

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Учреждение образования
«Витебский государственный технологический университет»

ХИМИЯ

Лабораторный практикум для студентов специальностей
6-05-0713-04 «Автоматизация технологических процессов и
производств»,
6-05-0714-02 «Технология машиностроения, металлорежущие станки и
инструменты»,
7-07-0712-02 «Теплоэнергетика и теплотехника»
дневной формы обучения

Витебск
2025

УДК 54.(076.5)

Составители:

Е. П. Попко, Н. Н. Ясинская

Одобрено кафедрой «Экология и химические технологии»
УО «ВГТУ», протокол № 10 от 25.03.2025.

Рекомендовано к опубликованию редакционно-издательским
советом УО «ВГТУ», протокол № 7 от 26.03.2025.

Химия : лабораторный практикум / Е. П. Попко, Н. Н. Ясинская –
Витебск : УО «ВГТУ», 2025. – 148 с.

Лабораторный практикум содержит рекомендации, необходимые для самостоятельного изучения теоретического материала, выполнения лабораторных работ и индивидуальных домашних заданий для студентов специальностей 6-05-0713-04 «Автоматизация технологических процессов и производств», 6-05-0714-02 «Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты», 7-07-0712-02 «Теплоэнергетика и теплотехника» в соответствии с учебной программой курса.

УДК 54.(076.5)

© УО «ВГТУ», 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ТЕМА 1. Основные понятия и законы химии.....	5
ТЕМА 2. Теория строения атома. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Химическая связь.....	13
ТЕМА 3. Основные закономерности протекания химических реакций. Энергетика химических процессов. Элементы химической термодинамики.....	29
ТЕМА 4. Скорость химических реакций. Химическое равновесие.....	38
ТЕМА 5. Растворы неэлектролитов.....	47
ТЕМА 6. Растворы электролитов.....	54
ТЕМА 7. Гидролиз солей.....	62
ТЕМА 8. Окислительно-восстановительные процессы.....	72
ТЕМА 9. Электролиз.....	79
ТЕМА 10. Гальванический элемент.....	85
ТЕМА 11. Коррозия металлов.....	90
ТЕМА 12. Комплексные соединения.....	96
ТЕМА 13. Легкие конструкционные металлы Ia – IIIa групп. Алюминий.....	104
ТЕМА 14. Тяжелые конструкционные металлы: хром, железо, кобальт, никель, медь, цинк, марганец, олово, свинец и их соединения.....	117
ЛИТЕРАТУРА.....	137
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	138
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Названия и формулы кислот и их кислотных остатков.....	139
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Растворимость кислот, оснований и солей в воде.....	140
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Термодинамические характеристики некоторых веществ.....	141
ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов при 25 °С.....	144
ПРИЛОЖЕНИЕ Е. Произведения растворимости некоторых труднорастворимых в воде соединений при 25 °С	144
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов.....	145
ПРИЛОЖЕНИЕ И. Стандартные электродные потенциалы металлов при 25 °С.....	146

ВВЕДЕНИЕ

Среди дисциплин, составляющих базовую подготовку современных инженеров любой специальности, важное место занимает химия. Научная подготовка будущего инженера приобретает особую значимость в связи с необходимостью использования новых материалов, созданием безотходных, ресурсо- и энергосберегающих технологий, с повышением надежности современной техники, решением экологических проблем.

Химия как учебная дисциплина обладает большими системообразующими возможностями и формирует в сознании студентов основы фундаментальной химической науки. Системообразующими связями курса химии с общеобразовательными, общетехническими и специальными дисциплинами являются содержательно-логические и структурно-функциональные связи таких научных направлений, как теория строения атома и химической связи, термодинамическая и кинетическая теория растворов и дисперсных систем, химические источники тока, коррозия металлов, электролиз, теория строения комплексных соединений.

Для лучшего сочетания теории и практики к лабораторному занятию необходима подготовка. Для этого студент обязан изучить теоретические основы соответствующего раздела химии, ответить на вопросы и выполнить предложенные задания. Это не только углубляет полученные знания, но и дает возможность студенту сделать самооценку своей подготовки.

Выполнение лабораторных работ позволяет закрепить теоретические знания, приобрести экспериментальные навыки, умения пользоваться приборами, соблюдать правила техники безопасности, составлять таблицы, строить графики и т. д.

Справочный материал, необходимый для решения задач, составления уравнений и характеристики различных химических процессов, приведён в приложении.

Дисциплина «Химия» создает теоретическую базу для формирования экспериментальных навыков студентов, умения проводить обобщения и использовать полученные знания в своей практической деятельности.

ТЕМА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Основные понятия

Молекула – это наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами. Молекулы простых веществ состоят из одинаковых атомов (Fe , Si , H_2 , F_2 , N_2), молекулы сложных веществ – из различных атомов (CO_2 , C_6H_6 , NaCl).

Атомом называется наименьшая частица химического элемента.

Химический элемент – совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра и электронной оболочкой.

Аллотропия – явление образования нескольких простых веществ одним элементом. Простые вещества, образованные одним и тем же элементом называются **аллотропными видоизменениями** (модификациями). Они могут отличаться составом молекул O_2 – кислород, O_3 – озон или структурой – алмаз, графит, карбин, фуллерен.

Ионами называются заряженные частицы, состоящие из отдельных атомов или групп химически связанных атомов, имеющих избыток или недостаток электронов. Для атомов элементов-металлов характерно образование положительно заряженных ионов, т. е. катионов. Для атомов элементов-неметаллов характерно образование отрицательно заряженных ионов, т. е. анионов.

Химические свойства вещества характеризуют его способность участвовать в химических реакциях, т. е. в процессах превращения одних веществ в другие.

Массы атомов, молекул очень малы. Например, массы отдельных атомов составляют 10^{-24} – 10^{-22} г. Массы атомов, молекул выражают или в относительных единицах (через массу какого-либо одного определенного вида атома), или в атомных единицах массы (а.е.м.).

1 а.е.м. – это 1/12 часть массы атома изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$.
 $1 \text{ а.е.м.} = 1,66053 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$

Значение относительной атомной (A_r) или молекулярной массы (M_r) показывает, во сколько раз масса атома или молекулы больше чем 1/12 часть массы атома изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$ (углеродная шкала атомных масс).

A_r и M_r – безразмерны. Значения A_r приводятся в периодической системе элементов Д. И. Менделеева под символом элемента. Численно A_r и A (а.е.м.) совпадают. Зная относительную атомную массу, легко можно найти и массу атома, выраженную в граммах. Так, масса атома углерода-12 в г равна: $12 \cdot 1,66053 \cdot 10^{-24} = 1,992636 \cdot 10^{-23}$ г. *Масса молекулы равна сумме масс атомов, входящих в ее состав.*

Стехиометрия – раздел химии, изучающий количественные отношения, в которых вещества вступают в химическую реакцию.

