хлорид сурьмы $SbCl_3$ 0,5н; 24. Лакмус.

1. Свойства красного, и белого фосфора (тяга!).

Положить на дно сухой пробирки немного (с горошину) красного фосфора, заполнить пробирку CO_2 из аппарата Киппа, закрыть ватой и нагреть то место, где лежит фосфор. Наблюдать возгонку красного фосфора и образование налета белого на холодной части пробирки. Написать уравнение реакции. Каковы условия перехода красного фосфора в белый? Поместить пробирку в темное место. Что наблюдаете? Под тягой вынуть вату из пробирки и осторожно снять лучинкой немного белого фосфора со стенок пробирки, вынести на воздух. Что происходит с лучинкой? Написать уравнение реакции. Сделать вывод, какая форма фосфора более активна (пробирку оставить под тягой).

2. Получение оксида фосфора V (тяги!).

В фарфоровую чашку положить немного красного фосфора (с косточку черешни), поставить на кольцо, закрепленное в штативе. Над чашкой закрепить в штативной лапке воронку (трубкой кверху), на которую надеть сухую пробирку (см. рисунок). Зажечь фосфор лучиной. Наблюдать образование густого белого дыма. Что это? Написать уравнение реакции. Когда фосфор сгорит, подержать пробирку 1-2 мин на воздухе, наблюдать распыливание фосфорного ангидрида. Написать уравнение реакции. Сохранить пробирку для следующего опыта.



3. Получение мета- (HPO_3) и ортофосфорной (H_3PO_4) кислот.

Со стенок пробирки (из опыта 2) смыть из пипетки фосфорный ангидрид 10-12 каплями $H_2O_{\text{дист.}}$, полученный раствор разделить на две части. К одной по каплям добавить лакмус или опустить индикаторную бумажку, во вторую – добавить 5-10 капель молибдата аммония $(NH_4)_2MoO_4$ подкисленного раствором HNO_3 , смесь нагреть. Что наблюдаете? Какой вид и цвет осадка? Уравнение данной реакции записать в ионном виде.



Что является реактивом на ион PO_4^{3-} ?

4. Соли ортофосфорной кислоты.

Фосфаты натрия. Их гидролиз. На универсальную индикаторную бумажку капнуть по одной капле растворов: гидро-, дигидрофосфата, и фосфата натрия. Какова pH данных растворов? Написать в молекулярном ионном и виде уравнения гидролиза данных солей. Для объяснения полученных данных использовать константы диссоциации H_3PO_4 по ступеням (см. таблицу 13).

5. Взаимодействие сурьмы Sb и висмута Bi с концентрированными и разбавленными кислотами HNO_3 , H_2SO_4 , HCl (тяги!).

а) в три пробирки налить по 4-5 капель разбавленных кислот: HNO_3 , H_2SO_4 , HCl и, в каждую, добавить по 1-2 кусочка сурьмы. Если реакция не идет – слегка подогреть. Что наблюдаете? Написать уравнения реакций. Опыт повторить с висмутом. Написать уравнения реакций.

б) в две пробирки (*Осторожно!*) добавить по 4-5 капель концентрированных азотной и серной кислот. Внести по 1-2 кусочка сурьмы (если реакция не идет, подогреть). Что наблюдаете? Написать уравнения реакций. Опыт повторить с висмутом. Сравнить активность сурьмы и висмута в реакциях, используя значения окислительно-восстановительных потенциалов.

6. Гидролиз солей сурьмы (III) и висмута (III).

В одну пробирку взять 3-4 капли соли $SbCl_3$, в другую – $BiCl_3$. Испытать растворы лакмусовой бумажкой. В каждую пробирку по каплям добавлять дистиллированную воду до появления осадка. Объяснить, почему при

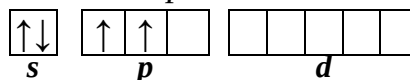
разбавлении раствора появляется осадок. Написать уравнения гидролиза $SbCl_3$ и $BiCl_3$, учитывая, что выпавшие осадки это: оксохлорид сурьмы $SbOCl$ и оксохлорид висмута $BiOCl$. Написать уравнения гидролиза в ионном и молекулярном виде. К полученным осадкам добавить по несколько капель HCl (конц.). Объяснить наблюдаемые явления с позиции смещения химического равновесия.

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

- Исходя из строения последнего энергетического уровня объяснить какие степени окисления и валентность проявляют фосфор и элементы подгруппы мышьяка.
- Какие аллотропные модификации фосфора и элементов подгруппы мышьяка существуют? Объяснить различную химическую активность аллотропных модификаций фосфора.
- Почему при взаимодействии P , As , Sb , Bi с HNO_3 (конц.) и H_2SO_4 (конц.) получаются различные продукты? Дать объяснения. Написать уравнения реакций.
- Исходя из электроотрицательности элементов P , As , Sb , Bi объяснить, как изменяются прочность молекул и восстановительные свойства *фосфина, арсина, стибина и висмутина*?
- Написать графические формулы *мета-*, *ортофосфорной* и *мышьяковой* кислот. Указать степень окисления фосфора и мышьяка в этих соединениях.
- Какие свойства проявляют кислородсодержащие соли мышьяка и висмута, в которых эти элементы находятся в степени окисления: +3, +5, в окислительно-восстановительных реакциях?
- Написать уравнения гидролиза следующих соединений: а) PCl_5 ; б) $Sb(NO_3)_3$; в) $Bi(NO_3)_3$, в молекулярном и ионном виде.
- Осуществить превращения: $Ca_3P_2 \rightarrow PH_3 \rightarrow PH_4ClO_4$
- Дописать уравнения и расставить коэффициенты:
 - $P_{\text{(белый)}} + AgNO_3 + H_2O \rightarrow \dots$
 - $PH_3 + CuSO_4 + H_2O \rightarrow \dots$
 - $As + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + \dots$
 - $Sb + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow KCl + \dots$
- Какой объем 0,1н раствора $NaOH$ необходим для нейтрализации ортофосфорной кислоты, полученной из 0,31 г $Ca_3(PO_4)_2$, если продуктом реакции является гидрофосфат Na ? (Ответ: 40 см³).
- Какое количество оксида мышьяка III может быть окислено в мышьяковую кислоту, 20 см³ 64% раствора HNO_3 ($\rho = 1,4$ г/см³), если HNO_3 восстанавливается до NO ? (Ответ: 0,21 моль)

p-элементы IV группы

Общая характеристика. Углерод и кремний относятся к p-элементам IV группы ПСЭ. На последнем энергетическом уровне у них находятся четыре $\bar{e}$, поэтому при возбуждении атомов один из s-электронов может переходить на свободную p-орбиталь (начиная с кремния появляется вакантная d-орбиталь, отсутствующая у углерода). Следовательно, в невозбужденном состоянии углерод и кремний могут проявлять степень окисления +2, а в возбужденном +4. радиусы атомов элементов закономерно возрастают с увеличением



порядкового номера. В этом же направлении снижаются энергия ионизации и электроотрицательность. В подгруппе при переходе от *C* к *Pb* уменьшается роль неподеленной пары $\bar{e}$ на *s*-орбитали при образовании химической связи. Поэтому, для углерода, кремния и германия наиболее характерна степень окисления +4, а для олова и свинца +2. В состав живой материи углерод, кремний и германий входят в степени окисления +4, а свинец и олово в степени окисления +2. Элементы этой подгруппы могут проявлять степень окисления -4, например в летучих гидридах ЭH_4 .

Таблица 14. Свойства *p*-элементов IV группы

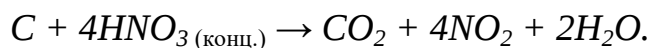
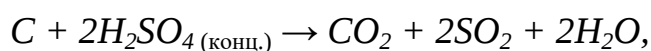
Свойство	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Ge</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>
Атомный радиус ¹ , нм	0,077	0,117	0,122	0,158	0,175
Первая энергия ионизации ² атома $\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+, \text{кДж/моль}$	1086	787	762	709	716
Сродство атома к электрону, эВ	1,26	1,38	1,11	1,23	0,36
Относительная электроотрицательность	2,5	1,9	2,01	1,7	1,6
Стандартный электродный потенциал (φ°), В		-0,99	-0,07	-0,14	-0,13
Температура плавления ($t_{\text{пл.}}$), °C	3750	1415	937	232	327

Для углерода известно огромное число соединений, имеющих важное значение для протекания жизненных процессов и химия этого элемента изучается отдельно (органическая химия). Огромное количество органических соединений обусловлено способностью атомов углерода образовывать прочные связи друг с другом. Энергия связи *C–C* равна 368 кДж/моль, а для *Si–Si* составляет 222 кДж/моль. Это обстоятельство является причиной того, что кремний образует гораздо меньше соединений. Для углерода характерно образование нескольких аллотропных форм: алмаз, графит, α и β -карбин, а в 1990 г. были получены фуллерены (C_{60}). Для кремния известна кристаллическая и аморфная модификации.

Физические и химические свойства. В обычных условиях элементы данной подгруппы устойчивы по отношению к воздуху и воде. Только свинец на воздухе покрывается тонкой оксидной пленкой.

С разбавленными кислотами *C*, *Si*, *Ge* не взаимодействуют.

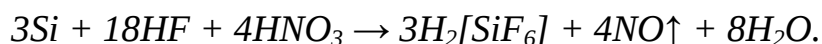
Углерод взаимодействует с концентрированными кислотами при нагревании:



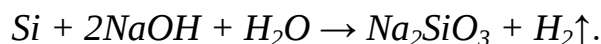
¹ Для углерода, кремния и германия ковалентные, для олова и свинца – металлические атомные радиусы.

² Энергию ионизации часто выражают в электрон-вольтах (эВ). 1 эВ $\approx 1,60219 \cdot 10^{-19}$ Дж $\approx 96,45$ кДж/моль (т.к. $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$).

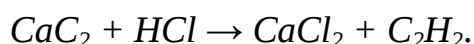
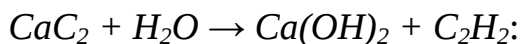
Кремний растворяется в смеси плавиковой и азотной кислот:



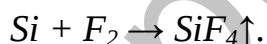
Кремний так же растворяется в щелочах:



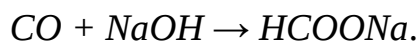
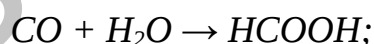
Известно большое число соединений углерода с металлами (карбиды). Некоторые карбиды разлагаются водой и кислотами до следующих веществ:



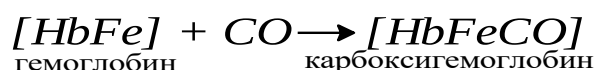
Углерод и кремний реагируют при высоких температурах с кислородом, галогенами, серой и др. неметаллами. Наибольшее практическое применение находит тетрахлорид углерода (четырёххлористый углерод), который является хорошим растворителем жиров, масел, смол. Он обладает значительным преимуществом перед другими органическими растворителями, т.к. не горюч. Кремний при обычных условиях реагирует со фтором:



Углерод и кремний сгорают в кислороде, и в зависимости от условий образуют ЭО или ЭО₂. СО относится к безразличным оксидам, т.е. несолеобразующим. Это связано с тем, что при обычных условиях СО очень плохо растворим в воде и не взаимодействует со щелочами и кислотами, т.к. молекула СО очень прочная за счет образования тройной связи между атомом кислорода и углерода $\text{C} \equiv \text{C}$. Однако при высокой температуре и давлении оксид углерода (II) реагирует с водой и щелочами:

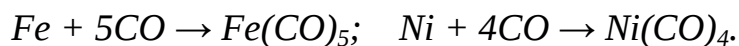


Оксид углерода (II) чрезвычайно ядовитый газ без цвета и запаха. При отравлении угарным газом в организме происходит следующая реакция:

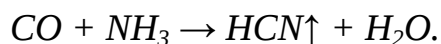


В результате связывания дыхательного пигмента гемоглобина нарушается газообмен (перенос кислорода от легких к тканям (клеткам) и углекислого газа в обратном направлении) происходит отравление организма на фоне кислородной недостаточности (т.н. угар).

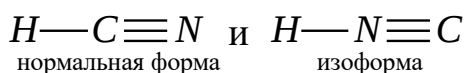
Для СО характерны реакции присоединения. При высоких температурах ряд металлов реагирует с оксидом углерода (II) с образованием карбониллов:



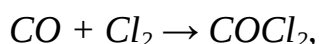
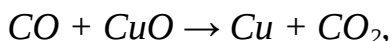
При нагревании до 500 °С и присутствии катализатора CO реагирует с аммиаком:



Образуется цианистый водород или *синильная кислота*, сильнейший яд. Она существует в двух изомерных формах:



Оксид углерода (II) часто используют как восстановитель:



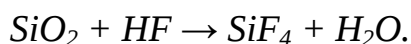
Во второй реакции образуется фосген ($COCl_2$) – бесцветный газ с характерным запахом прелого сена¹, относится к числу наиболее опасных ядов.

Оксиды углерода (IV) и кремния (IV) относятся к кислотным оксидам. CO_2 – газ без цвета и запаха, растворим в воде ($\approx 1:1$ по объему). Раствор CO_2 в воде имеет $pH < 7$, т.к. в растворе образуется слабая угольная кислота:

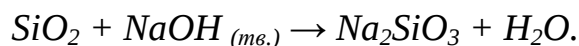


Это двухосновная кислота. Константа диссоциации по первой ступени равна $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$, а по второй – $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11} \text{ моль/дм}^3$. Угольная кислота образует два ряда солей: гидрокарбонаты $NaHCO_3$ и карбонаты Na_2CO_3 . Все гидрокарбонаты растворимы в воде, а из карбонатов – только соли щелочных металлов и аммония. Карбонаты щелочных металлов термостабильны и при нагревании плавятся. Карбонаты других металлов и аммония при нагревании разлагаются с выделением углекислого газа.

Оксид кремния (IV) SiO_2 или песок, твердое вещество, не растворим в воде. Взаимодействует с плавиковой кислотой:

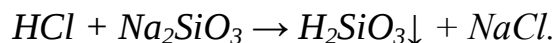


Медленно растворяется в щелочах. Для превращения SiO_2 в растворимые соли его сплавляют со щелочью или Na_2CO_3 (содой):



¹ Смертельная концентрация в воздухе 0,1-0,3 мг/л при экспозиции 15 мин. В 1-ю мировую войну использовался как боевое отравляющее вещество удушающего действия.

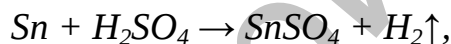
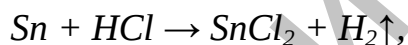
Оксид кремния (IV) является ангидридом кремневой кислоты. Эта кислота почти не растворима в воде, но образует коллоидные (колло- клей) растворы. Получают её действуя сильными кислотами на силикат *Na*:



Кремневая кислота слабее угольной, поэтому её соли в растворе подвергаются сильному гидролизу.

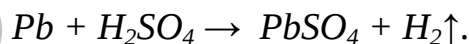
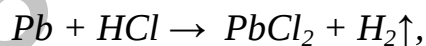
Подгруппа германия (*Ge*, *Sn*, *Pb*). Соединения этих элементов в степени окисления +2 проявляют сильные восстановительные свойства, а в степени окисления +4 являются сильными окислителями. Эта способность в подгруппе усиливается к свинцу. В ряду напряжения *Sn* и *Pb* расположены до H_2 , а *Ge* – после. Поэтому германий не взаимодействует с разбавленными кислотами. Олово и свинец стоят рядом с водородом, поэтому реакции их окисления ионом H^+ идет медленно. Кислородные кислоты (HNO_3 , H_2SO_4) взаимодействуют более интенсивно.

При взаимодействии олова и свинца с разбавленными HCl , H_2SO_4 , HNO_3 образуются следующие продукты:

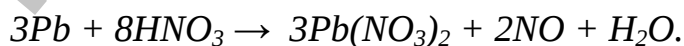


Во всех трех реакциях образуются соли, что подтверждает металлические свойства олова. При взаимодействии с азотной кислотой водород не выделяется, т.к. он окисляется до воды.

Свинец реагирует с разбавленной соляной и серной кислотами только при нагревании, т.к. образующиеся на поверхности соли $PbCl_2$ и $PbSO_4$ на холоду в этих кислотах не растворяются.

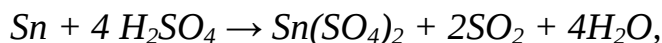
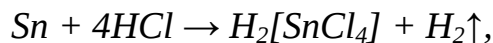


В разбавленной азотной кислоте свинец растворяется:

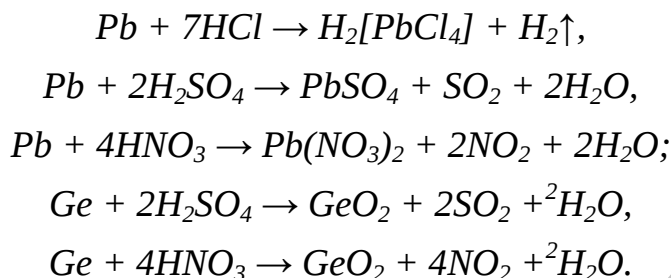


В этих реакциях свинец проявляет металлические свойства.

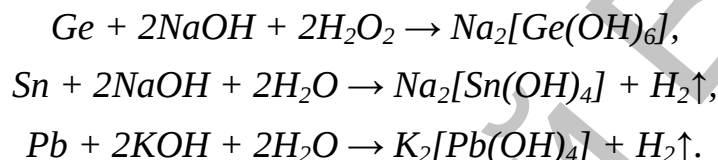
Взаимодействие с концентрированными кислотами *Ge*, *Sn* и *Pb* несколько отличаются. В этих реакциях уже заметно проявление неметаллических свойств олова и свинца.



Германий с HCl (конц.) не реагирует. Свинец в HNO_3 (конц.) и H_2SO_4 (конц.) пассивируется и реакция идет только при нагревании:



Германий, олово и свинец проявляют амфотерные свойства и взаимодействуют со щелочами:

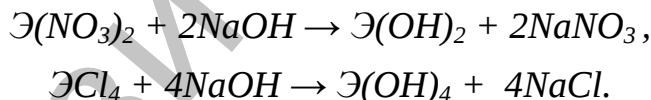


Все три элемента образуют оксиды $ЭО$ и $ЭО_2$. В степени окисления +2 они проявляют восстановительные свойства, а в степени окисления +4 являются окислителями. Диоксид свинца является сильным окислителем.

В ряду $GeO_2 - SnO_2 - PbO_2$ наблюдается усиление основных и окислительных свойств.



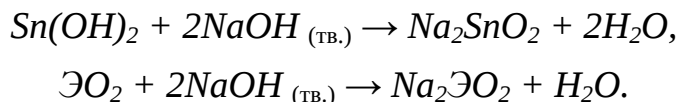
Ge , Sn и Pb образуют гидроксиды. Получают их при взаимодействии соли со щелочью:



Основные свойства преобладают только у гидроксидов свинца, у $Ge(OH)_2$ больше выражены кислотные свойства. Гидроксиды всех трех элементов проявляют амфотерные свойства, реагируют со щелочами:



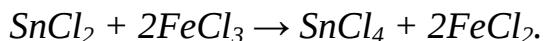
При сплавлении гидроксида (оксида) олова (II) или свинца (II) со щелочами образуются соли:



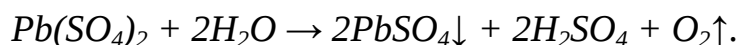
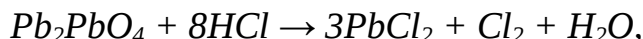
Соли олова и свинца обладают окислительно-восстановительными свойствами. Так, соли олова (II) в щелочной среде проявляют восстановительные свойства сильнее, чем в кислой:



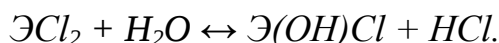
В нейтральной и кислой среде Sn^{+2} так же выступает в роли восстановителя:



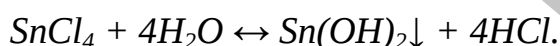
Соли свинца в степень окисления +4 являются сильными окислителями:



Соли Sn^{+2} и Pb^{+2} легко гидролизуются:



Соли Sn^{+4} существуют только в кислой среде, т.к. они подвержены гидролизу еще сильнее:



Лабораторная работа 12

Углерод, кремний, олово, свинец и их соединения

Все работы с кислотами и щелочами проводить под тягой. Соединения свинца ядовиты, поэтому после проведения опытов с соединениями свинца необходимо тщательно вымыть руки с мылом!

Оборудование и реактивы. 1. Аппарат Киппа для получения CO_2 (раствор HCl 1:1, мрамор); 2. Фарфоровая ступка; 3. Пробки с газоотводными трубками (под прямым углом); 4. Щипцы тигельные; 5. Древесный уголь, активированный; 6. Олово, свинец (гранулы); 7. H_2SO_4 (конц.) и разбавленная; 8. HCl (конц.) и разбавленная; 9. HNO_3 (конц.); 10. NaOH (конц.), 2н раствор и 40%; 11. Аммиак; 12. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ насыщенный раствор; 13. NaHCO_3 1н раствор; 14. Na_2CO_3 2н раствор; 15. SnCl_2 0,5н раствор; 16. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,5н; 17. Ацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,5н; 18. K_2CO_3 1н раствор; 19. NH_4Cl насыщенный раствор; 20. Na_2SiO_3 концентрированный раствор; 21. Бумага (0,5 листа А4); 22. Фенолфталеин; 23. Нейтральный раствор лакмуса; 24. Индикаторная бумага.

1. Восстановительные свойства угля.

На листе бумаги перемешать равные по объему порции (с горошину) CuO и мелко измельченного древесного угля. Смесь пересыпать в сухую пробирку, закрепить её в держателе и сильно нагреть (3-4 мин.). После этого смесь высыпать на бумагу и отметить цвет полученного продукта. Написать уравнение реакции.

2. Получение и свойства оксида углерода (IV).

а) В одну пробирку налить 10-12 капель H_2O и добавить 1-2 капли лакмуса. Из аппарата Киппа пропустить углекислый газ в пробирку. Наблюдать за изменением цвета раствора. Прокипятить раствор. Что наблюдаете? Написать уравнение реакции.

б) в другую пробирку налить 10-12 капель известковой воды $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Пропускать, внимательно наблюдая, углекислый газ. После выпадения осадка продолжать пропускание CO_2 до растворения осадка. Содержимое пробирки разделить на две части. Одну пробирку нагреть, а в другую добавить 5-7 капель $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Что наблюдаете? Написать уравнения реакций.

3. Гидролиз солей угольной кислоты.

На полоску универсальной индикаторной бумаги нанести по капле растворов Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 . Отметить pH растворов. Какая соль даёт большее значение? Написать уравнения реакций в ионном и молекулярном виде.

4. Получение гидрогеля кремневой кислоты.

В две пробирки налить по 7-10 капель Na_2SiO_3 . В одну прилить 3-4 капли разбавленной HCl , в другую – пропустить CO_2 из аппарата Киппа. Что наблюдаете? Написать уравнения реакций. Дать объяснения.

5. Гидролиз солей кремневой кислоты.

а) на полоску универсальной индикаторной бумаги нанести каплю раствора Na_2SiO_3 . Отметить значение pH . Написать уравнение гидролиза в ионном и молекулярном виде.

б) в пробирку прилить 7-8 капель Na_2SiO_3 (конц.) и добавить при помешивании 10-12 капель насыщенного раствора NH_4Cl . Наблюдать выпадение осадка и выделение газа. Написать уравнения реакций в ионном и молекулярном виде.

6. Взаимодействие олова и свинца с концентрированными и разбавленными кислотами (тяга!).

а) в три пробирки положить по кусочку олова и добавить по 5-6 капель разбавленных кислот: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 . Повторить опыт по такой же схеме со свинцом. Что наблюдаете? Написать уравнения реакций.

б) в три пробирки положить по кусочку свинца и добавить по 5-6 капель концентрированных кислот: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 . Если реакция не идет – слегка подогреть. Что наблюдаете? Написать уравнения реакций.

7. Взаимодействие олова и свинца с концентрированными щелочами.

В одну пробирку положить кусочек олова, в другую – свинца. В каждую прилить по 5-6 капель NaOH (конц.). Если реакция не идет – слегка подогреть. Что наблюдаете? Написать уравнения реакций¹.

8. Получение и свойства гидроксидов олова (II) и свинца (II).

В одну пробирку добавить 5-6 капель растворимой соли олова (II), в другую – столько же свинца (II). В каждую пробирку осторожно, по

¹ В результате реакции в первой пробирке образуется тетрагидроксостаннат (II) натрия $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$, а во второй пробирке тетрагидроксоплюмбат (II) натрия $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$.

каплям, прибавить разбавленный раствор щелочи до образования осадка. Избегать избытка щелочи! *Почему?* Отметить цвет и характер осадка. Написать уравнения реакций. Разделить содержимое пробирок на две части (из каждой отлить половину в другую пробирку). В одну партию пробирок добавить избыток щелочи, а в другую – разбавленную кислоту (HCl , H_2SO_4). Написать уравнения реакций в ионном и молекулярном виде.

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Начертить схему распределения в энергетических ячейках электронов последнего энергетического уровня атомов C , Si , Sn , Pb . Исходя из этого объясните какие степени окисления и почему могут проявлять в соединениях атомы этих элементов.
2. Какую роль могут выполнять простые вещества углерод, кремний, олово и свинец в окислительно-восстановительных реакциях?
3. Пользуясь приведенной ниже таблицей сравнить между собой прочность химических связей, образуемых атомами кремния и углерода, сделать выводы:

- а) Какие соединения углерода должны быть прочнее, чем аналогичные соединения кремния?

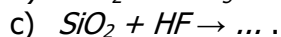
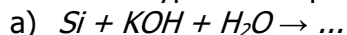
связь	энергия связи, кДж/моль	связь	энергия связи, кДж/моль
$C-H$	410	$Si-H$	310
$C-O$	335	$Si-O$	440
$C-C$	347	$Si-Si$	210

- б) Чем объяснить существование огромного количества органических соединений?

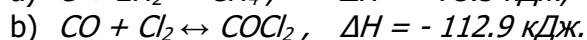
4. Объяснить прочность химической связи в молекуле CO с помощью методов ВС и МО.
5. Сравнить окислительно-восстановительные свойства углерода и оксида углерода (II). Написать уравнения соответствующих реакций.
6. Как наиболее простым способом различить карбонаты и силикаты?
7. Объяснить, что происходит при пропускании CO_2 в недостатке и избытке через известковую воду $Ca(OH)_2$?
8. Написать уравнения гидролиза Na_2CO_3 и Na_2SiO_3 в молекулярном и ионном виде.
9. Написать уравнения реакций взаимодействия Ge , Sn , Pb с концентрированными соляной, серной и азотной кислотами. В каких реакциях видно проявление металлических и неметаллических свойств этих элементов?
10. Как и почему изменяются:
 - а) Восстановительные свойства в ряду Ge^{+4} , Sn^{+4} , Pb^{+4} ;
 - б) Окислительные свойства в ряду Ge^{+4} , Sn^{+4} , Pb^{+4} ;
 Подтвердить рассуждения с помощью химических реакций.
11. Каковы особенности взаимодействия элементов подгруппы германия со щелочами? Написать соответствующие уравнения реакций.
12. Почему растворы солей олова готовят на подкисленной воде? Дать обоснованный ответ.
13. Произойдут ли реакции в растворах между следующими веществами:
 - а) $SnCl_2$ и $FeCl_3$;
 - б) $Pb(NO_3)_2$ и Cd ;
 - в) $FeCl_2$ и $Pb(NO_3)_2$;
 - г) $SnCl_2$ и Cu .

Использовать стандартные окислительно-восстановительные потенциалы.

14. Закончить уравнения реакций и расставить коэффициенты:



15. Как повлияет понижение температуры и уменьшение давления на равновесие реакций:



16. Какой объем воздуха, измеренного при $p = 98,64$ кПа и $t = 20$ °С, потребуется для сжигания 200 см³ силана? (Ответ: 2,1 дм³)

17. Какую массу $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ нужно взять для приготовления 350 г 20% раствора Na_2SiO_3 (в пересчете на безводную соль)? (Ответ: 162,9 г)

18. Какой объем 2н раствора $NaOH$ потребуется прибавить к 200 г 5% раствора $SnCl_2$, чтобы полностью перевести его в тетрагидроксоаннат (II) натрия? (Ответ: 105,3 см³)

s-элементы I и II групп

Общая характеристика. К s-элементам первой и второй групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева относятся: щелочные металлы (Li , Na , K , Rb , Cs и Fr), бериллий, магний и щелочноземельные металлы (Ca , Sr , Ba , Ra). На последнем энергетическом уровне



(s-орбиталь) у щелочных $\uparrow\downarrow$ металлов находится один электрон, а у элементов второй группы два s-электрона. Предпоследние энергетические уровни обладают устойчивой конфигурацией предшествующего им инертного газа. Благодаря такому строению атомов, эти элементы (кроме бериллия) являются активными металлами. Во всех своих соединениях щелочные металлы проявляют степень окисления +1, а магний и щелочноземельные металлы +2. В пределах подгруппы сверху вниз происходит увеличение радиусов атомов, уменьшение потенциалов ионизации и относительной электроотрицательности, которая для лития принята за единицу. Уменьшается соответственно и $t_{пл}$.

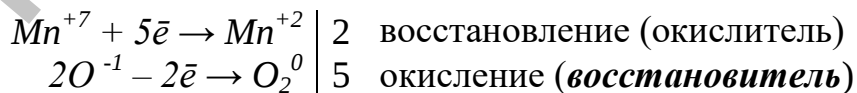
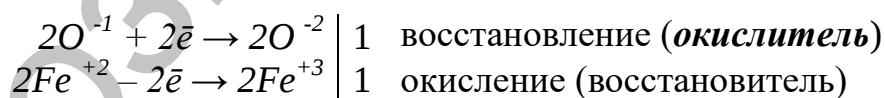
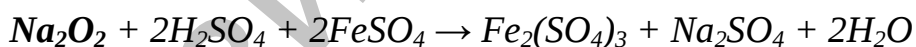
Таблица 15. Свойства s элементов I и II группы

Свойство	<i>Li</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Rb</i>	<i>Cs</i>	<i>Be</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Sr</i>	<i>Ba</i>	<i>Ra</i>
Первая энергия ионизации атома $\mathcal{E}^0 \rightarrow \mathcal{E}^+$, кДж/моль	520	496	419	403	376	899	738	590	549	503	509
Вторая энергия ионизации $\mathcal{E}^+ \rightarrow \mathcal{E}^{++}$, кДж/моль	7298	4564	3069	2650	2420	1757	1451	1145	1064	965	979
Температура плавления ($t_{пл}$), °С	180,5	98	64	39	28,6	1285	651	850	770	710	960
Стандартный электродный потенциал (φ^0), В	-3,1	-2,7	-2,9	-2,9	-2,9	-1,85	-2,36	-2,82	-2,89	-2,91	-2,91
Относительная электроотрицательность	20	0,9	0,8	0,8	0,7	1,5	1,2	0,99	0,99	0,90	0,90

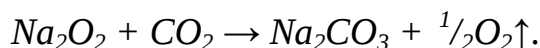
Щелочные и щелочноземельные металлы серебристо-белого цвета, за исключением цезия, который имеет желтоватый цвет, и бериллия, серого цвета. Во второй группе бериллий и магний отличаются по свойствам между собой и от элементов подгруппы кальция щелочные и щелочноземельные металлы мягкие (режутся ножом). Как сами металлы, так и их соединения, будучи внесены в бесцветное пламя горелки, окрашивают его в характерные цвета: *Li* – карминово-красный, *Na* – желтый, *K* – фиолетовый, *Rb* – сине-фиолетовый, *Cs* – синий, *Ca* – оранжевый, *Sr* – красный, *Ba* – зеленый, остальные цветов не имеют.