Моль – количество вещества, содержащее столько структурных единиц (молекул, атомов, ионов, радикалов, эквивалентов), сколько содержится атомов в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C .

$$n(x) = \frac{m(x)}{M(x)}; \quad n(x) = \frac{N(x)}{N_A}; \quad n_{(\text{ГАЗА})} = \frac{V(x)}{Vm};$$

Эквивалент (Э) – это такое его количество, которое соединяется с 1 моль атомов водорода, или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях. Масса 1 эквивалента элемента называется его эквивалентной массой ($m_{\text{Э}}$). Для элемента:

$$m_{\text{Э}} = \frac{A}{B}$$

$$m_{\text{Э}}(\text{H}) = 1 \text{ г/моль}; \quad m_{\text{Э}}(\text{O}) = 8 \text{ г/моль};$$

Для сложных веществ:

$$\text{Оксида } m_{\text{Эокс.}} = \frac{M_{\text{окс.}}}{\text{число. ат. элем.} \times B} \quad \text{или } m_{\text{Эокс.}} = m_{\text{Ээле.}} + 8$$

$$m_{\text{Э}}(\text{CaO}) = \frac{40 + 16}{2} = \frac{56}{2} = 28 \text{ г / моль}; \quad m_{\text{Э}}(\text{CaO}) = 20 + 8 = 28 \text{ г / моль}$$

Кислоты $m_{\text{Эк-ты}} = \frac{M_{\text{к-ты}}}{\text{основность}}$, основность – число атомов водорода

$$m_{\text{Э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{3 \times 1 + 31 + 4 \times 16}{3} = \frac{98}{3} = 32,7 \text{ г / моль}$$

Основания $m_{\text{Эосн.}} = \frac{M_{\text{осн.}}}{\text{кислотность}}$, кислотность – число групп OH^-

$$m_{\text{Э}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{40 + 2 \times (16 + 1)}{2} = \frac{74}{2} = 37 \text{ г / моль}$$

$$\text{Соли } m_{\text{Эсоли}} = \frac{M}{\text{число. ат. Me} \times B_{\text{Me}}}$$

$$m_{\text{э}}(K_3PO_4) = \frac{3 \times 39 + 31 + 4 \times 16}{3 \times 1} = \frac{212}{3} = 70,72 / \text{моль}$$

Основные законы

Закон эквивалентов (Рихтер, 1792 г.)

Массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ m_1 и m_2 пропорциональны их химическим эквивалентным массам (объемам).

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_{\text{э}1}}{m_{\text{э}2}} \text{ или } \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_{\text{э}1}}{V_{\text{э}2}}$$

Объем, занимаемый при данных условиях эквивалентной массой вещества называют эквивалентным объемом вещества $V_{\text{э}}$. Объем моля любого газа при н.у. $22,4 \text{ дм}^3$. Следовательно эквивалентный объем водорода, молекула которого состоит из двух атомов, т. е. содержит 2 моля атомов водорода $V_{\text{э}}(\text{H}) = 22,4/2 = 11,2 \text{ дм}^3$; $V_{\text{э}}(\text{O}) = 22,4/2 \cdot 2 = 5,6 \text{ дм}^3$, т. к. молекула двухатомная и валентность кислорода равна 2.

Для реагирующих веществ, находящихся в растворе, закон эквивалентов записывают следующим образом:

$$C_{\text{э}1} \cdot V_1 = C_{\text{э}2} \cdot V_2,$$

где $C_{\text{э}1}$, $C_{\text{э}2}$ – нормальные концентрации или молярные концентрации эквивалента первого и второго растворов, моль/дм³; V_1 и V_2 – объемы реагирующих растворов, дм³.

Закон постоянства состава (Ж. Л. Пруст, 1808 г.)

Каждое химическое соединение имеет определённый и постоянный качественный и количественный состав, не зависящий от способа его получения.

Закон сохранения массы веществ (М. В. Ломоносов, 1748; А. Л. Лавуазье, 1789 г.)

Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.

На основании этого закона можно проводить расчёты по химическим уравнениям.

Закон кратных отношений (Дальтон, 1803 г.):

Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то массы одного из элементов, приходящиеся в этих соединениях на одну и ту же массу другого, относятся между собой как небольшие целые числа.

Закон объемных отношений (закон Гей-Люссака):

Объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу и к объемам образующихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа.

Закон Авогадро (1811 г.):

В равных объемах любых газов, взятых при одной и той же температуре и при одинаковом давлении, содержится одно и то же число молекул. Постоянная Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число структурных единиц в одном моле вещества.

Следствия из закона Авогадро:

а) при определенных температуре и давлении 1 моль любого вещества в газообразном состоянии занимает один и тот же объем;

б) при н.у. (273,15 К и 101,325 кПа) молярный объем (V_M) любого газа равен 22,4 дм³.

Уравнение состояния идеального газа Менделеева – Клапейрона:

$$P \cdot V = m \cdot R \cdot T/M,$$

где P – давление газа, Па; V – объем газа, м³; m – масса вещества, г; M – его молярная масса, г/моль; T – абсолютная температура, К; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К.

Закон парциальных давлений (закон Дальтона):

Давление смеси газов, химически не взаимодействующих друг с другом, равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь.

Относительная плотность газа – число, показывающее, во сколько раз масса одного газа больше или меньше массы такого же объема другого газа:

$$D = \frac{M_1}{M_2},$$

где D – относительная плотность одного газа к другому.

Обычно плотность газа определяют по отношению к самому легкому газу – водороду ($M(H_2) = 2$ г/моль) или воздуху, молярная масса которого равна 29 г/моль:

$$D_{H_2}(X) = \frac{M(X)}{2}; \quad D_{возд.}(X) = \frac{M(X)}{29}$$

Примеры

Пример 1. Определите эквивалентные массы следующих веществ Al, Fe₂O₃, Ca(OH)₂, H₂SO₄, CaCO₃, Al₂(SO₄)₃.

Решение: $m_3(Al) = A/B = 27/3 = 9$ г/моль;

$m_3(Fe_2O_3) = 160/2 \cdot 3 = 26,7$ г/моль;

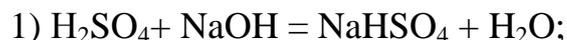
$m_3(Ca(OH)_2) = 74/2 = 37$ г/моль;

$m_3(H_2SO_4) = 98/2 = 49$ г/моль;

$$m_3(\text{CaCO}_3) = 100 / 1 \cdot 2 = 50 \text{ г/моль};$$

$$m_3(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342 / 2 \cdot 3 = 342 / 6 = 57 \text{ г/моль}.$$

Пример 2. Вычислите эквивалентную массу H_2SO_4 в реакциях:



Решение: эквивалентная масса сложного вещества, как и эквивалентная масса элемента, могут иметь различные значения и зависят от того, в какую химическую реакцию вступает данное вещество.

Эквивалентная масса серной кислоты равна мольной массе, деленной на число атомов водорода, замещенных в данной реакции на металл. Следовательно, $m_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$ в реакции 1 равна 98 г/моль, а в реакции 2 – $98 / 2 = 49$ г/моль.

Пример 3. При сгорании металла массой 5,00 г образуется оксид металла массой 9,44 г. Определите эквивалентную массу металла.

Решение: из условия задачи следует что, масса кислорода равна разности $9,44 - 5,00 = 4,44$ г. Эквивалентная масса кислорода равна 8,0 г/моль. Подставляя эти значения в выражение закона эквивалентов, получим:

$$5,00 / m_3(\text{Me}) = 4,44 / 8,0; \quad m_3(\text{Me}) = 5,00 \cdot 8,0 / 4,44 = 9 \text{ г/моль}.$$

Пример 4. Плотность газа по воздуху равна 1,17. Определите мольную массу газа.

Решение:

$$D = M_1 / M_2 = 1,17.$$

Средняя мольная масса воздуха M_2 равна 29,0 г/моль. Тогда:

$$M_1 = 1,17 \cdot 29,0 = 33,9 \text{ г/моль}.$$

Пример 5. Вычислите мольную массу бензола, зная, что масса 600 см^3 его паров при 87°C и давлении 83,2 кПа равна 1,30 г.

Решение: выразив данные задачи в единицах СИ ($P = 8,32 \cdot 10^4$ Па; $V = 6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$; $m = 1,30 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$; $T = 360 \text{ К}$) и, подставив их в уравнение Менделеева – Клапейрона, найдем:

$$M = 1,30 \cdot 10^{-3} \cdot 8,31 \cdot 360 / 8,32 \cdot 10^4 \cdot 6 \cdot 10^{-4} = 78,0 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль} = 78,0 \text{ г/моль}.$$

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. В сосуде объёмом 40 л находится 77 г углекислого газа под давлением 154 кПа. Найдите температуру газа.