Все s-элементы IA и IIA подгрупп (кроме бериллий) относятся к сильным восстановителями (см табл.). Они реагируют как со многими простыми веществами, образуя соли, так и со сложными веществами. На воздухе щелочные и щелочноземельные металлы тускнеют и покрываются рыхлой пленкой продуктов окисления. Цезий и рубидий на воздухе и в атмосфере фтора и хлора воспламеняются. При их соприкосновении с водой или спиртом происходит взрыв. Взаимодействие калия с водой также сопровождается воспламенением и взрывом. Бериллий с H_2O не взаимодействует, *Mg* реагирует только при кипячении, а щелочноземельные металлы с водой реагируют спокойно. Все s-элементы IA и IIA подгрупп, кроме *Na*, *K*, *Rb* и *Cs*, сгорают в кислороде, образуя оксиды. Натрий образует пероксид Na_2O_2 ; калий, рубидий и цезий образуют надпероксиды, например $K^{+1}O_2^{-0,5}$ [структурно $K-O-O$].

Все изучаемые в этом разделе элементы имеют ионную кристаллическую решетку. Их соединения обладают окислительно-восстановительными свойствами:



Пероксид *Na* используется для поглощения углекислого газа в космонавтике и т.п.



Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов хорошо растворяются в воде и относятся к основным. *MgO* в воде растворяется очень плохо, при нагревании растворимость увеличивается. Все эти оксиды проявляют основные свойства, реагируют с кислотами и кислотными оксидами.

Растворимые в воде металлы и оксиды образуют сильные основания (щелочи). Оксид и гидроксид бериллия обладает амфотерными свойствами, но свойства эти выражены слабо. Гидроксид магния плохо растворим в воде, но проявляет только основные свойства. Щелочи весьма устойчивы и могут при нагревании переходить в парообразное состояние не разлагаясь (кроме $LiOH$):



Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов представляют собой бесцветные кристаллические очень гигроскопичные вещества. Все они хорошо растворимы в воде и относятся к сильным основаниям, сила которых увеличивается в подгруппах от Li к Fr и от Ca к Ra . Из гидроксидов наибольшее практическое значение имеют $NaOH$ и KOH .

При пропускании водорода над расплавленными металлами IА и IIА групп образуются гидриды состава $ЭH$ и $ЭH_2$. Это белые солеподобные кристаллические вещества. Устойчивость гидридов первой группы уменьшается сверху вниз, а во второй – увеличивается (к Ba). Водород в гидридах имеет степень окисления -1 . Поэтому они (гидриды) проявляют сильные восстановительные свойства. Они бурно взаимодействуют с водой:

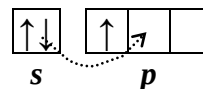


В присутствии влаги гидриды быстро соединяются с кислородом. Этот процесс может привести к самовоспламенению:



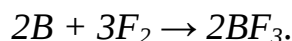
Бор и алюминий

Общая характеристика. Бор и алюминий – первые p -элементы IIIА группы Периодической системы элементов. У этих элементов на последнем энергетическом уровне находится 3 e^- :

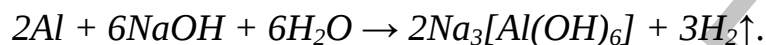


В возбужденном состоянии они имеют три неспаренных электрона и одну свободную орбиталь. Кроме этого у алюминия есть свободные d -орбитали, что создает возможность увеличения числа донорно-акцепторных связей. Наличием свободной p -орбитали обусловлена склонность соединений бора и алюминия к полимеризации и реакциям присоединения.

Физические и химические свойства. Бор – очень твердое кристаллическое вещество, полупроводник. По своему химическому поведению он неметалл. Существуют две модификации бора: аморфная и кристаллическая. Он проявляет степени окисления $+3$ и -3 , но при обычных условиях не дает ионов Br^{+3} . При обычных условиях он очень инертен и взаимодействует только со фтором:



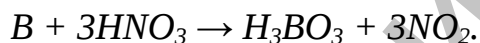
Алюминий в своих соединениях проявляет степень окисления только +3. В обычных условиях он устойчив к воде, воздуху, концентрированным азотной и серной кислотам. Алюминий не реагирует, даже при нагревании, со многими неметаллами: кислородом, азотом, серой, галогенами, углеродом... Чистый алюминий устойчив к растворам кислот, но технический хорошо растворяется в разбавленной серной и азотной кислотах. Алюминий обладает амфотерными свойствами, легко растворяется в щелочах:



Если удалить оксидную пленку с алюминия, то он будет реагировать и с водой:



Бор растворяется только в концентрированных кислотах окислителях:



В мелкораздробленном состоянии бор растворяется в концентрированных щелочах:



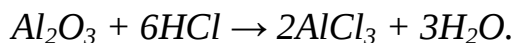
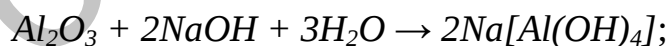
Алюминий сгорает в атмосфере кислорода, бор взаимодействует с кислородом при 700 °С. В обоих случаях образуются оксиды:



Оксид бора имеет кислотный характер, а оксид алюминия – амфотерный. Первый растворяется в воде, образуя кислоту:

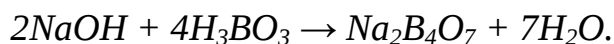


Оксид алюминия не растворяется в воде, взаимодействует с кислотами и щелочами:

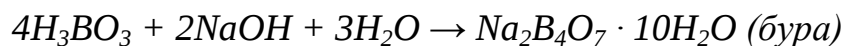


Ортоборная кислота H_3BO_3 – белое кристаллическое вещество, относится к очень слабым кислотам ($K_{\text{дисс.}} = 7,3 \cdot 10^{-10}$ моль/дм³). При нагревании она легко теряет воду и превращается в метаборную (HBO_2), затем в тетраборную кислоту ($H_2B_4O_7$) и, наконец, в оксид бора (B_2O_3).

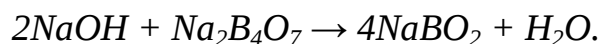
При взаимодействии борной кислоты со щелочью образуются тетрабораты:



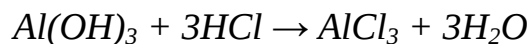
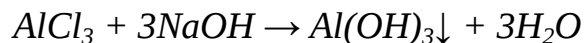
Из водного раствора тетраборат натрия выпадает в виде кристаллогидрата – $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура).



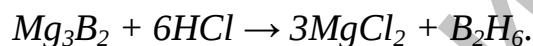
Из тетраборатов при действии избытка щелочи могут быть получены метабораты:



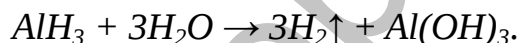
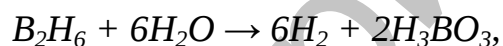
Гидроксид алюминия образуется при взаимодействии соли алюминия со щелочью и обладает амфотерными свойствами:



Бор и алюминий образуют гидриды. Бор с водородом образует соединения, называемые бораты или бороводороды. Получают их следующим путем:



Гидрид алюминия также получается косвенно. По своим свойствам они являются восстановителями, неустойчивы, разлагаются водой:

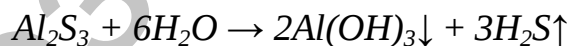


Алюминий находит большое применение при получении других металлов из оксидов:



Такой процесс называется *алюмотермией*.

Соли алюминия и очень слабых кислот подвергаются полному гидролизу:



Лабораторная работа 13

Металлы главных подгрупп I, II, III групп

При работе со щелочными металлами соблюдать осторожность! Не брать щелочные металлы руками! Не выбрасывать остатки щелочных металлов в раковину или мусоросборник! С концентрированными кислотами работать под тягой!

Оборудование и реактивы: 1. Пробирки; 2. Четыре кристаллизатора; 3. Аппарат Киппа для получения CO_2 ; 4. Скальпель; 5. Фарфоровые чашки; 6. Металлические: Li , Na , K , Ca , Mg ; 7. Алюминиевые стружки; 8. Раствор и концентрированная серная кислота H_2SO_4 ; 9. Соляная кислота HCl (разб.); 10. Азотная кислота HNO_3 (конц.); 11. 30% раствор гидроксида натрия NaOH ; 12. Раствор карбоната натрия Na_2CO_3 ; 13. Раствор

хлорида аммония NH_4Cl ; 14. Насыщенный раствор тетрабората натрия $Na_2B_4O_7$; 15. Известковая вода; 16. Этиловый спирт C_2H_5OH .

1. Взаимодействие щелочных, щелочноземельных металлов и магния с водой (за стеклом под тягой!).

Взять четыре кристаллизатора, заполнить их на $\frac{1}{2}$ водой. Отрезать по маленькому кусочку Li , Na , K и Ca (с горошину), обсушить фильтровальной бумагой, бросить каждый в отдельный кристаллизатор с H_2O . Наблюдать за ходом реакций через стекло вытяжного шкафа. (Защита необходима ввиду разбрызгивания раствора щелочи, образующейся в ходе реакции). Отметить, какой из металлов наиболее активно взаимодействует с H_2O . Какой газ выделяется? Испытать индикатором полученные растворы. Написать уравнения реакций.

2. Свойства солей магния.

а) получение и свойства гидрокарбоната магния.

В пробирку налить 5-7 капель соли магния и добавить 5-7 капель раствора Na_2CO_3 . наблюдать выпадение осадка, отметить его цвет. Написать уравнение получения гидрокарбоната магния в молекулярном и ионном виде, учитывая участие в реакции воды. Добавить в пробирку раствор NH_4Cl . Что наблюдается? Объяснить причину растворения осадка. Написать уравнение реакции.

б) получение гидрокарбоната магния.

Прилить в пробирку 5-7 капель соли магния и добавить по каплям раствор Na_2CO_3 до выпадения осадка. Какое вещество выпадает в осадок? В раствор с осадком пропустить CO_2 из аппарата Киппа. Наблюдать растворение осадка. Дать объяснение. Написать уравнения реакций.

в) получение карбоната и гидрокарбоната кальция.

В пробирку прилить 5-7 капель известковой воды и пропустить ток CO_2 из аппарата Киппа. Наблюдать образование осадка, а потом его исчезновение. После этого раствор нагреть. Дать объяснение наблюдаемым явлениям. Написать уравнения реакций.

3. Получение ортоборной кислоты и ее свойства.

В пробирку налить 8-10 капель насыщенного раствора тетрабората натрия $Na_2B_4O_7$ (бура) и прилить (*Осторожно!*) по каплям 5-6 капель H_2SO_4 (конц.). Охладить пробирку со смесью под краном. Отметить цвет образующихся кристаллов. Написать уравнение реакции.

4. Взаимодействие алюминия со щелочью.

В пробирку насыпать алюминиевых стружек (объемом с горошину) и прилить 8-10 капель 30%-го раствора $NaOH$. Наблюдать выделение газа. Дать название образующемуся комплексу. Написать уравнение реакции.

5. Взаимодействие алюминия с кислотами.

а) в две пробирки положить алюминиевых стружек (или по одной грануле) и добавить по 8-10 капель HCl (разб.) и H_2SO_4 (разб.). Что наблюдаете? Если реакция не идет – подогреть. Сравнить активность взаимодействия алюминия с HCl и H_2SO_4 . Дома ознакомиться с положением Al в электрохимическом ряду напряжений металлов. Сделать вывод о возможном взаимодействии Al с HCl (разб.) и H_2SO_4 (разб.).

б) в две пробирки положить алюминиевых стружек (или по одной грануле) и прилить по 8-10 капель HNO_3 (конц.) и H_2SO_4 (конц.). Отметить, что наблюдается. Если реакция не идет – подогреть. Написать уравнения реакций. Дать объяснение.

6. Окрашивание пламени солями щелочных и щелочноземельных металлов.

В фарфоровые чашки насыпать (по пол чайной ложки) карбонатов изучаемых металлов. В соответствии с количеством чашек подготовить лучинки, обмотав их ватой (сделать "факелы"). В порядке очередности в чашки прилить HCl (разб.), обмакнуть "факел" в спирт, поджечь и внести его в выделяющиеся газы. Повторить опыт с каждой солью. Отметить цвет пламени.

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Какие особенности металлической связи? Какими физическими свойствами металлов это можно подтвердить?
2. Как изменяются радиусы атомов от Li к Cs , от Be к Ba , от B ? Потенциалы ионизации и химической активности этих простых веществ?
3. Почему порядок расположения щелочных и щелочноземельных металлов в ряду напряжений не совпадает с порядком их расположения в периодической системе?
4. Охарактеризовать отношение щелочных металлов, Be , Mg , щелочноземельных металлов, B и Al к кислороду, водороду, воде и кислотам. Чем Li по своим свойствам отличается от других щелочных металлов? Дать объяснение.
5. Как влияют электронные структуры щелочных и щелочноземельных металлов на свойства их гидроксидов (растворимость и силу)?
6. Написать уравнения реакции получения оксидов, гидроксидов, гидридов натрия, кальция, алюминия.
7. Как можно доказать, что атом водорода в гидридах щелочных и щелочноземельных металлов имеет отрицательную степень окисления?
8. Как можно получить гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов? Написать уравнения реакций.
9. Как изменяется растворимость в воде карбонатов и сульфатов щелочноземельных металлов от кальция к стронцию?
10. Какие ионы сообщают воде временную и постоянную "жесткость"? Написать уравнения реакций.
11. Какая соль – $Be(NH_3)_2$ или $Mg(NO_3)_2$ – при одинаковых условиях в большей степени подвергается гидролизу? Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза этих солей. Куда сместится равновесие гидролиза при добавлении HCl ? При добавлении раствора Na_2CO_3 ?
12. Как объяснить, что растворы $NaOH$ и KOH разъедают стекло, особенно при длительном кипячении? Написать соответствующие уравнения реакций.

13. Дописать уравнения реакций и расставить коэффициенты:
а) $KMnO_4 + H_2SO_4 + Na_2O_2 \rightarrow ...$
б) $NaH + H_2O \rightarrow ...$
в) $Al + H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow ...$
г) $NaCl_{тв.} + H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow ...$
14. Какой осадок начнет выпадать в первую очередь, если к раствору, содержащему ионы Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , по каплям приливать раствор K_2SO_4 ? Использовать таблицу произведения растворимости.
15. Каковы химические свойства оксида и гидроксида Al ? Написать уравнения реакций в ионном и молекулярном виде.
16. Определить молярную концентрацию эквивалента (нормальность) 80% раствора KOH , если плотность его раствора равна $1,065 \text{ г/см}^3$. (Ответ: 1,52н)
17. Сколько потребуется смешать по объему 40% раствора $NaOH$ и воды для приготовления 100 дм^3 12% раствора $NaOH$? (Ответ: $23,7 \text{ дм}^3$)
18. Какой объем 1н раствора $NaOH$ надо затратить для нейтрализации 200г 3% раствора борной кислоты, если продуктом реакции является $Na_2B_4O_7$?
19. Написать уравнения реакций, происходящих при взаимодействии растворов $Al_2(SO_4)_3$ и Na_2CO_3 .

***d*-элементы I группы (медь, серебро, золото)**

Общая характеристика. Медь, серебро и золото составляют побочную подгруппу первой группы (IB) П.С.Э. и являются предпоследними членами декад d-элементов. Электронная конфигурация внешнего и предвнешнего энергетических уровней атомов этих элементов¹ - $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^1$, где n – главное квантовое число, т.е. номер периода.

Наличие 18-ти электронного предпоследнего уровня и большой заряд ядра приводит к эффекту сжатия электронных "оболочек", т.е. уменьшению радиусов атомов. Это обуславливает большие плотности (ρ), температуры плавления ($t_{пл}$), величины энтальпии атомизации и потенциалы ионизации, в соотношении с элементами главной подгруппы (IA). Это объясняет значительные различия в химических и физических свойствах элементов главной и побочной групп.

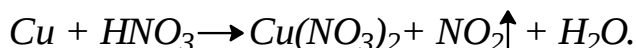
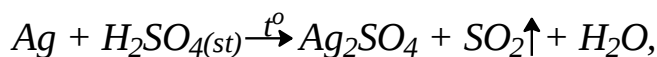
Физические и химические свойства. Валентными электронами в атомах меди, серебра и золота могут являться не только ns -электроны, но и $(n-1)d$ -электроны, т.к. их энергии близки. Следовательно, элементы подгруппы меди могут, при определенных условиях проявлять степени окисления +1, +2, +3. Но, наиболее характерно: для меди - +1 и +2, для серебра - +1, а для золота² - +1 и +3.

Все эти элементы окисляются с трудом даже сильными окислителями. В ряду электрохимических напряжений они стоят после водорода. Медь очень медленно окисляется кислородом воздуха при обычной температуре, а серебро и золото не окисляются. Серебро труднее меди окисляется галогенами.

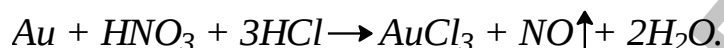
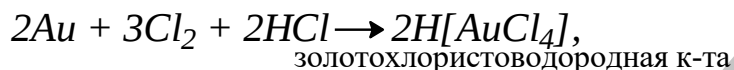
Из кислот на *Cu* и *Ag* действуют азотная и концентрированная серная:

¹ Ожидаемая конфигурация $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^9ns^2$ оказывается энергетически менее выгодной, чем $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^1$.

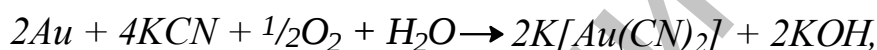
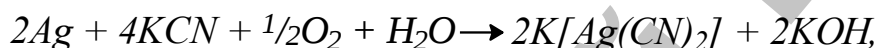
² Известны соединения со степенью окисления золота +7.



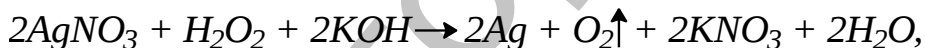
Золото растворяется в концентрированной селеновой кислоте (H_2SeO_4) при нагревании, хлорной воде и царской водке¹:



Ионы элементов подгруппы меди – ярко выраженные комплексообразователи. Серебро и золото в присутствии иона CN^- окисляются в водном растворе кислородом, а медь – ионом водорода H^+ :



Ионы меди, серебра и золота проявляют свойства окислителей. Например: ион Ag^+ может окислять пероксид водорода, а ион Cu^{+2} окисляет ион I^- :



Оксиды и гидроксиды меди, серебра и золота. В соответствии со степенями окисления элементы подгруппы меди образуют следующие оксиды и гидроксиды (см. таблицу 16).

Таблица 16. Характерные степени окисления меди, серебра, золота и соответствующие им оксиды и гидроксиды

Элемент	Степень окисления	Оксид	Гидроксид
Cu	+1	Cu_2O	$CuOH$
	+2	CuO	$Cu(OH)_2$
Ag	+1	Ag_2O	$AgOH$
Au	+1	Au_2O	$AuOH$
	+3	Au_2O_3	$Au(OH)_3$

Все эти соединения мало растворимы в воде. Гидроксиды меди и серебра термолабильны и проявляют преимущественно основные свойства. у гидроксида золота ($Au(OH)_3$) кислотная функция выражена сильнее, чем

¹ Смесь азотной и соляной кислот в соотношении 1:3. Согласно современной литературе реакция идет по уравнению: $Au + HNO_3 + 4HCl \rightarrow H[AuCl_4] + NO\uparrow + 2H_2O$.

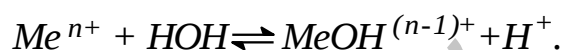
основная вследствие довольно большого заряда иона Au^{+3} . При растворении гидроксида золота (III) в щелочах образуется аураты, например, $Ba(AuO_2)_2 \cdot 5H_2O$.

Соли меди, серебра, золота. Большинство солей одновалентных меди, серебра и золота плохо растворимы в воде, однако в присутствии комплексообразователей растворимость их значительно повышается за счет связывания ионов металла в комплексные ионы:

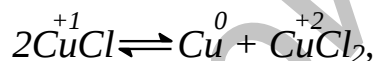


Соли меди (II) хорошо растворимы.

В водном растворе соли меди, серебра и золота подвергаются гидролизу по схеме:



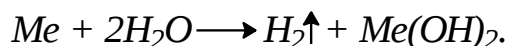
Соли изучаемых элементов проявляют окислительные свойства. Соли меди и золота, для которых характерны две степени окисления, могут подвергаться окислительно-восстановительному диспропорционированию:



d-элементы II группы (цинк, кадмий, ртуть)

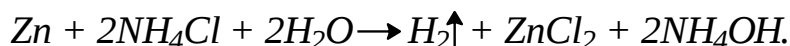
Общая характеристика. Цинк, кадмий и ртуть являются элементами побочной подгруппы второй группы (IIB) Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Конфигурация внешнего и второго снаружи электронных "слоев" выражается формулой: $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$, где n – главное квантовое число, т.е. номер периода. За счет s-электронов внешнего уровня элементы подгруппы цинка проявляют в соединениях степень окисления +2. Для ртути известны многочисленные соединения, в которых ей можно приписать степень окисления +1, но все эти соединения димеризованы и в них достоверно установлена связь металл–металл (например, $Cl-Hg-Hg-Cl$). В этих соединениях степень окисления ртути +1, а валентность – II.

Физические и химические свойства. Цинк, кадмий и ртуть легкоплавкие, кипящие при невысокой температуре металлы. Во влажном воздухе Zn и Cd покрываются оксидными, а в чистой воде – гидроксидными пленками, предохраняющими металл от растворения.



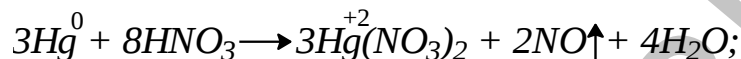
Увеличение концентрации H^+ (даже за счет гидролиза, например, NH_4Cl) приводит к разрушению защитной пленки и заметному

растворению цинка. Суммарно реакцию растворения цинка в водном растворе NH_4Cl показывает уравнение:

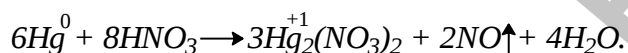


Цинк и кадмий реагируют с большинством кислот, а ртуть в водных растворах бескислородных кислот не растворяется (стандартный электродный потенциал ртути $\varphi^0 = +0,85$ В). При взаимодействии ртути с азотной кислотой могут образовываться соли двух типов:

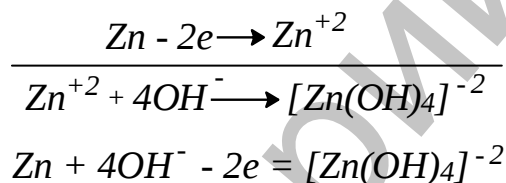
✓ при избытке кислоты



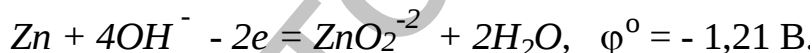
✓ при избытке металла



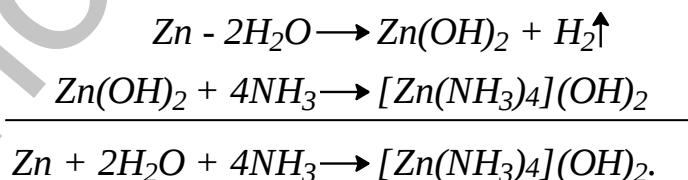
Цинк реагирует со щелочью с образованием *цинкат*-иона (ZnO_2^{-2}). Окисление цинка в щелочной среде отражает схема:



или

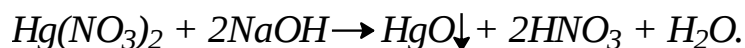


Таким образом, цинк в водных растворах щелочей ($pH > 7$) проявляет сильные восстановительные свойства (восстанавливает водород до H_2O , $\varphi^0 = +0,828$ В). Цинк растворяется (в отличие от Al) не только в растворах сильных оснований (щелочей), но и в растворе аммиака, т.к. образуется комплексная соль аммиакат цинка:

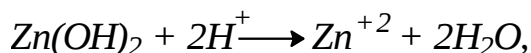


Кадмий в щелочах не растворяется, т.к. стандартный электродный потенциал системы $Cd + 2OH^- - 2\bar{e} \leftrightarrow Cd(OH)_2$ ($\varphi^0 = -0,809$ В) больше, чем для системы $H_2 + 2OH^- - 2\bar{e} \leftrightarrow 2H_2O$ ($\varphi^0 = -0,828$ В).

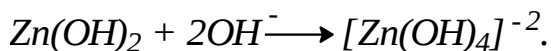
Гидроксиды Zn и Cd в воде нерастворимы и осаждаются при действии щелочей на растворы солей. Гидроксид ртути (Hg^{+2}) сразу разлагается до HgO желтого цвета, а гидроксид ртути (Hg^{+1}) – до Hg_2O черного цвета.



Гидроксид цинка обладает амфотерными свойствами и реагирует как с кислотами:



так и со щелочами с образованием цинкатов:



Взаимодействие гидроксида кадмия с концентрированным раствором щелочи протекает лишь при длительном кипячении.

Гидроксиды ртути кислотных свойств не проявляют.

Лабораторная работа 14

Медь, серебро, цинк, кадмий, ртуть и их соединения

Внимание! Растворимые соли цинка, кадмия и особенно ртути **ядовиты**.

Оборудование и реактивы: 1. Пробирки; 2. Наждачная бумага; 3. Медные стружки, проволока; 4. Цинковые стружки, гранулы; 5. Кристаллический сульфат HgSO_4 или нитрат $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ртути (II); 6. Соляная HCl , серная H_2SO_4 и азотная HNO_3 кислоты (концентрированные и разбавленные); 7. Нитрат ртути (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; 8. Раствор сульфата меди (II) CuSO_4 ; 9. Раствор иодида калия KI ; 10. Крахмальный клейстер; 11. Раствор сернистой кислоты H_2SO_3 ; 12. раствор нитрата серебра AgNO_3 ; 13. Гидроксид калия KOH (конц.); 14. Раствор сульфата кадмия CdSO_4 ; 15. Раствор аммиака NH_4OH .

1. Свойства меди (тяга!).

а) взаимодействие меди с кислотами.

Пронумеровать стеклографом 6 пробирок и насыпать в каждую медных стружек (закрыть дно). Прилить кислоты согласно таблице 17.

Таблица 17

1	2	3	4	5	6
HCl (разб.)	HCl (конц.)	H_2SO_4 (разб.)	H_2SO_4 (конц.)	HNO_3 (разб.)	HNO_3 (конц.)

Наблюдать происходящие явления. Если реакция не идет – подогреть (*осторожно!*). Со всеми ли кислотами взаимодействует медь? Обратить внимание на окраску растворов. Присутствие какого иона обуславливает эту окраску? Определить по характерному запаху и цвету выделяющиеся в результате реакций газы. Написать уравнения реакций. Сделать вывод о восстановительных свойствах меди.

б) взаимодействие меди с ионами менее активных металлов.

Пользуясь электрохимическим рядом напряжений металлов, определить, ионы каких металлов в растворах их солей способны окислять медь. В раствор нитрата ртути (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ опустить конец медной проволоки,

предварительно зачищенной наждачной бумагой. Какие признаки протекания реакции наблюдаются? Написать уравнение реакции.

2. Получение иодида меди (I).

К раствору $CuSO_4$ прилить раствор KI . Дать осадку осесть. Отлить часть раствора, разбавить его водой и добавить немного крахмального клейстера. Что наблюдаете? Написать уравнение реакции. Реактивом на какое вещество является крахмал? К оставшемуся раствору с осадком добавить раствор сернистой кислоты H_2SO_3 до исчезновения бурой окраски. Написать уравнение реакции. Отметить окраску иодида меди (I).

3. Реакция раствора нитрата серебра.

Определить индикатором реакцию раствора нитрата серебра. Сделать вывод о силе гидроксида серебра как основания.

4. Взаимодействие цинка с кислотами (тяга!).

Пронумеровать стеклографом 6 пробирок и поместить в каждую по кусочку гранулированного цинка. Прилить кислоты согласно таблице 18.

Таблица 18

1	2	3	4	5	6
HCl (разб.)	HCl (конц.)	H_2SO_4 (разб.)	H_2SO_4 (конц.)	HNO_3 (разб.)	HNO_3 (конц.)

Наблюдать происходящие явления. Если реакция не идет – подогреть. После растворения цинка в пятой пробирке (HNO_3 (разб.)), доказать присутствие ионов аммония в полученном растворе. Написать уравнения реакций. Составить схему перехода электронов.

5. Взаимодействие цинка со щелочами.

Поместить в пробирку цинковые стружки (закрыть дно) и прилить концентрированный раствор щелочи KOH . Подогреть пробирку. Что наблюдаете? Доказать опытным путем, что выделяющийся газ – водород. Написать уравнения и объяснить механизм происходящих реакций.

6. Получение и свойства гидроксида цинка.

Из имеющихся в лаборатории реактивов получить гидроксид цинка. Отметить цвет и характер осадка. Доказать опытным путем, что гидроксид цинка обладает амфотерными свойствами. Написать уравнения реакций в ионном и молекулярном виде.

7. Комплексные соединения цинка.

К раствору соли цинка добавлять по каплям раствор гидроксида аммония NH_4OH до образования осадка, а затем полного его растворения. Написать уравнение реакции, учитывая, что координационное число цинка в полученном комплексном соединении равно четырем.

8. Получение и свойства гидроксида кадмия.

Из имеющихся в лаборатории реактивов получить гидроксид кадмия,

отметить цвет и характер осадка. Написать уравнение реакции. Испытать отношение гидроксида кадмия к разбавленной соляной кислоте и избытку щелочи. Какие свойства проявляет этот гидроксид? Отметить различие в свойствах гидроксидов цинка и кадмия.

9. Комплексные соединения кадмия.

К раствору сульфата кадмия добавлять по каплям раствор аммиака до растворения первоначально образующегося осадка. Написать уравнение реакции, учитывая, что координационное число кадмия в полученном комплексном соединении равно четырем. Написать уравнение электролитической диссоциации полученного комплексного соединения и выражение константы нестойкости комплексного иона.

10. Гидролиз солей ртути (II)

а) В небольшом количестве воды растворить несколько кристаллов сульфата или нитрата ртути (II). Наблюдать образование осадка основной соли. Испытать реакцию среды лакмусом. Написать уравнение реакции.

б) Прodelать такой же опыт, подкислив предварительно воду раствором HNO_3 . Сравнить результаты, полученные в опытах (а) и (б). Объяснить наблюдаемое явление.

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

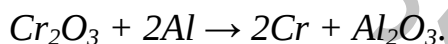
1. Написать электронные формулы меди, серебра, цинка, кадмия, ртути.
2. Какие степени окисления проявляют атомы меди, серебра и золота в соединениях? Привести примеры. Дать объяснения.
3. В чем сходство и отличия электронных структур и химических свойств металлов подгруппы меди и щелочных металлов? Сравнить изменение восстановительной активности металлов в главной и побочной группах первой группы ПСЭ с увеличением заряда ядра.
4. Каково отношение меди и серебра к соляной, серной и азотной кислотам различной концентрации на холоде и при нагревании? Написать уравнения реакций.
5. В чем сходство и отличия химических свойств металлов главной и побочной подгрупп второй группы ПСЭ? Дать объяснения. Привести примеры.
6. Написать уравнения реакций взаимодействия цинка с кислотами (азотной, серной).
7. Описать свойства гидроксидов цинка, кадмия и ртути. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
8. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций взаимодействия гидроксида меди (II) с раствором аммиака.
9. Какой объем 92 % раствора H_2SO_4 потребуется для получения 20 кг медного купороса при действии серной кислоты на медь?
10. Для определения содержания серебра в монете кусочек её массой 0,3 г растворили в HNO_3 и осадили из полученного раствора серебро HCl . Масса промытого и высушенного осадка составила 0,199 г. Рассчитать массовую долю серебра в монете.
11. Какими реактивами надо пользоваться и какие условия создать, чтобы возможно полнее осадить ионы Zn^{+2} из раствора в виде ZnS ?
12. Почему растворы нитрата ртути готовят на воде, подкисленной HNO_3 ?
13. Металл массой 0,1405 г вытесняет из кислоты 28 см³ водорода (при н.у.). Определить молярную массу эквивалента металла.