Задание 2. Определите эквивалентные массы олова в его оксидах, массовая доля кислорода в которых составляет 21,2 % и 11,9 %.

Задание 3. Для реакции металла массой 0,44 г потребовался бром массой 3,91 г, эквивалентная масса которого равна 79,9 г/моль. Определите эквивалентную массу металла.

Задание 4. Эквивалентная масса металла равна 23 г/моль. Определите массу металла, которую нужно взять для выделения из кислоты водорода объемом 135,6 см³ (н.у.).

Задание 4. Вычислите молекулярные массы газов, если:

а) плотность газа по кислороду равна 0,50;

б) плотность газа по азоту равна 0,93.

Задание 5. Газометр вместимостью 20 дм³ наполнен газом под давлением 103,3 кПа (774,8 мм рт. ст.) при 17 °С. Плотность этого газа по воздуху равна 0,4. Вычислите массу газа, находящегося в газометре.

Задание 6. Масса паров метанола объемом 85,5 см³ при 91 °С и давлении 102344 Па составляет 0,0925 г. Вычислите молярную массу метанола.

Задание 7. На нейтрализацию ортофосфорной кислоты массой 14,7 г израсходован NaOH, массой 12,0 г. Вычислите эквивалентную массу и основность ортофосфорной кислоты. Напишите уравнение соответствующей реакции.

Лабораторная работа «Определение грамм-эквивалента металла»

Цель работы: ознакомление с понятием эквивалент вещества и методикой расчета молярной массы эквивалентов по закону эквивалентов.

Выполнение работы. Прибор для определения эквивалента металла (рис. 1.1) состоит из штатива (6), на котором с помощью держателя (7) закреплена бюретка (1), соединенной резиновым шлангом (4) с воронкой большого диаметра (3). Прибор заполнен водой. К бюретке присоединена пробирка (2).

Перед выполнением опыта убедитесь в герметичности прибора: плотно присоедините пустую пробирку к пробке (5), соединенной с бюреткой, воронку поднимите на 10–15 см и наблюдайте в течение 1–2 минут за положением уровня воды в бюретке. Если уровень воды остается неизменным, следовательно, прибор герметичен, и можно приступать к выполнению работы.

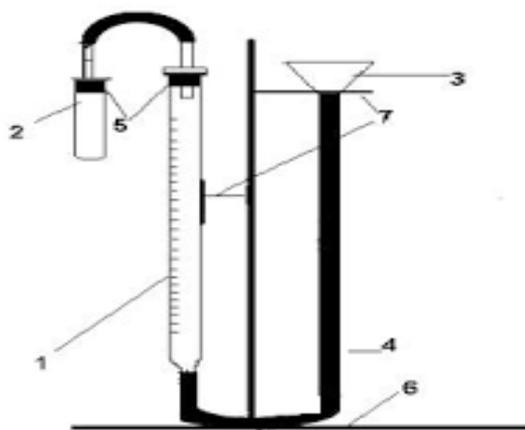


Рисунок 1.1 – Прибор для определения эквивалентной массы металла

В пробирку, держа её наклонно, налейте 5–6 см³ 10%-й соляной кислоты так, чтобы одна из внутренних стенок пробирки оставалась сухой. Возьмите навеску металла, предварительно записав ее массу (масса указана в граммах), удалите лишнюю бумагу и, держа пробирку под углом ~45°, опустите навеску на внутреннюю сухую стенку пробирки. С помощью стеклянной палочки подвиньте ее так, чтобы она была на 2–3 см ниже пробки и не касалась кислоты. Не меняя положения пробирки, аккуратно закройте ее пробкой, и еще раз убедитесь в герметичности прибора. Затем установите воронку так, чтобы уровни воды в воронке и бюретке совпали. Отметьте и запишите положение мениска в бюретке (для того, чтобы правильно снять показания, глаз должен находиться на линии касательной к мениску). Отпустите пробирку, металл из упавшей навески быстро реагирует с кислотой, и выделяющийся водород вытесняет воду из бюретки. После растворения всего металла и остывания реакционной смеси приведите положение воды в бюретке и воронке к одному уровню и отметьте положение мениска в бюретке. Разность двух отсчетов дает объём выделившегося водорода $V(\text{см}^3)$. Отметьте и запишите показания термометра и барометра во время опыта.

Запись данных опыта и расчеты. Результаты измерений запишите по следующей форме:

Масса металла, m , г

Начальный уровень воды в бюретке, V_1 , см³

Уровень воды в бюретке после растворения металла, V_2 , см³

Объём выделившегося водорода, $V = V_2 - V_1$, см³

Температура, t , °C

Абсолютная температура, $T = (t + 273)$, K

Атмосферное давление, P , мм. рт. ст.

Давление насыщенного пара при данной температуре,

P_{H_2O} , мм.рт.ст. (см. табл. 1.1).

Парциальное давление водорода, $P_{H_2} = P - P_{H_2O}$, мм.рт.ст.

Таблица 1.1 – Давление насыщенного пара при различных температурах

Температура, °С	Давление пара, мм. рт. ст.	Температура, °С	Давление пара, мм. рт. ст.
10	9,2	20	17,53
15	12,79	21	18,65
16	13,63	22	19,83
17	14,53	23	21,09
18	15,48	24	22,38
19	16,48	25	23,75

Приведите объём выделившегося водорода к нормальным условиям по уравнению:

$$\frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{P_{H_2} \cdot V}{T} \quad \text{отсюда} \quad V_0 = \frac{P_{H_2} \cdot V \cdot T_0}{T \cdot P_0}$$

где $T_0 = 273 \text{ K}$, $P_0 = 760 \text{ мм. рт. ст.}$

Исходя из закона эквивалентов, определите эквивалентную массу металла:

$$\frac{m}{m_{\text{Э}}} = \frac{V}{V_{\text{Э}}} \quad \text{отсюда} \quad m_{\text{Э}} = \frac{m \cdot V}{V}$$

где $V_{\text{Э}} = 11200 \text{ см}^3$ – эквивалентный объём водорода.

После вычисления эквивалентной массы металла определите относительную ошибку опыта:

$$\Delta_{\text{отн.}} = \frac{|m_{\text{Этеор.}} - m_{\text{Ээксп.}}|}{m_{\text{Этеор.}}} \cdot 100\%$$

ТЕМА 2. ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Согласно современным представлениям, атом – это наименьшая частица химического элемента, являющаяся носителем его химических свойств. Атом электрически нейтрален и состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, которые движутся определённым образом вокруг ядра. *Ядро атома*, не изменяющееся в ходе химических реакций, *составляет его фундаментальную основу и определяет индивидуальность элемента*. Поэтому значение заряда ядра выбрали за основной признак, по которому атомы относят к разным видам – химическим элементам.

Ядра атомов включают два вида элементарных частиц: протоны и нейтроны.

Основные характеристики электрона, протона и нейтрона приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Сведения о некоторых элементарных частицах.

Частица	Символ	Масса		Заряд	
		кг	а.е.м.	Кл.	усл.
Протон	p	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,007276	$1,602 \cdot 10^{-19}$	+1
Нейтрон	n	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,008665	0	0
Электрон	e	$9,109 \cdot 10^{-31}$	0,000547	$1,602 \cdot 10^{-19}$	-1

Каждый протон несёт положительный заряд, численно равный заряду электрона. Нейтрон же не несёт никакого электрического заряда. Отсюда следует вывод: *заряд ядра определяется числом протонов*. Количество протонов в ядре атома совпадает с порядковым номером элемента (Z) в периодической системе элементов Д.И. Менделеева.

Как видно из данных таблицы 2.1, масса электрона почти в 1840 раз меньше массы протона и нейтрона. В ядре сосредоточено 99,9 % массы атома, поэтому масса атома практически равна массе ядра – сумме масс протонов и нейтронов.

Общее число протонов (Z) и нейтронов (N) в ядре называется массовым числом A:

$$A = Z + N.$$

Поскольку массы протона и нейтрона практически равны 1 а.е.м., то масса атома в а.е.м., как и относительная атомная масса, численно совпадает со значением массового числа A.

Исследования показали, что в природе атомы одного и того же элемента имеют различные атомные массы. Так, атомы хлора имеют массу 35 и 37. Ядра этих атомов содержат одинаковое число протонов,

но разное число нейтронов. Атомы с одинаковым числом протонов, но с различным числом нейтронов называются *изотопами*. Для обозначения изотопов пользуются обычными символами соответствующих элементов, добавив к ним слева сверху индекс, указывающий массовое число изотопа, внизу – индекс, указывающий количество протонов, равное порядковому номеру (Z) элемента (${}^A_z\text{Э}$). Пример – изотопы водорода:

${}^1_1\text{H}$ – протий (1p, 0n)

${}^2_1\text{H}$ – дейтерий (1p, 1n)

${}^3_1\text{H}$ – тритий (1p, 2n)

В периодической таблице элементов Д. И. Менделеева приводятся усреднённые значения относительных атомных масс с учётом распространённости различных изотопов в природе.

При химических реакциях ядра атомов остаются без изменений, изменяется лишь строение электронных оболочек вследствие перераспределения электронов между атомами. Способностью атомов отдавать или присоединять электроны определяются его химические свойства.

Электрон имеет двойственную (корпускулярно-волновую) природу. Благодаря волновым свойствам электроны в атоме могут иметь только строго определенные значения энергии, которые зависят от расстояния до ядра. Электроны, обладающие близкими значениями энергии образуют энергетический уровень. Он содержит строго определенное число электронов – максимально $2n^2$. Энергетические уровни подразделяются на s-, p-, d- и f- подуровни; их число равно номеру уровня.

Состояние каждого электрона в атоме обычно описывают с помощью четырех квантовых чисел: главного (n), орбитального (l), магнитного (m_l) и спинового (m_s). Первые три характеризуют движение электрона в пространстве, а четвертое – вокруг собственной оси.

Главное квантовое число (n) определяет энергетический уровень электрона, удаленность уровня от ядра, размер электронного облака. Принимает целые значения ($n = 1, 2, 3 \dots$) и соответствует номеру периода. Из периодической системы для любого элемента по номеру периода можно определить число энергетических уровней атома и какой энергетический уровень является внешним.

Орбитальное квантовое число (l) характеризует геометрическую форму орбитали. Принимает значение целых чисел от 0 до $(n - 1)$. Независимо от номера энергетического уровня, каждому значению орбитального квантового числа соответствует орбиталь особой формы. Набор орбиталей с одинаковыми значениями n называется энергетическим уровнем, с одинаковыми n и l – подуровнем.

Для

$l = 0$ s-подуровень, s-орбиталь – орбиталь сфера,

$l = 1$ p-подуровень, p-орбиталь – орбиталь гантель,

$l = 2$ d-подуровень, d-орбиталь – орбиталь сложной формы,

f-подуровень, f-орбиталь – орбиталь еще более сложной формы.

Магнитное квантовое число (m_l) характеризует положение электронной орбитали в пространстве и принимает целочисленные значения от -1 до $+1$, включая 0 . Это означает, что для каждой формы орбитали существует $(2l + 1)$ энергетически равноценных ориентации в пространстве.

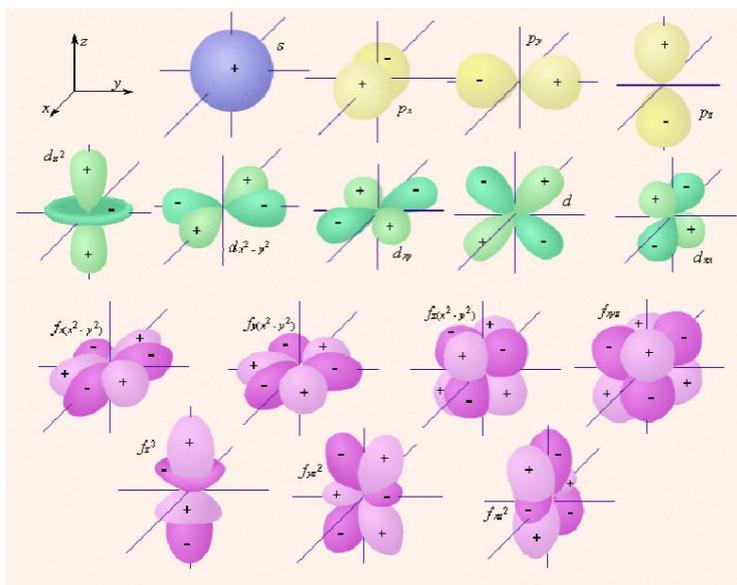


Рисунок 2.1 – Формы орбиталей

Для s-орбитали ($l = 0$) такое положение одно и соответствует $m = 0$. Сфера не может иметь разные ориентации в пространстве.

Для p-орбитали ($l = 1$) – три равноценные ориентации в пространстве ($2l + 1 = 3$): $m = -1, 0, +1$.

Для d-орбитали ($l = 2$) – пять равноценных ориентаций в пространстве ($2l + 1 = 5$): $m = -2, -1, 0, +1, +2$.

Таким образом, на s-подуровне – одна, на p-подуровне – три, на d-подуровне – пять, на f-подуровне – 7 орбиталей.

Спиновое квантовое число (m_s) характеризует магнитный момент, возникающий при вращении электрона вокруг своей оси. Принимает только два значения $+1/2$ и $-1/2$ соответствующие противоположным направлениям вращения.

Электронная оболочка – совокупность всех электронов в атоме. Общее число электронов в атоме равно заряду ядра. Электронная оболочка структурирована, то есть состоит из уровней, подуровней и орбиталей.

Атомная орбиталь (АО) или электронное облако – это пространство вокруг ядра, в котором вероятность пребывания электрона составляет не менее 90 %. АО могут различаться размерами, формой, ориентацией в пространстве.

Уровень (электронный слой) образован электронами с определённым (одинаковым) главным квантовым числом n .

Подуровень образован электронами, имеющими одинаковые значения главного (n) и орбитального (l) квантовых чисел.

Каждый подуровень с квантовым числом l расщепляется на $(2l + 1)$ **орбиталей**, отличающихся друг от друга магнитным квантовым числом (m_l – характеризует ориентацию орбитали в магнитном поле).

Орбиталь образована двумя электронами, отличающимися друг от друга спином ($s = \pm 1/2$).

Рассмотренная структура электронной оболочки (уровни, подуровни, орбитали), значения квантовых чисел и число электронов, образующих уровни и подуровни, приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2 – Возможные значения квантовых чисел

n	l	m_l	m_s	Формула	Емкость подуровня	Емкость уровня
1	0 (s)	0 (одна орбиталь)	+1/2, -1/2	1s	2	2
2	0 (s)	0 (одна орбиталь)	+1/2, -1/2	2s	2	8
	1 (p)	+1, 0, -1 (три орбитали)	(+1/2, -1/2)·3	2p	6	
3	0 (s)	0 (одна орбиталь)	+1/2, -1/2	3s	2	18
	1 (p)	+1, 0, -1 (три орбитали)	(+1/2, -1/2)·3	3p	6	
	2 (d)	+2, +1, 0, -1, -2 (пять орбиталей)	(+1/2, -1/2)·5	3d	10	
4	0 (s)	0 (одна орбиталь)	+1/2, -1/2	4s	2	32
	1 (p)	+1, 0, -1 (три орбитали)	(+1/2, -1/2)·3	4p	6	
	2 (d)	+2, +1, 0, -1, -2 (пять орбиталей)	(+1/2, -1/2)·5	4d	10	
	3 (f)	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3 (семь орбиталей)	(+1/2, -1/2)·7	4f	14	

Заполнение орбиталей

1) Очередность заполнения подуровней – **принцип наименьшей энергии или правила Клечковского**: в атоме каждый электрон располагается так, чтобы его энергия была минимальной ($E = n + l$).