Хром и его соединения

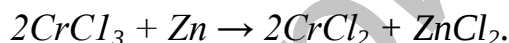
Физические и химические свойства. Хром относится к переходным *d*-элементам и находится в VIB подгруппе периодической системы элементов Д. И. Менделеева. В соответствии с электронной конфигурацией валентных подуровней ($3d^5 4s^1$) хром может проявлять степень окисления от +1 до +6. Наиболее устойчивы соединения хрома (III) и хрома (VI). При обычных температурах могут быть получены и соединения хрома (II).

На воздухе поверхность хрома покрывается оксидной пленкой, которая не растворяется в воде и кислотах и предохраняет металл от коррозии. Образованием защитной оксидной пленки объясняется и тот факт, что хром не растворяется в растворах кислот, анионы которых выступают как окислители.

Металлический хром можно получить алюмотермическим способом:

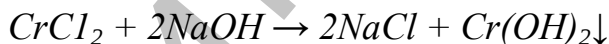


Соединения хрома (II). Известны соли хрома (II) CrCl_2 , CrSO_4 , $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и др. Хлорид хрома (II) можно получить восстановлением хлорида хрома (III) из подкисленного водного раствора цинком:

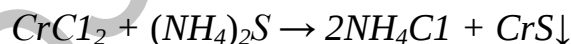


Получается CrCl_2 также при взаимодействии металла с соляной кислотой в атмосфере водорода.

При действии NaOH на раствор CrCl_2 выделяется гидроксид хрома (II), который проявляет только основные свойства:



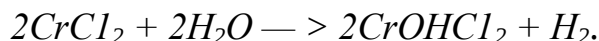
Сульфид хрома (II) гидролизуетеся и может быть получен из водного раствора солей хрома (II):



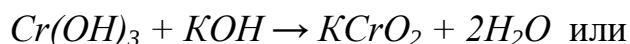
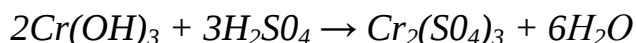
Хром в состоянии окисления +2 – сильный восстановитель, Подкисленным водным раствором CrCl_2 пользуются иногда для поглощения кислорода:



Хлорид хрома (II) медленно реагирует с водой с выделением водорода:



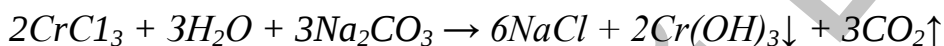
Соединения хрома (III). Оксид хрома (III) Cr_2O_3 не растворим ни в воде, ни в кислотах. Отвечающий ему гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ амфотерен:



Соли типа $KCrO_2$ – хромиты – можно рассматривать как производные метакромистой кислоты $HCrO_2$. Соли этой кислоты и соли, в состав которых входит катион хрома (III), как соли, соответственно, слабой кислоты и слабого основания, подвержены сильному гидролизу. Поэтому водные растворы хромитов имеют сильно щелочную реакцию, а солей, содержащих катион хрома (III) – кислую. При нагревании раствора гидролиз усиливается. Соли хрома (III) и слабых кислот нацело гидролизуются. Например:



Поэтому введение в раствор соли хрома (III) другой соля, содержащей анион слабой кислоты, приводит к выпадению из раствора гидроксида хрома (III):



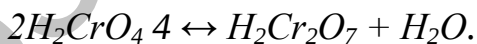
Хром в состоянии окисления +3 может быть восстановителем. Он легко окисляется в щелочной среде хлором, бромом, пероксидом водорода с образованием хроматов:



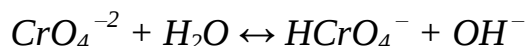
В азотнокислой среде хром (III) окисляется такими окислителями как хлорат, перманганат и висмутат калия до двуххромовой кислоты:



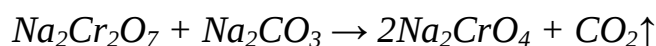
Соединения хрома (VI). Оксид хрома (VI) – CrO_3 (хромовый ангидрид) – легко растворяется в воде с образованием раствора хромовой ($HCrO_4$) и двуххромовой ($H_2Cr_2O_7$) кислот:



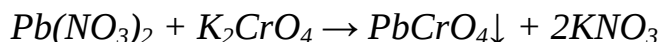
Соли хромовой и двуххромовой кислот называются соответственно хроматами и дихроматами. Водные растворы дихроматов имеют кислую реакцию, водные же растворы хроматов – щелочную, что связано с протеканием следующих процессов:



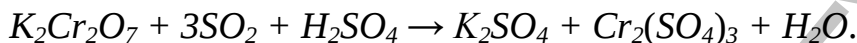
Следовательно, чтобы перевести хромат в дихромат, нужно подкислить раствор, а чтобы перевести дихромат в хромат, нужно добавить в раствор щелочь или карбонат щелочного металла, так как водный раствор его имеет сильнощелочную реакцию:



Хроматы тяжелых металлов плохо растворимы в воде и поэтому могут быть получены обменной реакцией:



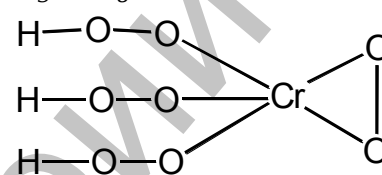
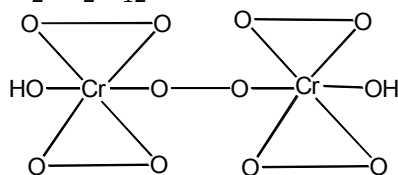
Соединения хрома (VI) в кислой среде являются сильными окислителями, например:



Сильными восстановителями соединения Cr (VI) могут восстанавливаться в нейтральной и слабощелочной средах:



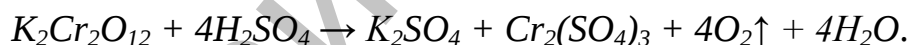
Для хрома известны соли надхромовых кислот:



Так, соль $K_2Cr_2O_{12}$ может быть получена в подкисленном водном растворе по реакции:



Водный раствор $K_2Cr_2O_{12}$ – синего цвета. Соли надхромовых кислот неустойчивы и разлагаются с выделением кислорода, например:



Лабораторная работа 15

Хром и его соединения

Будьте осторожны при работе с концентрированными кислотами, щелочами и сильными окислителями. Работы с этими веществами проводите под тягой.

Оборудование и реактивы: 1. Пробирки; 2. Спиртовка; 3. Держатели для пробирок; 4. Универсальная индикаторная бумага; 5. Кристаллический дихромат аммония $(NH_4)_2Cr_2O_7$; 6. Раствор гидроксида натрия $NaOH$ (разб.); 7. Раствор серной кислоты H_2SO_4 (разб.); 8. Концентрированная соляная кислота HCl (конц.); 9. Раствор соли хрома III; 10. Раствор хромата калия K_2CrO_4 ; 11. Раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$; 12. Кристаллический сульфит натрия Na_2SO_3 ; 13. Раствор нитрита натрия $NaNO_2$.

1. Получение и свойства оксида хрома III.

Насыпать в пробирку немного (объемом с плод рябины) дихромата аммония $((NH_4)_2Cr_2O_7)$, закрепить в держателе и подогреть в пламени спиртов-

ки. Как только начнется реакция нагревание прекратить. Что наблюдаете? Объяснить происходящее явление. Написать уравнение реакций, расставить коэффициенты и указать окислитель и восстановитель.

Полученный оксид хрома рассыпать в три пробирки. В первую добавить 10 капель H_2O , во вторую – 7-8 капель H_2SO_4 (разб.), а в третью 7-8 капель $NaOH$ (разб.). растворяется ли Cr_2O_3 в этих веществах?

2. Получение и свойства гидроксида хрома III.

В пробирку налить 8-10 капель раствора соли хрома III и прибавлять по каплям разбавленный раствор гидроксида натрия до появления осадка. Написать уравнение реакции в ионном и молекулярном виде.

Разделить осадок на две пробирки. В одну добавить по каплям разбавленную соляную HCl или серную H_2SO_4 кислоту, в другую щелочь $NaOH$ до растворения осадка в каждой пробирке. Написать уравнения реакций в ионном и молекулярном виде. Дать объяснение.

3. Гидролиз соли хрома III.

На кусочек универсальной индикаторной бумаги нанести каплю раствора соли хрома III. Отметить pH раствора. Написать уравнение гидролиза соли в ионном и молекулярном виде.

4. Окисление и восстановление соединений хрома III.

В пробирку налить 10 капель соли хрома III и добавить по каплям $NaOH$ (разб.) до растворения образовавшегося осадка. Полученный раствор разлить в две пробирки. В одну добавить 3-4 капли $NaOH$ (разб.) и по каплям добавлять бромную воду до изменения цвета раствора. В другую – 3-4 капли $NaOH$ (разб.) и затем по каплям 3% раствор перекиси водорода, до изменения цвета. Написать уравнения реакций в ионном и молекулярном виде.

5. Условия существования в растворе хроматов (K_2CrO_4) и дихроматов ($K_2Cr_2O_7$).

В пробирку прилить 6-7 капель хромата калия K_2CrO_4 и по каплям добавлять раствор H_2SO_4 (разб.) до изменения цвета. Затем к полученному раствору по каплям добавить разбавленный раствор $NaOH$. Наблюдать изменение цвета раствора. Объяснить это изменение. Написать уравнения реакций в ионном и молекулярном виде. Наличием каких ионов обусловлен переход окраски раствора? Какова роль среды (pH)?

6. Окислительные свойства соединений хрома VI (тяга!).

а) В две пробирки внести по 4-5 капель раствора $K_2Cr_2O_7$ и по 2-3 капли разбавленной серной кислоты. В первую пробирку добавить кристаллический Na_2SO_3 (на кончике стеклянной лопатки). Во вторую пробирку добавить 3-4 капли раствора нитрита натрия $NaNO_2$, и слегка подогреть пробирку. Наблюдать изменение окраски растворов. Написать уравнения реакций в ионном и молекулярном виде. Дать объяснения.

б) В пробирку прилить 5-7 капель концентрированной соляной кислоты HCl . Нагреть до изменения окраски. Какой газ выделяется

(нюхать осторожно!)? Написать уравнения реакций. Сделать выводы. Исходя из стандартных окислительно-восстановительных потенциалов объяснить, почему надо нагревать смесь $K_2Cr_2O_7$ и HCl (конц.)

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

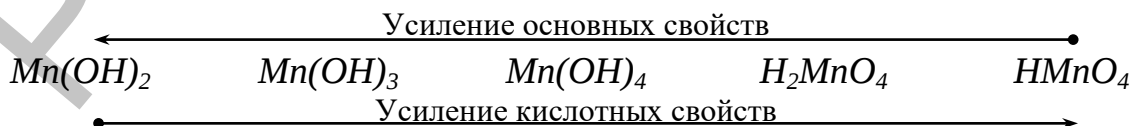
1. Объясните, почему строение последнего энергетического уровня хрома в основном состоянии $3d^5 4s^1$.
2. Какие степени окисления характерны для хрома?
3. Как изменяется химическая природа оксидов и гидроксидов хрома в ряду: $Cr(II)$, $Cr(III)$, $Cr(VI)$?
4. Напишите и объясните уравнения реакций перехода хроматов в дихроматы и обратно.
5. какие свойства проявляют соединения $Cr(III)$ и $Cr(VI)$ в окислительно-восстановительных реакциях?
6. Что такое "хромовая смесь", для чего и почему она применяется в лаборатории?
7. Что образуется при сливании водных растворов $Cr_2(SO_4)_3$ и Na_2CO_3 ? Написать уравнение реакции.
8. Закончить уравнения реакций, расставить коэффициенты:
 - a) $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + H_2S \rightarrow \dots$;
 - b) $Na_2CrO_4 + H_2SO_4 + NaI \rightarrow \dots$;
 - c) $K_2CrO_4 + H_2SO_4 + FeSO_4 \rightarrow \dots$;
 - d) $Cr_2(SO_4)_3 + PbO_2 + KOH \rightarrow \dots$.
9. Какой объем 0,1 M раствора $K_2Cr_2O_7$ потребуется для окисления 10 г KI в кислой среде?

Марганец и его соединения

Физические и химические свойства. Марганец принадлежит к элементам побочной подгруппы VII группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Конфигурация его валентных электронных подуровней выражается формулой $3d^5 4s^2$. Обладая семью валентными электронами, марганец может проявлять степени окисления +2, +4, +6, +7, которым соответствуют оксиды:

MnO	Mn_2O_3	MnO_2	(MnO_3)	Mn_2O_7
Оксид	Оксид	Оксид	Марганцовистый ангидрид	Марганцовый ангидрид
марганца (II)	марганца (III)	марганца (IV)		

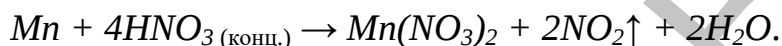
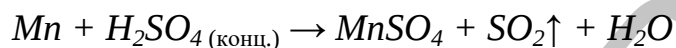
Марганцовистый ангидрид MnO_3 в виде индивидуального соединения не выделен. С повышением степени окисления основные свойства гидроксидов марганца ослабевают, а кислотные усиливаются:



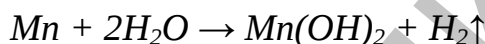
Это можно объяснить тем, что с возрастанием степени окисления положительный заряд атома марганца увеличивается, а его радиус – уменьшается. В результате этого напряженность положительного электрического

поля вблизи атома марганца возрастает, что приводит к усилению связи $Mn-O$ и к более сильному отталкиванию протонов гидроксидов.

Свободный марганец довольно активный металл серебристого цвета. В ряду напряжений он расположен между магнием и цинком. Поэтому он легко растворяется в разбавленных кислотах (даже в сравнительно слабых, например, в уксусной), вытесняя водород и образуя соли марганца (II). Концентрированные серная и азотная кислоты на холоду пассивируют марганец, но при нагревании взаимодействуют с ним. При этом серная кислота восстанавливается в основном до диоксида серы, а главным продуктом восстановления азотной кислоты является диоксид азота.

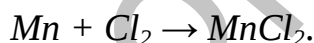


Порошкообразный марганец уже при обычной температуре медленно разлагает воду, вытесняя из нее водород.

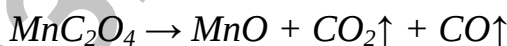


Однако компактный металл устойчив к действию воды. Это объясняется тем, что на воздухе марганец покрывается тонкой пленкой оксида, предохраняющей металл от дальнейшего окисления.

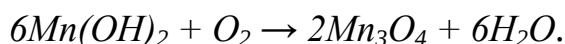
С галогенами марганец взаимодействует даже без нагревания:



Соединения марганца (II). Зеленоватый порошок оксида марганца (II) MnO может быть получен, например, прокаливанием карбоната или оксалата (щавелевокислого) марганца (II). Реакций протекают по уравнениям:



Легко растворяясь в кислотах, MnO образует соли марганца (II), которые в кислой среде относятся к наиболее устойчивым соединениям марганца. При действии щелочей на растворы солей марганца (II) выпадает (в виде белого осадка) гидроксид марганца(II) $Mn(OH)_2$, обладающий основными свойствами. На воздухе гидроксид марганца (II) постепенно бурее вследствие взаимодействия с кислородом:



Окисление может медленно протекать и дальше, приводя к образованию гидратированных форм оксида марганца (IV). Последняя реакция может служить примером проявления соединениями марганца (II) восстановительных свойств при действии на них окислителей. В сильно щелочной среде окисление марганца (II) может приводить к образованию манганатов – производных

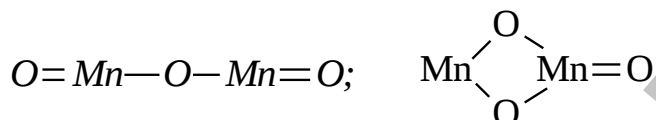
марганца (VI). При сплавлении, например, $MnSO_4$, $KClO_3$ и KOH протекает реакция:



Сильные окислители – такие как диоксид свинца (в кислой среде) окисляют марганец(II) до марганцевой кислоты $HMnO_4$ или ее солей:



Соединения марганца (III). Черный оксид марганца (III) Mn_2O_3 существует в двух изомерных формах:



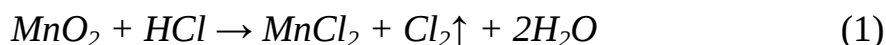
Первая из них может быть получена в лаборатории прокаливанием оксида марганца (IV) на воздухе, вторая – окислением оксида марганца (II) кислородом воздуха. Как показывает структурная формула, вторая форма оксида марганца (III) представляет собой производное марганца (II) и марганца (IV), т. е. по своей химической природе является солью марганца (II) и метамарганцеватистой кислоты H_2MnO_3 .