1-ое правило Клечковского: при увеличении заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от

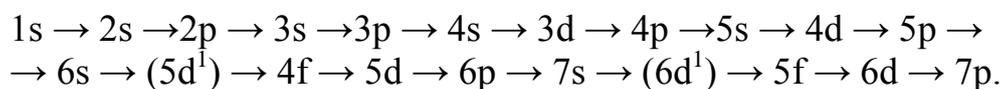
орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$) к орбиталям с большим значением этой суммы.

2-ое правило Клечковского: при одинаковых значениях суммы ($n + l$) заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания главного квантового числа n .

2) **Принцип Паули** – в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями n , l , m_l и m_s – позволяет рассчитать максимальное число электронов, образующих уровень (по формуле $N = 2n^2$, где N – максимальное число электронов, n – главное квантовое число).

3) **Правило Хунда** – в пределах подуровня электроны располагаются так, чтобы их суммарный спин был максимальным – позволяет распределить электроны по орбиталям в пределах подуровня.

Последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней следующая:



Периодический закон и периодическая система химических элементов

Основой современной химии является открытый в 1869 году Д. И. Менделеевым **периодический закон**, графическим изображением которого является таблица периодической системы (ПС) (приложение А).

Согласно теории строения атома главной характеристикой атома является **положительный заряд ядра**, который определяет **число электронов** в атоме и его **электронное строение**. Химические свойства атомов и их соединений определяются главным образом строением **внешних энергетических уровней**, следовательно, заряд ядра атома определяет все свойства элемента и его положение в ПС.

Поэтому современная формулировка периодического закона такова:

Свойства атомов химических элементов, а также состав и свойства образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от зарядов атомных ядер.

Возрастание заряда ядра атомов элементов от +1 до +118 приводит к постепенной «застройке» электронной структуры атомов, при этом строение электронных оболочек периодически изменяется и повторяется, а так как свойства элементов зависят от строения электронной оболочки (в первую очередь – внешнего энергетического уровня), то и они периодически изменяются и повторяются. **В этом заключается физический смысл периодического закона.**

В ПС все химические элементы располагаются в порядке возрастания **заряда ядра**, которому соответствует т. н. атомный (порядковый)

номер (ПН) химического элемента. **В этом состоит физический смысл порядкового номера.**

Структура ПС связана с электронной структурой элементов. В зависимости от того, какой энергетический подуровень заполняется электронами последним, различают четыре семейства элементов: у элементов s- и p-семейств последними заполняются соответственно s и p-подуровни внешнего энергетического уровня; у d-элементов – d-подуровень предпоследнего энергетического уровня, у f-элементов – f-подуровень третьего снаружи энергетического уровня.

Семь горизонтальных рядов ПС называют периодами, вертикальные ряды – группами.

Период – последовательный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания зарядов ядер их атомов), электронная конфигурация внешнего энергетического уровня которых изменяется от ns^1 до ns^2np^6 (для 1 периода от $1s^1$ до $1s^2$). При этом номер периода совпадает с номером внешнего энергетического уровня. Т. е. у элементов одного периода электронами заполняется одинаковое число энергетических уровней, равное номеру этого периода. **В этом заключается физический смысл номера периода.**

Элементы, имеющие сходное электронное строение, объединены в колонках, называемых группами. У элементов **А-групп (главных)** последними заполняются s- и p-подуровни *внешнего* энергетического уровня, у элементов **В-групп (побочных)** последними заполняются **d- и f-подуровни второго и третьего снаружи** энергетических уровней соответственно.

Элементы А- и В-групп с одинаковым номером (например, VIA и VIB) различаются по свойствам, однако имеют определенное сходство (например, состав и свойства высших оксидов и гидроксидов: CrO_3 и SO_3 – кислотные оксиды, H_2CrO_4 и H_2SO_4 – сильные кислоты). Это связано с тем, что число **валентных электронов** (электронов, способных к образованию химических связей) у элементов А и В групп с одинаковым номером – одинаково, но для элементов А групп валентными являются электроны внешнего энергетического уровня, а у элементов В групп – электроны внешнего и предпоследних энергетических уровней. В этом основное различие между элементами групп А и В. Таким образом номер группы показывает число валентных электронов. **В этом заключается физический смысл номера группы.**

Группа – это вертикальный ряд элементов, расположенных в порядке увеличения зарядов ядер атомов, которые содержат одинаковое число валентных электронов.

Периодичность свойств атомов химических элементов

С точки зрения квантовой механики атом не имеет строго определенных границ, поэтому установить его абсолютные размеры невозможно.

В химической практике наиболее широко используются так называемые **эффективные радиусы** – ковалентные, металлические, ионные – рассчитанные по экспериментальным данным из межъядерных расстояний в молекулах или кристаллах. Так, радиусы катионов всегда меньше радиусов соответствующих нейтральных атомов, а радиусы анионов – больше, т. к. катионы образуются при отдаче электронов, а анионы – при присоединении электронов ($R_{\text{кат}} < R_{\text{ат}}$; $R_{\text{ан}} > R_{\text{ат}}$).

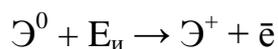
В настоящее время также используют понятие «**орбитальный радиус**» – теоретически рассчитанное расстояние от ядра до главного максимума электронной плотности внешней орбитали. Орбитальный радиус – характеристика свободного, химически несвязанного атома. Радиус атома – это половина минимального расстояния, на которое могут сблизиться ядра двух одинаковых элементов.

В группах сверху вниз с возрастанием заряда ядра увеличивается число энергетических уровней, что приводит к увеличению радиуса атома, в главных подгруппах с увеличением главного квантового числа происходит заметное увеличение радиуса атома.

У элементов одного периода с возрастанием положительного заряда ядра при движении слева направо (\rightarrow) увеличивается сила притяжения электронов к ядру, что приводит к уменьшению атомных и ионных радиусов, т. е. в периодах атомный радиус убывает слева направо.

Способность атомов химических элементов отдавать или присоединять электроны определяет проявление атомом металлических или неметаллических свойств. Эта способность зависит от электронного строения атома, его радиуса и силы притяжения электрона к ядру.

Энергия ионизации ($E_{\text{и}}$, I) – минимальная энергия, необходимая для отрыва наиболее слабо связанного электрона от невозбужденного атома и превращения его в положительно заряженный ион:



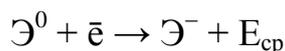
Выражается в кДж/моль. Определяется зарядом ядра, радиусом атома и конфигурацией внешних электронных оболочек.

По периоду слева направо с ростом заряда ядра и уменьшением атомного радиуса $E_{\text{и}}$ увеличивается. В А-группах сверху вниз с увеличением атомного радиуса $E_{\text{и}}$ уменьшается. Энергия ионизации ($E_{\text{и}}$) характеризует проявление **металличности** у атомов элементов. Чем меньше $E_{\text{и}}$, тем более выражена способность атома отдавать электроны, его восстановительные и металлические свойства.

По периоду слева направо металлические и восстановительные свойства атомов уменьшаются, по группе сверху вниз растут.

Количественной характеристикой способности атомов присоединять электроны является энергия сродства к электрону ($E_{\text{ср}}$, F).

Энергия сродства к электрону – это энергия, которая выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому



Чем больше $E_{\text{ср}}$, тем легче атом присоединяет электроны и тем сильнее проявляются его окислительные и неметаллические свойства элементов. Выражается обычно в кДж/моль.