Соответствующий оксиду марганца (III) гидроксид $Mn(OH)_3$ почти нерастворим в воде и проявляет слабо выраженные основные свойства.

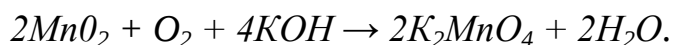
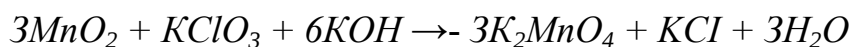
Все соли марганца (III) малоустойчивы. В кислом растворе легко восстанавливаются до солей марганца (II); в нейтральном гидролизуются с образованием гидроксида марганца (III), быстро переходящего на воздухе в гидроксид марганца (IV).

Соединения марганца (IV). Оксид марганца (IV) MnO_2 – наиболее устойчивый при обычных условиях оксид марганца. Он, как и отвечающий ему гидроксид $Mn(OH)_4$, практически нерастворим в воде.

В оксиде MnO_2 марганец находится в промежуточном состоянии окисления (+4) и проявляет окислительно-восстановительную двойственность. В кислой среде он действует как довольно сильный окислитель, на чем основан, например, один из способов получения хлора:



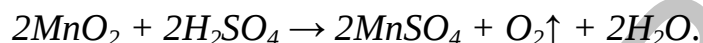
В щелочной среде (особенно при сплавлении со щелочами) в присутствии окислителей марганец (IV) окисляется до марганца (VI), образуя темно-зеленые соли марганцевистой кислоты H_2MnO_4 :



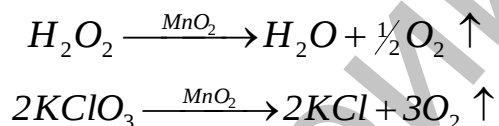
Соответствующий оксиду марганца (IV) гидроксид проявляет амфотерные свойства, причем как кислотная, так и основная его функции выраже-

ны весьма слабо. Соли, отвечающие $Mn(OH)_4$ как кислоте (марганцеватистокислые или манганиты), неустойчивы.

Благодаря окислительным свойствам марганца (IV), соли его, отвечающие основной функции $Mn(OH)_4$, также легко разлагаются. Так, хлорид марганца (IV) образуется при взаимодействии диоксида марганца с концентрированной соляной кислотой в качестве промежуточного продукта, который разлагается с выделением свободного хлора (см. уравнение 1). Сульфат марганца (IV) в водных растворах тоже неустойчив. Поэтому взаимодействие оксида марганца (IV) с концентрированной серной кислотой протекает в основном по суммарному уравнению



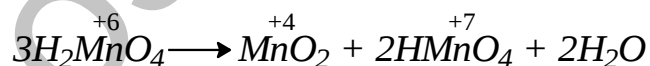
К характерным свойствам оксида марганца (IV) принадлежит его способность оказывать каталитическое действие на протекание многих химических реакций (например, разложение пероксида водорода¹, разложение хлората калия, окисление льняного масла кислородом воздуха).



Соединения марганца (VI). Оксид марганца состава MnO_3 , в свободном состоянии не выделен. Отвечающий ему гидроксид H_2MnO_4 проявляет свойства кислоты (марганцовистой). Соли этой кислоты – *манганаты* получают окислением марганца (II) или марганца (IV).



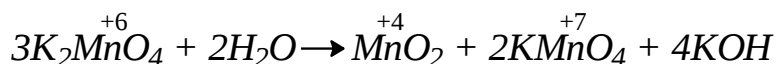
Свободная марганцовистая кислота неустойчива. При ее получении действием кислот на щелочные растворы манганатов она диспропорционирует в соответствии с уравнением:



При подкислении щелочного раствора манганата серной кислотой протекает реакция:



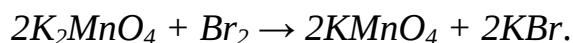
Гидролиз манганатов также сопровождается их диспропорционированием:



¹ В присутствии H_2SO_4 (разб.) кислорода выделяется в два раза больше, т.к. MnO_2 восстанавливается до $MnSO_4$: $MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 \text{ (разб.)} \rightarrow MnSO_4 + 2H_2O + O_2\uparrow$

Именно поэтому щелочные растворы манганатов при разбавлении их водой образуют перманганаты и выпадающий в осадок оксид марганца (IV). Однако, в сильно щелочной среде гидролиз манганатов подавляется и здесь они довольно устойчивы.

Манганаты – сильные окислители, восстанавливающиеся в щелочной и нейтральной средах до оксида марганца (IV), а в кислой – до солей марганца (II). При действии сильных окислителей они могут быть окислены до степени окисления +7, например:



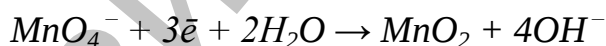
Соединения марганца (VII). Марганцовый ангидрид Mn_2O_7 – темно-зеленая маслянистая жидкость, образующаяся при действии концентрированной серной кислоты на перманганат калия. Он крайне неустойчив и при слабом нагревании (или при ударе) взрывается с образованием оксида марганца (IV) и кислорода.

Mn_2O_7 – очень сильный окислитель: этанол и другие органические вещества при соприкосновении с ним воспламеняются. Отвечающий Mn_2O_7 гидроксид состава $HMnO_4$ – марганцовая кислота – известен только в растворах и проявляет сильно выраженные кислотные свойства. Как сама кислота так и ее соли – *перманганаты* являются сильными окислителями. Продукты восстановления перманганатов различны в зависимости от реакции среды:

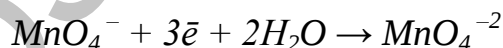
- ✓ В кислой среде восстановление идет до солей марганца (II);



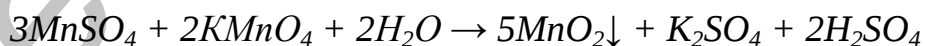
- ✓ В нейтральной и слабощелочной – до оксида марганца (IV);



- ✓ В сильно щелочной – до манганатов¹:



Одна из характерных для перманганатов реакций – взаимодействие их в нейтральном водном растворе с солями марганца (II), в результате которого образуется оксид марганца (IV):



Перманганат калия термически неустойчив: при нагревании выше 240 °С разлагается по схеме:



Эта реакция используется для получения кислорода в лабораторных условиях. Превращение перманганатов в манганаты с выделением

¹ Ион MnO_4^- окрашивает раствор в малиновый цвет, а ион MnO_4^{-2} – в зеленый.

кислорода может протекать и в сильно щелочных растворах, что связано с упомянутой выше устойчивостью последних в щелочной среде:



Лабораторная работа 16

Марганец и его соединения

Соблюдать осторожность при работе с концентрированными кислотами, щелочами и сильными окислителями. Работы с этими веществами проводите под тягой.

Оборудование и реактивы: 1. Пробирки; 2. Стекланные ложечки; 3. Держатели для пробирок; 4. H_2O (дист.); 5. Соли марганца II; 6. Раствор гидроксида натрия NaOH (разб.); 7. Растворы соляной HCl (разб.) или серной H_2SO_4 (разб.) кислот; 8. Концентрированная азотная кислота HNO_3 (конц.); 9. Бромная вода; 10. Кристаллический диоксид свинца PbO_2 ; 11. Кристаллический перманганат калия KMnO_4 ; 12. Раствор KBr .

1. Получение гидроксида марганца II и его свойства.

В пробирку прилить 12-15 капель соли марганца II и добавлять по каплям NaOH (разб.) до появления осадка. Отметить его цвет. Написать уравнение реакции в ионном и молекулярном виде.

Содержимое пробирки разлить на 4 части:

- Одну пробирку оставить стоять на воздухе. Через ≈ 20 мин. отметить цвет осадка. Дать объяснения. Написать уравнение реакции.
- В другую пробирку добавить по каплям раствор HCl или H_2SO_4 до растворения осадка. Написать уравнение реакции.
- В третью пробирку добавить 5-7 капель разбавленной щелочи NaOH (разб.). Растворился ли осадок? Дать объяснения.
- В четвертую пробирку прибавить 5-6 капель бромной воды. Какие свойства проявляет гидроксид марганца II в этой реакции? Написать уравнение реакции.

2. Свойства солей марганца II.

Насыпать в пробирку диоксида свинца PbO_2 (объемом с зерновку ржи), прибавить (*осторожно!*) 4-5 капель HNO_3 (конц.) и 4-5 капель соли марганца II. Смесь нагреть до кипения. После отстаивания отметить цвет раствора. Написать уравнение реакции в ионном и молекулярном виде. Эта реакция используется для качественного определения иона Mn^{+2} .

3. Свойства перманганата калия KMnO_4 .

а) разложение кристаллического KMnO_4 при нагревании.

В пробирку стеклнной ложечкой внести (объемом с зерно пшеницы) кристаллический KMnO_4 . закрепить в держателе и нагреть. Доказать какой газ выделяется. Продолжить нагревание до прекращения его выделения. После охлаждения в пробирку добавить 8-10 капель H_2O . Отметьте цвет раствора. Написать уравнение реакции.

б) окислительные свойства $KMnO_4$.

В три пробирки налить по 4-5 капель раствора $KMnO_4$.

- В первую добавить 2-3 капли H_2SO_4 (разб.).
- Во вторую 5-6 капель H_2O (дист.).
- В третью 2-3 капли $NaOH$ (конц.).

Во все три пробирки добавить кристаллического Na_2SO_4 (на кончике стеклянной лопатки). Отметить, как изменился цвет раствора. Написать уравнения реакций в ионном и молекулярном виде. Объясните, как влияет pH среды на восстановление $KMnO_4$ (используйте значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов из Приложения).

4. Влияние pH среды на скорость окисления.

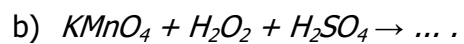
Налить в две пробирки по 4-5 капель раствора KBr и добавить:

- В первую пробирку 2-3 капли H_2SO_4 (разб.).
- Во вторую 2-3 капли уксусной кислоты CH_3COOH .

В каждую пробирку добавить по 4-5 капель раствора $KMnO_4$. Отметить, одновременно ли наблюдается исчезновение окраски в обеих пробирках. Отметить, как влияет pH среды на скорость восстановления $KMnO_4$. Написать уравнения реакций в ионном и молекулярном виде.

Контрольные вопросы, упражнения и задачи для самостоятельной работы

1. Исходя из строения последнего энергетического уровня марганца, объясните за счет каких электронов марганец образует химические связи. Какие степени окисления проявляет Mn в соединениях? В какой степени окисления марганец является более сильным восстановителем, а в какой – более сильным окислителем.
2. Как действуют на Mn разбавленные и концентрированные HCl , H_2SO_4 и HNO_3 на холоде и при нагревании? Написать уравнения реакций.
3. Как с ростом степени окисления Mn изменяется характер оксидов и гидроксидов? Дать объяснения.
4. Какие свойства в окислительно-восстановительных реакциях проявляют соединения марганца в степени окисления +2, +4. Написать уравнения реакций.
5. Какие свойства в окислительно-восстановительных реакциях проявляют соединения марганца в степени окисления +6. Написать уравнения реакций.
6. Объяснить, как влияет реакция среды на восстановление раствора $KMnO_4$. Написать уравнения реакций. При каком значении pH среды перманганат калия является более сильным окислителем (используйте значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов из Приложения).
7. Какие реакции протекают при действии на кристаллический $KMnO_4$:
 - а) концентрированной серной кислотой H_2SO_4 ;
 - б) концентрированной соляной кислотой HCl ;
 Написать уравнения реакций.
8. Изобразить графическую формулу Mn_3O_4 .
9. Закончить уравнения реакций и расставить коэффициенты:



10. Какая масса $KMnO_4$ потребуется для получения 10 дм³ Cl_2 ($t = 18\text{ }^\circ\text{C}$ и $p = 100\text{ кПа}$) при взаимодействии его с $HCl_{\text{(конц.)}}$?

Репозиторий ВГУ

Железо, кобальт, никель и их соединения

Общая характеристика. Элементы VIII группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева – железо, кобальт, никель – в металлическом состоянии и в виде соединений обнаруживают между собой большое сходство, поэтому эти элементы обычно рассматривают совместно и выделяют их в семейство железа. Конфигурации их валентных электронных подуровней выражаются соответственно формулами: $3d^6 4s^2$; $3d^7 4s^2$; $3d^8 4s^2$.

Физические и химические свойства. В своих устойчивых соединениях элементы этого семейства проявляют степени окисления +2, +3. Для железа приблизительно одинаково характерны обе степени окисления. В простых солях кобальт очень редко проявляет степень окисления +3, но в комплексных соединениях эта степень окисления для кобальта наиболее характерна. Никель в соединениях проявляет преимущественно степень окисления +2.

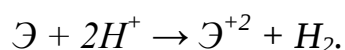
Из элементов подгруппы железа только железо окисляется до степени окисления +6 (ферраты). Максимальная степень окисления кобальта и никеля +4.

Дальнейшее описание свойств элементов подгруппы железа приводится ниже по их степеням окисления.

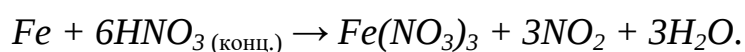
Степень окисления 0. Нулевая степень окисления проявляется элементами в свободном состоянии, а также в некоторых комплексных соединениях элементов подгруппы железа с нейтральными лигандами NO, CO и т.п. Сюда относятся, например, пентакарбонил железа $Fe(CO)_5$, тетракарбонил кобальта – $[Co(CO)_4]_2$, динитрозил никеля $Ni(NO)_2$ и ряд других соединений.

Железо, кобальт, никель в свободном состоянии проявляют характерные металлические свойства. Значения их стандартных электродных потенциалов $\varphi^0(M/M^{+2})$ соответственно равны – 0,44; – 0,277; – 0,250В и указывают на то, что железо, кобальт и никель в ряду напряжений расположены до водорода и вытесняют его из кислых растворов.

При растворении металлов в кислотах образуются соли, в которых элементы семейства железа проявляют степень окисления +2:



В концентрированной азотной кислоте на холоде железо практически не растворяется из-за образования плотной пленки оксида железа. Защитный слой очень хрупок и пассивное состояние железа легко нарушается. При этом железо растворяется с образованием нитрата железа (III):



Степень окисления +2. Образуемые двухвалентными катионами подгруппы железа соли сильных кислот почти все хорошо растворимы в

воде. Водные растворы этих солей показывают слабокислую реакцию вследствие гидролиза.

Гидратированные ионы окрашены: Fe^{+2} – бледно-зеленый, Co^{+2} – розовый, Ni^{+2} – ярко-зеленый. При обезвоживании солей окраска их меняется. Особенно резко это проявляется в случае $[Co(H_2O)_6]Cl_3$. Постепенное замещение молекул воды во внутренней сфере этого комплекса на ион Cl^- при упаривании растворов или при добавлении к ним веществ, способствующих дегидратации (например, $CaCl_2$, C_2H_5OH и др.) приводит к изменению окраски от розовой до сине-фиолетовой.

Растворы солей железа (II) всегда содержат примесь ионов Fe^{3+} вследствие окисления ионов Fe^{2+} кислородом, растворенным в воде, по уравнению:



Большое значение для скорости процесса имеет реакция среды: чем выше концентрация ионов водорода, тем медленнее идет окисление.

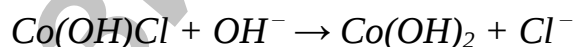
Связывание ионов Fe^{+2} в комплексные ионы стабилизирует степень окисления +2. Так, растворы гексацианоферрата (II) калия (желтая кровяная соль) вполне устойчивы по отношению к кислороду.