В периодах слева направо с возрастанием заряда ядра и уменьшением радиуса атома $E_{\text{ср}}$ увеличивается, в группе сверху вниз с увеличением радиуса атома $E_{\text{ср}}$ уменьшается.

Так $E_{\text{ср}}$ большинства металлов невелика или даже отрицательна, поэтому они не образуют устойчивых анионов. Неметаллические и окислительные свойства элементов по периоду слева направо усиливаются, а по группе сверху вниз уменьшаются.

Атомы присоединяют или отдают электроны в процессе химического взаимодействия. Комплексной характеристикой атома, учитывающей его способность и к присоединению, и к отдаче электронов, является **электроотрицательность** – ЭО (χ).

ЭО элемента – условная величина, характеризующая способность его атомов в химических соединениях притягивать к себе электроны от атомов-партнеров (тех, с которыми непосредственно связан данный атом).

Величина ЭО зависит от $E_{\text{и}}$ и $E_{\text{ср}}$ и упрощено может быть определена

$$\chi = \frac{1}{2} (E_{\text{и}} + E_{\text{ср}})$$

Для практической оценки этой способности атомов используют условную шкалу, относительных электроотрицательностей. Согласно ей самый ЭО элемент F, а наименее ЭО – Fr.

Очевидно, что в периоде слева направо с уменьшением радиуса атома и увеличением $E_{\text{и}}$ и $E_{\text{ср}}$ увеличивается ОЭО, происходит ослабление восстановительных и усиление окислительных свойств, а в группе сверху вниз с увеличением радиуса атома и уменьшением $E_{\text{и}}$ и $E_{\text{ср}}$ ОЭО уменьшается, происходит ослабление окислительных и усиление восстановительных свойств атомов химических элементов.

По величине ОЭО можно отнести элемент к металлам или неметаллам.

Как правило, неметаллы имеют значения ОЭО больше 2. Они располагаются в А-группах правой верхней части ПС над условной диагональю В–Аt. У металлов значение ОЭО < 2. Наиболее активные металлы находятся в нижнем левом углу ПС в А-группах. Несколько элементов (В, Si, Ge, As, Те) со значением ОЭО близким к 2, проявляют промежуточные свойства, их иногда называют *полуметаллы*.

Периодические свойства сложных веществ

Характеристики атомов элементов – $E_{и}$, $E_{ср}$, χ – непосредственно связаны с типами химических реакций, в которые способны вступать атомы этих элементов, а также с типами и свойствами веществ, ими образуемых.

С изменением электронной конфигурации атомов элементов по периоду от ns^1 до ns^2np^6 изменяется высшая степень окисления атомов элементов (от +1 до +7 (+8)), что приводит к изменению состава и свойств высших оксидов и гидроксидов. Это изменение также носит периодический характер.

По периоду слева направо с уменьшением металлических свойств атомов элементов и образуемых ими простых веществ происходит **уменьшение основных** свойств оксидов, и гидроксидов и соответственно их **кислотные свойства увеличиваются**.

По группе сверху вниз с уменьшением неметаллических и усилением металлических свойств атомов элементов происходит **уменьшение кислотных** и **увеличение основных** свойств оксидов и гидроксидов.

Этот переход обычно осуществляется через так называемые **амфотерные гидроксиды**, способные диссоциировать и как кислота, и как основание.

Низшая степень окисления металлов равна 0, а неметаллов – (№ группы – 8), т. е. определяется числом электронов, недостающих до завершения внешнего энергетического уровня. Значит, при изменении электронной конфигурации атома неметалла от ns^2np^2 до ns^2np^5 низшая степень окисления изменяется от –4 до –1. Такое изменение также периодически. Это приводит к периодическому изменению состава и свойств летучих водородных соединений неметаллов (RH_4 , RH_3 , H_2R , RH).

Кислотно-основный характер их водных растворов изменяется следующим образом: по периоду слева направо кислотные свойства усиливаются вследствие увеличения ОЭО неметалла, что приводит к увеличению полярности связи R – H; по группе сверху вниз кислотные свойства также усиливаются в следствие увеличения радиусов атомов, что приводит к увеличению длины связи R – H и ее ослаблению.

Металлы не образуют летучих водородных соединений, их гидриды солеобразны (NaH , CaH_2) или металлоподобны.

Такой характер изменения свойств в основном повторяется во всех периодах (кроме первого), поэтому такое изменение свойств называют **периодическим**.

Химическая связь

Химическая связь – это взаимодействие, связывающее отдельные атомы в более сложные системы (молекулы, кристаллы).

Условием образования химической связи является уменьшение внутренней энергии образованной системы по сравнению с суммой энергий исходных изолированных атомов. Следовательно, при образовании химической связи всегда должна выделяться энергия. Стремление атомов к понижению своей энергии, то есть к достижению более устойчивого, стабильного состояния, и является основной причиной образования химической связи между атомами.

Важнейшими характеристиками связи являются: энергия связи, длина связи, угол связи.

Длиной связи называют среднее расстояние между ядрами, отвечающее минимуму энергии системы.

Угол между воображаемыми линиями, проходящими через ядра химически связанных атомов, называется **валентным**.

Энергия, выделяемая при образовании связи, называется **энергией связи**. Она определяет прочность химической связи (выражается в ккал/моль, кДж/моль).

Химическая связь – это взаимодействие атомов по законам квантовой механики, при котором:

1. Происходит перекрывание валентных орбиталей атомов.
2. Происходит обобществление валентных электронов взаимодействующих атомов.
3. Понижается общая энергия системы (под системой понимается: молекула, сложный ион, радикал, кристалл).

Для квантово-механического описания химической связи применяют два взаимодополняющих метода: метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО).

Метод ВС

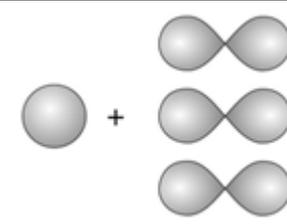
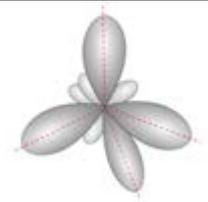
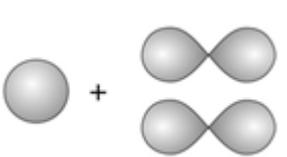
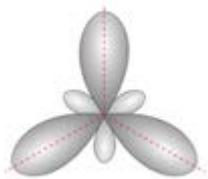
1. Химическая связь образуется парой электронов с противоположными спинами, которые локализованы между двумя атомами. При этом обобщенные электроны принадлежат в равной степени обоим атомам.

2. Число связей, образованных данным атомом равно числу неспаренных частиц (электронов) в основном и неспаренном состоянии (валентность).

3. Электронные пары, не участвующие в образовании связей, называются *неподелёнными электронными парами*. Примеры (H_2 , N_2 , H_2O , CH_4):

Гибридизация – это смешение различных АО данного атома в процессе его химического взаимодействия с другим атомом, что приводит к образованию гибридных орбиталей, локализованных между двумя атомами. При этом число гибридных орбиталей равно числу атомных орбиталей, из которых они образовались (табл. 2.3).

Таблица 2.3 – Гибридизация атомных орбиталей

Тип гибридизации	Какие орбитали выравниваются	Гибридные орбитали	Валентный угол
sp^3	 <p>одна s-орбиталь, три p-орбитали</p>	 <p>четыре sp^3-гибридные орбитали</p>	109°
sp^2	 <p>одна s-орбиталь, две p-орбитали</p>	 <p>три sp^2-гибридные орбитали</p>	120°
sp	 <p>одна s-орбиталь, одна p-орбиталь</p>	 <p>две sp-гибридные орбитали</p>	180°

Метод МО

Обобщением представлений о химической связи является метод молекулярных орбиталей. Молекулярные орбитали конкретной молекулы можно получить в виде сумм и разностей АО входящих в нее атомов. Помимо развития наглядных представлений о распределении электронов в молекуле, метод может использоваться для приближенного решения уравнения Шредингера.