Соли кобальта (II) и никеля (II) в водных растворах устойчивы.

Гидроксиды $Э(OH)_2$ проявляют основной характер, нерастворимы в воде и получаются при действии щелочей на растворы соответствующих солей. Реакция получения гидроксида кобальта (II) идет в две стадии: сначала выпадает осадок (синий) основной соли



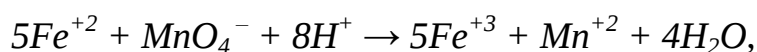
а затем, при избытке щелочи, образуется гидроксид (розовый):



На воздухе осадок постепенно буреет вследствие окисления гидроксида кобальта (II) до гидроксида кобальта (III).

Белый гидроксид железа (II) может быть получен при полном отсутствии кислорода. Обычно при действии щелочи на раствор соли железа (II) выпадает осадок промежуточного между $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ состава.

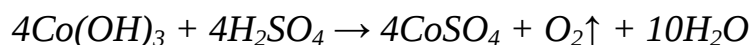
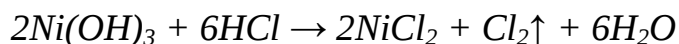
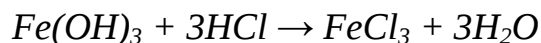
Восстановительная способность ионов в ряду Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} падает. Железо легко окисляется не только в щелочной, но и в кислой среде



тогда как никель (II) и кобальт (II) в кислой среде устойчивы к действию окислителей. Только в щелочной среде они окисляются галогенами и другими сильными окислителями:



Степень окисления +3. При переходе по ряду $Fe - Co - Ni$ степень окисления +3 становится все менее характерной, а окислительные свойства ионов Fe^{+3} , Co^{+3} и Ni^{+3} усиливаются, что видно из следующих реакций:



Гидроксиды кобальта (III) и никеля (III) могут быть получены окислением соответствующих гидроксидов Co (II) и Ni (II)-Гидроксид железа(III) осаждается щелочами из растворов солей железа (III).

В воде $Fe(OH)_3$ практически нерастворим ($PP = 1,1 \cdot 10^{-36}$). Свеже-приготовленный гидроксид железа (III) быстро растворяется в кислотах, проявляя основной характер. Наряду с этим он проявляет слабые признаки кислотных свойств, так как заметно растворяется в горячих концентрированных растворах сильных щелочей.

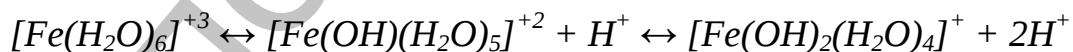
Отвечающие очень слабо выраженной кислотной функции $Fe(OH)_3$ соли — ферриты — известны как в гидратированном, так и безводном состояниях. Так, в растворе протекает реакция



тогда как при сплавлении Fe_2O_3 со щелочью или карбонатом натрия образуется красный безводный феррит натрия:

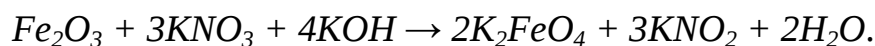


Так как $Fe(OH)_3$ более слабое основание, чем $Fe(OH)_2$, то соли железа (III) более гидролизваны, чем соответствующие соли железа(II). Гидратированный ион $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ бесцветен. Возникновение при стоянии характерной бурой окраски растворов солей иона Fe^{3+} связано с внедрением во внутреннюю сферу аквакомплекса ионов гидроксила при протекании реакций гидролиза:

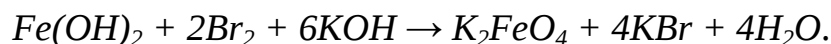


При подкислении растворов окраска исчезает.

Другие степени окисления. При сплавлении оксидов железа с нитратами щелочных металлов и щелочами железо сравнительно легко окисляется с образованием ферратов — солей железной кислоты:

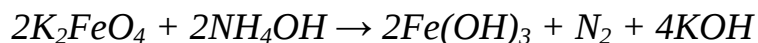


Ферраты могут быть получены также окислением $Fe(OH)_2$ или $Fe(OH)_3$ бромом в щелочной среде:



Свободная железная кислота и соответствующий ей ангидрид не получены при подкислении растворов ферратов происходит выделение

кислорода, причем железо восстанавливается до железа (III). Все ферраты – очень сильные окислители. Например, аммиак окисляется ими до свободного азота:



Лабораторная работа 17

Железо, кобальт, никель и их соединения

Работу проводить под тягой!

Оборудование и реактивы: 1. Пробирки; 2. Универсальная индикаторная бумага; 3. Железные опилки; 4. Раствор соляной кислоты HCl (разб.); 5. Серная кислота, раствор и концентрированная H_2SO_4 ; 6. Раствор азотной кислоты HNO_3 (разб.); 7. Гидроксид натрия $NaOH$; 8. Гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$; 9. Бромная вода; 10. Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$; 11. Раствор перманганата калия $KMnO_4$; 12. Аммиак NH_3 .

1. Взаимодействие железа с кислотами.

а) в три пробирки положить немного (на кончике стеклянной лопатки) железных опилок.

- В одну пробирку прилить 4-5 капель раствора HCl .
- В другую пробирку столько же раствора H_2SO_4 .
- В третью – HNO_3 (разб.)

Проделать то же самое с концентрированными кислотами. Если реакция не идет – подогреть. Объяснить, почему в некоторых опытах реакция идет только при нагревании. Написать уравнения реакций.

б) в пробирку положить кусочек железного гвоздя (0,3-0,4 мм) и прилить 4-5 капель H_2SO_4 (конц.). Слить кислоту в склянку для отработанных реактивов. Образец (гвоздь) промыть в воде и добавить H_2SO_4 (разб.). Объяснить наблюдаемое явление. Пробирку нагреть. Что наблюдаете? Написать уравнения реакций в ионном и молекулярном виде.

2. Получение гидроксида железа (II) и его свойства.

В пробирку прилить 10-12 капель соли железа (II) и добавлять по каплям разбавленный раствор $NaOH$ до появления белого осадка. Полученный осадок разделить на три части по пробиркам.

- Одну пробирку оставить на воздухе.
- Во вторую пробирку прилить 4-5 капель HCl .
- В третью добавить 5-6 капель $NaOH$.

Наблюдать, что происходит в каждой пробирке. Написать уравнения реакций в ионном и молекулярном виде.

3. Гидролиз солей железа (II) и (III).

На кусочки универсального индикатора нанести по капле солей железа (II) и (III). Отметить pH растворов. Написать уравнения гидролиза в ионном и молекулярном виде.

4. Реакция на ион Fe^{+2} .

Налить в пробирку 3-4 капли соли железа (II) и добавить в пробирку 2-3 капли гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$. Что наблюдаете? Образуется турнбулева синь ($KFe^{+2}[Fe^{+3}(CN)_6]$). Написать уравнение реакции.

5. Окисление соединений железа (II).

Налить в три пробирки по 4-5 капель соли железа (II), в каждую пробирку добавить по 2-3 капли H_2SO_4 (разб.), затем:

- в одну пробирку добавить 3-4 капли бромной воды;
- в другую прилить 3-4 капли $K_2Cr_2O_7$;
- в третью – 3-4 капли раствора $KMnO_4$.

Что наблюдаете? Какое свойство в этих реакциях проявляет Fe^{+2} . Написать уравнения реакций.

6. Получение гидроксида кобальта (II) и его свойства.

В пробирку прилить 10-12 капель соли кобальта II и добавить по каплям $NaOH$ (разб.) до появления осадка (отметить его цвет). Осадок разделить на три части.

- Одну пробирку нагреть (отметить изменение цвета).
- В другую добавить 3-4 капли HCl (разб.) или H_2SO_4 (разб.).
- В третью – 5-6 капель $NaOH$ (разб.).

Что наблюдаете? Написать уравнения реакций. Сделать вывод, какими свойствами обладает $Co(OH)_2$.

7. Получение аммиаката кобальта.

В пробирку налить 4-5 капель соли кобальта II и добавить 4-5 капель раствора NH_4Cl и 7-8 капель раствора аммиака. Отметить цвет раствора образовавшегося аммиаката кобальта II. Написать уравнение реакции. Объяснить, почему при стоянии на воздухе раствор постепенно изменяет свой цвет.

8. Получение гидроксида никеля (II) и его свойства.

В пробирку прилить 8-10 капель соли никеля (II) и по каплям добавлять $NaOH$ (разб.) до образования осадка. Осадок разделить на две части.

- К одной части добавить 4-5 капель $NaOH$ (разб.).
- К другой – 4-5 капель HCl (разб.).

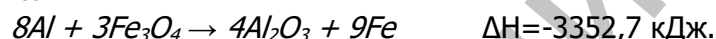
Какими свойствами обладает $Ni(OH)_2$? Написать уравнение реакции.

9. Получение аммиаката никеля (II).

В пробирку прилить 3-4 капли соли никеля (II) и аммиака в избытке (8-10 капель). Отметить цвет полученного раствора аммиаката никеля (II). Написать уравнение реакции.

**Контрольные вопросы, упражнения и задачи
для самостоятельной работы**

1. Исходя из строения последнего энергетического уровня объяснить, какие степени окисления характерны для *Fe*, *Co*, *Ni*.
2. Как реагируют *Fe*, *Co*, *Ni* с концентрированными и разбавленными кислотами? Написать уравнения реакций.
3. Как можно получить гидроксиды *Fe* (II), *Co* (III), *Ni* (II)? Сравнить отношение этих гидроксидов к кислороду, кислотам, щелочам. Написать уравнения реакций.
4. Какие свойства проявляют гидроксиды *Fe* (III), *Co* (III), *Ni* (III)? Написать уравнения реакций.
5. Какие свойства проявляют соли *Fe* (II) и *Fe* (III) в окислительно-восстановительных реакциях? Привести примеры химических реакций.
6. Что лучше защищает поверхность железа от коррозии: покрытие слоем кадмия или никеля? Дать объяснения. Написать электронные уравнения.
7. Какая реакция является качественной на катионы Fe^{+2} и Fe^{+3} . Написать уравнения реакций.
8. Какие химические соединения образуют *Ni* и *Co*?
9. Вычислить ΔH_{298}^0 для Fe_3O_4 , исходя из реакции



Приложения

Таблица 19. Степень диссоциации¹ кислот, оснований и солей при 18 – 25 °С

Наименование электролита и его формула	Степень диссоциации, %	
	в 1н растворах	в 0,1н растворах
Кислоты		
Азотная HNO_3	82	92
Соляная HCl	78	91
Бромоводородная HBr	—	90
Иодоводородная HI	—	90
Серная H_2SO_4	51	58
Щавелевая $H_2C_2O_4$	—	31
Фосфорная H_3PO_4	—	26
Сернистая H_2SO_3	—	20
Фторводородная HF	—	15
Уксусная CH_3COOH	0,4	1,3
Угольная H_2CO_3	—	0,17
Сероводородная H_2S	—	0,07
Борная H_3BO_3	—	0,01
Синильная HCN	—	0,007
Основания		
Гидроксид калия KOH	77	89
Гидроксид натрия $NaOH$	73	84
Раствор аммиака NH_4OH	0, 4	1,3
Соли		
Me^+A^- (например: KCl , $NaNO_3$ и т.п.)	—	86
$Me_2^+A^{2-}$ и $Me^{+2}A_2^-$ (например: K_2CO_3 , $Ca(NO_3)_2$)	—	73
$Me_3^+A^{3-}$ и $Me^{+3}A_3^-$ (например: K_3PO_4 , AlF_3)	—	65
$Me^{+2}A^{2-}$ (например: $CuSO_4$, $ZnSO_4$)	—	40

¹ Для сильных электролитов приведены кажущиеся степени диссоциации.

**Таблица 20. Константы диссоциации некоторых слабых кислот и оснований
в водных растворах**

<i>Вещество</i>	<i>Степень диссоциации</i>	<i>Константа диссоциации</i>
Кислоты		
Азотистая HNO_2		$4,6 \cdot 10^{-4}$
Борная (орто) H_3BO_3	I	$7,3 \cdot 10^{-10}$
	II	$1,8 \cdot 10^{-13}$
Борная (тетра) $H_2B_4O_7$	I	10^{-4}
	II	10^{-3}
Водорода перекись H_2O_2		$2,4 \cdot 10^{-12}$
Кремнеевая (мета) H_2SiO_3	I	$2 \cdot 10^{-12}$
	II	$1 \cdot 10^{-10}$
Сернистая H_2SO_3	I	$1,3 \cdot 10^{-2}$
	II	$5 \cdot 10^{-6}$
Сероводородная H_2S	I	$9,1 \cdot 10^{-8}$
	II	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Угольная H_2CO_3	I	$4,31 \cdot 10^{-7}$
	II	$5,61 \cdot 10^{-11}$
Фосфорная (орто) H_3PO_4	I	$7,52 \cdot 10^{-3}$
	II	$6,23 \cdot 10^{-8}$
	III	$2,2 \cdot 10^{-13}$
Хромовая H_2CrO_4	I	$1,8 \cdot 10^{-10}$
	II	$3,20 \cdot 10^{-7}$
Циановодородная HCN		$4,79 \cdot 10^{-10}$
Муравьиная $HCOOH$	I	$1,665 \cdot 10^{-4}$
Уксусная CH_3COOH		$1,76 \cdot 10^{-5}$
Щавелевая $(COOH)_2$	I	$5,90 \cdot 10^{-2}$
	II	$6,40 \cdot 10^{-5}$
Основания		
Гидроксид аммония NH_4OH		$1,79 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$	III	$1,4 \cdot 10^{-9}$
Гидроксид железа (II) $Fe(OH)_2$	II	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Гидроксид железа (III) $Fe(OH)_3$	II	$1,8 \cdot 10^{-11}$
	III	$1,4 \cdot 10^{-12}$
Гидроксид магния $Mg(OH)_2$	II	$2,5 \cdot 10^{-3}$

Таблица 21. Относительная электроотрицательность атомов

H 2,1						
Li 0,98	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,07	O 3,50	F 4,0
Na 0,93	Mg 1,2	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,0	Cl 3,0
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,1	Se 2,5	Br 2,8
Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,5	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,6

Таблица 22. Ряд напряжений металлов

Восстановленная форма	Количество электронов (e)	Окисленная форма	Нормальный окислительно-восстановительный потенциал E	Восстановленная форма	Количество электронов (e)	Окисленная форма	Нормальный окислительно-восстановительный потенциал E
Li	-1	Li⁺	-3,04	Co	-2	Co²⁺	- 0,28
K	-1	K⁺	-2,92	Ni	-2	Ni²⁺	- 0,25
Ca	-2	Ca²⁺	-2,87	Sn	-2	Sn²⁺	- 0,14
Na	-1	Na⁺	-2,71	Pb	-2	Pb²⁺	- 0,13
Mg	-2	Mg²⁺	-2,37	Fe	-3	Fe³⁺	- 0,036
Al	-3	Al³⁺	-1,70	H₂	-2	2H⁺	- 0,00
Ti	-2	Ti²⁺	-1,66	Cu	-2	Cu²⁺	+ 0,34
Mn	-2	Mn²⁺	-1,18	2Hg	-2	Hg₂⁺	+ 0,79
Zn	-2	Zn²⁺	-0,76	Ag	-1	Ag⁺	+ 0,80
Cr	-3	Cr³⁺	-0,74	Hg	-2	Hg²⁺	+ 0,85
Fe	-2	Fe²⁺	-0,44	Pt	-2	Pt²⁺	+ 1,20
Cd	-2	Cd²⁺	-0,40	Au	-3	Au³⁺	+ 1,50

Таблица 23. Стандартные энтальпии образования ΔH_{298}^0 , энтропии S_{298}^0 и энергии Гиббса образования ΔG_{298}^0 некоторых веществ при 298К (25 °С)