Основные положения:

1. Каждый электрон находится в поле всех ядер. Связь делокализована.
2. При этом связь не обязательно образована парой электронов.
3. При комбинации атомных орбиталей (АО) образуются молекулярные орбитали (МО).
4. Количество равно сумме атомных орбиталей.
5. Электроны на молекулярных орбиталях размещаются по тем же принципам, что и на атомных орбиталях (принцип минимума энергии, Паули, Хунда)
6. Молекулярные орбитали бывают связывающие, разрыхляющие и несвязывающие.

Согласно метода молекулярных орбиталей молекула рассматривается как совокупность ядер и электронов, где каждый электрон движется в поле остальных электронов и ядер. Молекула рассматривается как единое целое и имеет «орбитальное» строение, при этом все электроны данной молекулы (как и в атоме) распределяются по соответствующим орбиталям.

В образовании каждой МО молекулы принимают участие все исходные АО всех атомов, объединяющихся в молекулу. Но вклад каждой АО в образование данной МО различен. Наиболее сильно взаимодействуют АО, которые:

- а) близки по энергии;
- б) имеют одинаковую форму (s+s, p+p, d+d);
- в) одинаково ориентированы в пространстве (p_x+p_x, p_y+p_y и т. д.).

Энергии связывающих орбиталей ниже, чем энергии атомных орбиталей, использованных для их образования. Электроны, заселяющие связывающие молекулярные орбитали, находятся преимущественно в пространстве между связываемыми атомами. Энергии разрыхляющих орбиталей выше, чем энергии исходных атомных орбиталей. Заселение разрыхляющих молекулярных орбиталей электронами способствует ослаблению связи: уменьшению ее энергии и увеличению расстояния между атомами в молекуле.

Типы химической связи

В образовании химической связи между атомами главную роль играют электроны, расположенные на внешней оболочке и связанные с ядром наименее прочно, так называемые *валентные электроны*.

Под валентностью элемента в классической теории понимали меру его способности к образованию химической связи. Первоначально под валентностью понимали число атомов водорода, с которыми соединяется один атом данного элемента.

Различают следующие виды химической связи: *ковалентная* (полярная и неполярная; обменная и донорно-акцепторная), *ионная*, *водородная* и *металлическая*.

Ковалентная связь. Осуществляется за счет электронной пары, принадлежащей обоим атомам. Различают обменный и донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи.

Ковалентная связь может быть полярной или неполярной в зависимости от того, различные или одинаковые атомы взаимодействуют между собой.

Ковалентная связь характеризуется насыщенностью и направленностью.

Насыщаемость ковалентной связи – это способность атомов образовывать ограниченное число химических связей. Это объясняется тем, что электронные пары, за счет которых объединяются атомы, не могут дополнительно присоединять другие атомы, поэтому молекулы с ковалентными связями имеют строго определенный состав. Насыщаемость определяется валентными возможностями атомов.

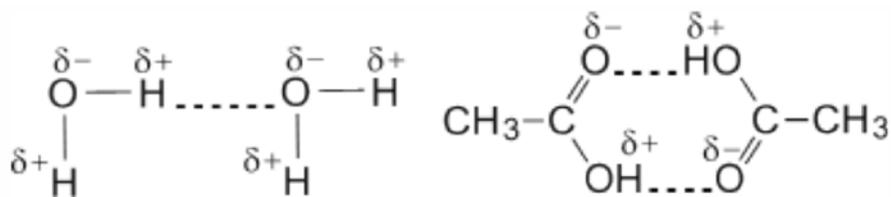
Ковалентная связь возникает в направлении максимального перекрывания электронных облаков взаимодействующих атомов и, следовательно, определенным образом ориентирована в пространстве. Направленность ковалентной связи – это расположение связей в молекуле под определенными углами относительно друг друга (определяет геометрию молекулы, то есть пространственное расположение атомов).

Ионная связь. Предельный случай полярной ковалентной связи. Ионная связь – электростатическое притяжение между ионами, образованными путём почти полного смещения электронной пары к одному из атомов. Этот тип связи образуется, если разность электроотрицательностей атомов велика ($> 1,7$ по шкале Полинга). Ионная связь не обладает направленностью и насыщенностью.

Металлическая связь. Валентные электроны металлов достаточно слабо связаны со своими ядрами и могут легко отрываться от них. Поэтому металл содержит ряд положительных ионов, расположенных в определенных положениях кристаллической решетки, и большое количество электронов, свободно перемещающихся по всему кристаллу. Электроны в металле осуществляют связь между всеми атомами металла.

Металлическая связь – связь между плотно упакованными положительными ионами в кристаллах металлов, осуществляемая за счёт притяжения валентных электронов (электронный газ).

Межмолекулярное взаимодействие. Водородная связь. Водородная связь – это связь между положительно заряженным атомом водорода и отрицательно заряженным атомом (F, Cl, N, O) другой молекулы. Водородная связь имеет частично электростатический, частично донорно-акцепторный характер.



Водородная связь изображена точками.

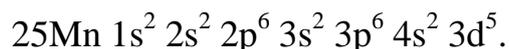
Отличие реальных газов от идеальных, существование жидкостей и молекулярных кристаллов являются результатом того, что между молекулами существуют взаимодействия, несмотря на то, что молекулы в целом электронейтральны. Их принято называть межмолекулярными взаимодействиями (ММВ), то есть взаимодействиями между молекулами, не сопровождающимися дополнительным обобществлением электронной плотности (образованием новых химических связей). Понятие о ММВ было введено голландским ученым Ван-дер-Ваальсом, поэтому их еще называют и ван-дер-ваальсовыми силами. ММВ имеют электростатическую природу, однако их энергия на один-два порядка ниже энергии химической связи. Ван-дер-ваальсовы силы зависят, прежде всего, от расстояния между центрами взаимодействующих молекул. На больших расстояниях эти силы ничтожно малы. Например, в газах при нормальном давлении они почти полностью отсутствуют, так как им препятствует беспорядочное тепловое движение молекул. В газах, находящихся под высоким давлением, силы межмолекулярного взаимодействия уже следует учитывать.

Ван-дер-ваальсовы силы обусловлены полярностью (наличием дипольного момента) и поляризуемостью (способностью изменять полярность под действием внешнего электрического поля) молекул.

Примеры

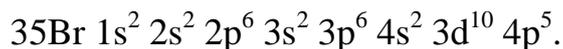
Пример 1. Марганец (Mn) и бром (Br) находятся в 4 периоде, в VII группе. На основании электронных формул атомов этих элементов определите их принадлежность к электронным семействам. Объясните, почему эти элементы находятся в разных подгруппах и обладают противоположными свойствами?

Решение: электронная формула марганца:



Он принадлежит к d-семейству, находится в побочной подгруппе (идет заполнение конкурирующих энергетических подуровней (внешнего и предвнешнего уровней)). Марганец проявляет восстановительные (металлические) свойства, т. к. на последнем (четвертом) энергетическом уровне имеется 2 электрона, которые он легко может отдать.

Электронная формула брома:



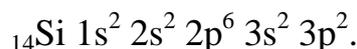
Он принадлежит к р-семейству, находится в главной подгруппе, т. к. у него идет заполнение электронами последнего четвертого уровня ($4s^2 4p^5$). Бром до завершения 4р-подуровня необходим 1 электрон, который он легко присоединяет и, следовательно, проявляет окислительные (неметаллические) свойства.

Пример 2. Охарактеризуйте свойства кремния по его положению в таблице Д. И. Менделеева.