Вещество (состояние)	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
1	2	3	4
$Al_{(к)}$	0	28,3	0
$Al_2O_{3(к)}$	-1675,7	50,9	-1582,3
$Al(OH)_{3(к)}$	-1294,3	70,1	-1156,7
$CH_{4(г)}$	-74,9	186,2	-50,8
$C_{(графит)}$	0	5,68	0
$C_{(алмаз)}$	1,89	2,42	2,8
$C_{(г)}$	714,78	157,84	669,7
$CO_{(г)}$	-110,5	197,5	-137,1
$CO_{2(г)}$	-393,5	213,7	-394,4
$CH_3OH_{(ж)}$	-238,68	126,65	—
$C_2H_{2(г)}$	226,51	200,8	208,4
$C_2H_{4(г)}$	52,4	219,24	68,3
$C_2H_{6(г)}$	-84,60	229,27	-32,9
$Ca_{(к)}$	0	41,59	0
$CaCl_{2(к)}$	-795,9	108,4	-749,4
$CaO_{(к)}$	-634,94	39,71	-604,2
$Ca(OH)_{2(к)}$	-985,64	83,4	-896,8
$CaC_{2(к)}$	-62,7	70,22	-67,0
$Cr_{(к)}$	0	23,74	0
$Cr_2O_{3(к)}$	-1440,6	81,2	-1059,0
$Cu_{(к)}$	0	33,1	0
$CuO_{(к)}$	-162,0	42,6	-129,9
$Fe_{(к)}$	0	27,13	0
$FeO_{(к)}$	-268,77	60,8	-244,3
$Fe_3O_{4(к)}$	-1117,1	146,2	-1014,2
$Fe_2O_{3(к)}$	-822,2	87,4	-740,3
$H_{2(г)}$	0	130,46	0
$H_2O_{(к)}$	-286,08	44,06	-234,0
$H_2O_{(ж)}$	-285,49	70,02	-237,2
$MgCl_{2(к)}$	-644,8	89,5	-595,3
$Mo_{(к)}$	0	28,55	0
$MoO_{3(к)}$	-744,88	77,75	-534
$N_{2(г)}$	0	191,32	0
$NH_{3(г)}$	-45,98	192,15	-16,7
$NH_4NO_{3(к)}$	-365,21	150,48	-183,6
$NH_4NO_{2(к)}$	-238,0	+254,0	-117
$Ni_{(к)}$	0	29,9	0
$NiO_{(к)}$	-239,7	38,0	-211,6

1	2	3	4
$O_{2(z)}$	0	205,0	0
$Pb_{(к)}$	0	64,79	0
$PbO_{(к, \text{красный})}$	-219,3	66,1	-189,1
$SnO_{(к)}$	-286,0	56,5	-256,9
$SnO_{2(к)}$	-580,8	52,3	-519,9
$Sn(OH)_{2(к)}$	-578,09	96,55	-492,0
$Ti_{(к)}$	0	30,51	0
$TiCl_{4(ж)}$	-800,26	249,13	-737,4
$Zn_{(к)}$	0	41,59	0
$ZnO_{(к)}$	-347,78	43,47	-320,7

Таблица 24. Произведения растворимости некоторых веществ при 25 °С

Соединение	Произведение растворимос	Соединение	Произведение растворимост	Соединение	Произведение растворимост
$AgCl$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
$AgBr$	$6 \cdot 10^{-13}$	$CaSO_4$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	HgS	$1 \cdot 10^{-52}$
AgI	$1 \cdot 10^{-16}$	$CaCO_3$	$5 \cdot 10^{-9}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
$Cu(OH)_2$	$2,2 \cdot 10^{-20}$	CuS	$6 \cdot 10^{-36}$	ZnS	$1 \cdot 10^{-23}$
$Zn(OH)_2$	$1 \cdot 10^{-17}$	Cu_2S	$1 \cdot 10^{-48}$		

Таблица 25. Растворимость некоторых солей и оснований в воде¹

АНИОНЫ	Катионы																		
	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Cu^{2+}	Ag^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Zn^{2+}	Hg^{2+}	Al^{3+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	Bi^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}
Cl^-	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	M	—	P	P	P
Br^-	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	M	P	P	M	—	P	P	P
I^-	P	P	P	P	—	H	P	P	P	P	P	H	P	P	H	—	H	—	P
NO_3^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P	P	P	P
CH_3COO^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	—	P	—	P
S^{2-}	P	P	P	P	H	H	—	P	P	P	H	H	—	H	H	H	H	H	H
SO_3^{2-}	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	—	—	H	H	H	—	H
SO_4^{2-}	P	P	P	P	P	M	P	M	H	H	P	—	P	P	H	—	P	P	P
CO_3^{2-}	P	P	P	P	—	H	H	H	H	H	H	—	—	—	H	H	H	—	H
SiO_3^{2-}	P	P	P	—	—	—	H	H	H	H	H	—	H	—	H	—	H	H	H
CrO_4^{2-}	P	P	P	P	H	H	P	M	M	H	H	H	—	—	H	H	H	—	—
PO_4^{3-}	H	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
OH^-	P	P	P	P	H	—	H	M	M	P	H	—	H	H	H	H	H	H	H

¹ Прочерк ("—") означает, что вещество не существует или разлагается водой.

Список использованных источников

Литература.

1. Аноорганикум (редактор Л. Кольдиц). Пер. с нем. под ред. А.Ф. Воробьева, М., 1984, т. 1.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов.- 3-е изд., перераб. и доп.- М., 1998.- 743 с., ил.
3. Гаршин А.П. Неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах, формулах, химических реакциях. 2-е издание, исправленное и дополненное. Серия "Учебники для вузов, специальная литература" СПб.: Издательство "Лань", 2000.- 288 с.
4. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов.- 24-е изд., исправленное / Под ред. В.А. Рабиновича.- Л., 1985.- 704 с. ил.
5. Гольбрайх З.Е. Задачи и упражнения по общей и неорганической химии. М., 1984.
6. Гроссе Э., Вайсмантель Х. Химия для любознательных: Основы химии и занимательные опыты / Пер. с нем. Л.Н. Исаевой (гл. 1-3) и А.Б. Томчина (гл. 4-8).- 3-е изд., (с изд. ГДР, 1974).- Л., 1987.- 392 с.
7. Добровольский В.В. Химия Земли: кн. для учащихся 9-10 кл. сред. школы. 2-е изд., перераб.- М., 1988.- 176 с., 2 л. ил.: ил.
8. Др. Хьюи, Неорганическая химия. Пер. с англ. под ред. Б.Д.Степина, Р.А. Лидина, М., 1987.
9. Зоммер К. Аккумулятор знаний по химии. Пер. с нем. 2-е изд. М., 1985.- 294 с., ил.
10. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М., 1994.
11. Коровин Н.В. Общая химия: Учеб. для технических направ. и спец. вузов.- 2-е изд., испр. и доп.- М., 2000.- 558 с., ил.
12. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М., 1969, т. 2,3.
13. Кукушкин Ю.Х. Химия координационных соединений. М., 1985.
14. Лидин П.А., и др. Основы номенклатуры неорганических веществ. М., 1983.
15. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. М., 1987. - 320 с.
16. Любимова Н.Б. Вопросы и задачи по общей и неорганической химии: Учеб. пособие для нехимич. спец. вузов.- М., 1990.- 351 с.: ил.

- 17.Макаревский В.М. Методические указания и контрольные задания по общей и неорганической химии: Для студентов ОЗО биологического факультета. Витебск, Издательство Витебского госуниверситета им. П.М. Машерова, 2000. - 62 с.
- 18.Общая химия в формулах, определениях, схемах: Справ. руководство / И.Е. Шиманович, М.Л. Павлович, В.Ф. Тикавый, П.М. Малашко; Под ред. В.Ф. Тикавого. – Мн., 1987. – 501 с., ил.
- 19.Павлов Н.Н. Неорганическая химия. М., 1986.
- 20.Писаренко А.Л., Хавин Э.Я. Курс органической химии. М., 1985.
- 21.Практикум по неорганической химии под редакцией А.Ф.Воробьева, С.И.Дракина М., 1983.
- 22.Практикум по неорганической химии: Учеб. пособие для студентов пед. ин-тов / Л.В. Бабич, С.А. Балезин, Ф.Б. Гликина и др.- 4-е изд. перераб.- М., 1991.- 320 с., ил.
- 23.Практикум по общей и неорганической химии под редакцией Н.Н.Павлова М., 1986.
- 24.Руководство к лабораторным работам по общей и неорганической химии. Под ред. проф. Ф.Я. Кульба, Л., 1976. 280 стр., 8 табл., 17 рис.
- 25.Терней А. Современная органическая химия. М., 1981, т. 1,2.
- 26.Льюис М. Химия, школьный курс в 100 таблицах / Пер. с англ. В. Майорова., 1999. 128 с., ил.
- 27.Фичини Ж, Ламбросо-Бадер Н, Депензе Ж.-К. Основы физической химии. Пер. с франц., М., 1972. 308 с., ил.
- 28.Зайцев О.С. Задачи, упражнения и вопросы по химии: Учебн. пособие для вузов.- М., 1996.- 432 с., ил.

World Wide Web

http://www.msu.ru	сайт Московского государственного университета
http://www.chem.msu.su	сайт кафедры химии МГУ
http://www.redline.ru	"Всероссийская образовательная сеть"
http://www.km.ru	"On-line энциклопедия Кирилла и Мефодия"
http://www.krugosvet.ru	"Энциклопедия "Россия-Он-Лайн"
http://www.rubricon.ru	каталог российских энциклопедий
http://www.encyclopedia.ru	тематический каталог энциклопедий
http://hemi.wallst.ru	А.В. Мануйлов, В.И. Родионов, уч. химии для 8 и 11 классов.

Предметный указатель

А

Азот, 108
 водородные соединения, 109
 кислородные соединения, 113
 Аккумуляторы, 74
 Алюминий, 131
 гидрид, 133
 гидроксид, 133
 оксид, 132
 Аммиак, 59, 109
 получение, 113
 свойства, 113
 Ассоциация, 57
 Атом, 9, 19

Б

Бор, 131
 гидрид, 133

В

Висмут, 115
 Водород, 82
 кислородные соединения, 85
 Водородный показатель, 61, 62
 Восстановители, 67
 Восстановление, 67

Г

Галогены, 89
 водородные соединения, 91
 кислородные соединения, 92
 Гальванический элемент, 71, 73
 Германий, 124
 Гидролиз, 61, 64
 Гидросульфиды, 101
 Гремучий газ, 83

Ж

Железо, 154

З

Законы
 Бойля-Мариотта, 12
 Гей-Люссака и Шарля, 12
 Генри, 52
 действия масс, 42
 парциальных давлений, 14
 периодический
 Д.И.Менделеева, 26
 разбавления Оствальда, 58
 Фарадея, 78
 Шарля, 13
 эквивалентов, 17
 Золото, 136
 гидроксид, 137
 оксид, 137
 соли, 138

И

Изотопы, 20
 Ионное произведение воды, 61
 Ионы, 56

К

Кадмий, 138, 142
 комплексные соединения, 142
 Катализ
 гетерогенный, 44
 гомогенный, 44
 микрогетерогенный, 44
 Катализатор, 44
 Квантовые числа
 главное, 21
 магнитное, 22
 орбитальное, 21
 спиновое, 22
 Кислоты
 азотистая, 110
 азотная, 111
 бромная, 95

- иодная, 95
 - кремневая, 124
 - метафосфорная, 119
 - ортоборная, 132
 - ортофосфорная, 119
 - серная, 103
 - угольная, 123
 - хлорная, 95
 - Кобальт, 154
 - Константа
 - диссоциации, 57
 - химического равновесия, 45
 - Концентрация
 - молярная, 52
 - молярная эквивалентов, 53
 - титр, 53
 - Коррозия металлов, 79
 - Коэффициент
 - абсорбции, 52
 - растворимости, 51
 - температурный реакции, 43
 - Кремний, 120
 - свойства, 121
 - Кристаллогидраты, 50
- М**
- Магний, 129
 - Марганец, 147
 - соединения (IV), 149
 - соединения (VI), 150
 - соединения (VII), 151
 - соединения (II), 148
 - соединения (III), 149
 - Масса
 - молярная, 11
 - относительная атомная, 10
 - относительная молекулярная, 10
 - Массовая доля, 52
 - Медь, 136
 - гидроксиды, 137
 - оксиды, 137
 - свойства, 140
 - соли, 138
 - Металлы
 - щелочноземельные, 129
 - щелочные, 129
 - Методы
 - валентных связей, 32
 - ионно-электронный, 69
 - молекулярных орбиталей, 32
 - полуреакций. См. ионно-электронный
 - электронного баланса, 69
 - Молекула, 9
 - Моль, 10
 - Моляризация, 57
 - Мышьяк, 115
 - водородные соединения, 116
 - кислородные соединения, 116
- Н**
- Названия
 - анионов, 7
 - бинарных соединений, 7
 - катионов, 7
 - многоэлементных веществ, 8
 - простых веществ, 7
 - систематические, 8
 - традиционные, 8
 - Нейтрон, 20
 - Никель, 154
- О**
- Окисление, 66
 - Окислители, 67
 - Орбитали
 - молекулярные, 33
 - разрыхляющие, 33
 - связывающие, 33
- П**
- Перекристаллизация, 51
 - Постоянная
 - Авогадро, 11
 - Потенциал

- изобарно-изотермический. См.
 Энергия Гиббса
 стандартный металла, 73
 стандартный электродный потенциал, 73
- Правила
 Клетковского, 22
 Хунда, 23
- Принцип
 Ле Шателье, 46
 наименьшей энергии, 22
 Паули, 22
- Протон, 20
- Процесс
 растворения, 50
- Р**
- Растворимость, 51
 Растворитель, 50
 Растворы, 50
 концентрированные, 51
 насыщенные, 51
 ненасыщенные, 51
 пересыщенные, 51
 разбавленные, 51
- Реакции
 внутримолекулярного
 окисления-восстановления, 68
 диспропорционирования, 68,
 111
 межмолекулярного окисления-
 восстановления, 68
 обратимые, 44
 окислительно-
 восстановительные, 68
 самопроизвольные, 38
 эндотермические, 37
- Ртуть, 138
- С**
- Сера, 100
 кислородные соединения, 102
- Серебро
 гидроксид, 137
 оксид, 137
 соли, 138
- Сероводород, 100
 Сероводородная вода, 101
- Система, 41
 гетерогенная, 42
 гомогенная, 41
 фазы системы, 41
- Скорость
 химической реакции, 42
- Сродство к электрону, 28
- Степень
 гидролиза, 65
 диссоциации, 57
 окисления, 67
- Сульфаты, 103
 Сульфиды, 100, 101
 Сурьма, 115
- Т**
- Теории
 протонная кислот и оснований
 Бренстеда, 59
 электронная Льюиса и
 Усановича, 59
- Теория
 электролитической
 диссоциации (ТЭД), 56
- Тетраборат натрия, 132
- У**
- Углерод, 120
 оксид (II), 122
 оксид (IV), 123
 свойства, 121
- Уравнение
 Менделеева-Клапейрона, 13
 состояния идеального газа, 13
 химического равновесия, 45
- Ф**
- Фактор эквивалентности, 16

Фосфор, 115
белый, 118
водородные соединения, 116
кислородные соединения, 116
красный, 118

Х

Химическая связь, 31
ионная, 32
ковалентная, 32
Хром, 143
соединения (II), 143
соединения (VI), 144
соединения (III), 143

Ц

Цинк, 138
гидроксид, 140

комплексные соединения, 141

Ч

Число
эквивалентности, 16

Э

Эквивалент, 15
Электролиз, 75
Электрон, 20
Электроотрицательность, 29
Элемент Вестона, 74
Энергия
активации, 42
Гиббса, 39
ионизации, 27
Энтропия, 39

Учебное издание
Макаревский Вячеслав Михайлович
Лукомский Андрей Викторович

П РА К Т И К У М
по общей и неорганической химии

Корректор *Приставко Л.В.*
Компьютерный набор *Лукомский Е.А.*
и дизайн *Лукомский А.В.*

Подписано в печать 16.11.2001. Формат 60х84¹/₁₆
Бумага офсетная. Объем 11 п.л.
Заказ 117. Тираж 100

Витебский государственных университет им. П.М. Машерова
Лицензия ЛВ № 358 от 30.12.1998
210036, г. Витесбк, Московский провпект, 33.