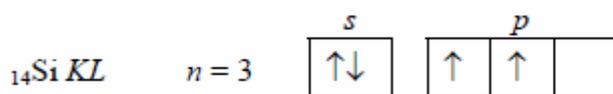
Решение: кремний (Si) имеет порядковый номер 14, следовательно, заряд атомного ядра $Z = +14$. Соответственно в атоме кремния 14 протонов и столько же электронов. Количество нейтронов (Nn) считается по разнице между атомной массой ($A = 28$) и порядковым номером ($N_{\text{пор}} = Z$):

$$Nn = A - N_{\text{пор}}(Z) = 28 - 14 = 14.$$

Электронная формула атома кремния:

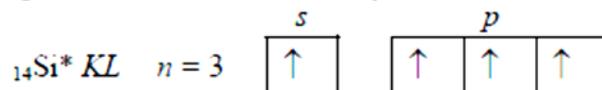


Электронно-графическая схема в нормальном состоянии:



Валентность $V = 2$.

Электронно-графическая схема в возбужденном состоянии:



Валентность $V = 4$.

Валентные электроны находятся на s- и p-подуровнях третьего энергетического уровня. Кремний проявляет в нормальном состоянии валентность равную 2, а в возбужденном – 4 (количество неспаренных электронов).

Кремний находится в 3 периоде (максимальное значение главного квантового числа $n = 3$), IV группе (максимальная сумма валентных электронов равна 4), главной подгруппе (заполняется внешний уровень). Кремний принадлежит к р-семейству (последним заполняется р-подуровень). Кремний можно отнести к неметаллам, поскольку до за-

вершения последнего энергетического уровня ему не хватает 4 электронов.

Такой же вывод можно сделать на основании того, что в пределах одного периода слева направо восстановительные (металлические) свойства ослабевают, а окислительные (неметаллические) – усиливаются (за счет увеличения количества электронов на внешнем уровне, уменьшения радиуса, увеличения энергии ионизации и энергии сродства к электрону).

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Фтор и бром находятся в главной подгруппе VII группы Периодической системы, имеют одинаковую электронную конфигурацию внешнего уровня s^2p^5 . Исходя из строения атомов этих элементов, их радиусов, электроотрицательностей, объясните: фтор или бром проявляет в большей степени окислительные свойства? Почему фтор проявляет валентность равную только 1, а бром может иметь переменную: 1, 3, 5, 7? Ответ поясните, написав электронно-графические схемы атомов фтора и брома в нормальном и возбужденных состояниях.

Задание 2. Натрий и хлор находятся в третьем периоде Периодической системы, но в разных группах. Почему? Объясните, написав электронные формулы и электронно-графические схемы атомов этих элементов. К каким электронным семействам они относятся? Объясните, почему атом хлора может иметь переменную валентность. Как изменяются радиус и свойства атомов элементов третьего периода?

Задание 3. Объясните возможные валентности атома железа, исходя из электронного строения. Составьте электронную формулу и электронно-графические схемы атома в нормальном и возбужденном состояниях.

Задание 4. Какие значения могут принимать квантовые числа n , l , m_l и m_s , характеризующие состояние электронов в атоме алюминия.

Задание 5. Атомы, каких элементов имеют следующее строение внешнего и предвнешнего электронного уровня:

- а) $2s^22p^63s^23p^3$; б) $3s^23p^64s^2$;
в) $3s^23p^64s^23d^5$; г) $4s^24p^65s^04d^{10}$.

Задание 6. Какой ряд элементов расположен по мере возрастания их атомных радиусов:

- а) Na, Mg, Al, Si; б) C, N, O, F;
в) O, S, Sc, Fe; г) I, Br, Cl, F.

Задание 7. Как изменяется способность металлов отдавать электроны в ряду: $Mg \rightarrow Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba$?

Задание 8. Сколько полностью заполненных энергетических уровней содержит ион Na^+ ?

ТЕМА 3. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамическая система – материальный объект, выделенный из внешней среды с помощью реально существующей или воображаемой граничной поверхности и способный обмениваться с другими телами энергией и/или веществом.

Различают следующие системы:

1. Изолированная система – система, которая не может обмениваться с окружением ни веществом ни энергией;
2. Закрытая система – система, которая может обмениваться с окружением только энергией;
3. Открытая система – система, которая может обмениваться с окружением и веществом и энергией

При химических превращениях происходят глубокие качественные и количественные изменения в системе, которые сопровождаются поглощением или выделением энергии в различных формах. В большинстве случаев этой энергией является теплота. *Тепловым эффектом (изменение энтальпии) химической реакции* называется количество энергии, которое выделяется или поглощается при протекании данной химической реакции. Тепловой эффект относится к тому количеству вещества, которое указано в уравнении реакции.

Если реакция протекает с выделением теплоты, то такая реакция называется *экзотермической*. Если реакция протекает с поглощением теплоты, то реакция называется *эндотермической*. Уравнение химических реакций, в которых приведены величины тепловых эффектов и указаны агрегатные состояния веществ, называются *термохимическими*. Величина теплового эффекта реакции зависит от вида процесса, агрегатного состояния вещества, температуры и давления.

1. *Энтальпия образования* ($\Delta_f H^0$) – тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых веществ.

2. *Термохимические уравнения* – это уравнения химических реакций с указанием теплового эффекта, а также фазового состояния и полиморфной модификации реагирующих и образующихся веществ (г – газообразное, ж – жидкое, к – кристаллическое, т – твёрдое, р – растворённое и др.).

3. **При экзотермических реакциях** (горение угля, спирта, метана; реакция нейтрализации) *теплота выделяется* ($Q > 0$), т. е. уменьшаются энтальпия и внутренняя энергия системы, и значения ΔU и ΔH для них отрицательны. **При эндотермических реакциях** (разложение кар-

боната кальция, гидроксида меди, получение иодоводорода) *теплота поглощается* ($Q < 0$), а ΔU и ΔH имеют положительные значения.

4. Для возможности сравнения энергетических эффектов различных процессов термохимические расчёты обычно относят *к стандартным условиям* ($p = 101,325$ кПа и $t = 25$ °С или 298 К) и 1 моллю вещества. Стандартные изменения энтальпии принято обозначать ΔH^0_{298} или ΔH^0 .

5. *Энтальпия химической реакции равна разности сумм энтальпий образования продуктов и реагентов* (следствие из закона Гесса):

$$\Delta_r H^0 = \sum \Delta_f H^0 (\text{прод.}) - \sum \Delta_f H^0 (\text{реаг.})$$

6. Количественной *мерой неупорядоченности состояния системы* является термодинамическая функция, получившая название *энтропия* (S).

Энтропия химической реакции равна разности сумм энтропий продуктов и реагентов:

$$\Delta_r S^0 = \sum S^0 (\text{прод.}) - \sum S^0 (\text{реаг.})$$

7. В химических процессах одновременно действуют две тенденции: стремление частиц объединиться за счёт прочных связей в более сложные, что *уменьшает энтальпию* системы, и стремление частиц разъединиться, что *увеличивает энтропию*. Иными словами, проявляется действие двух противоположных факторов – энтальпийного и энтропийного. Суммарный эффект этих тенденций в процессах, протекающих при постоянных T и p , отражает *изменение энергии Гиббса* (G):

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

Абсолютное значение измерить невозможно, поэтому используется изменение функции в процессе протекания того или иного процесса.

Свободная энергия Гиббса измеряется в кДж/моль и кДж. *Физический смысл свободной энергии Гиббса:* свободная энергия системы, которая может быть превращена в работу. Для простых веществ свободная энергия Гиббса принимается равной нулю.

Знак изменения свободной энергии Гиббса ΔG и ее величина при $P = const$ определяют термодинамическую устойчивость системы:

- если в химическом процессе происходит снижение свободной энергии Гиббса, т. е. $\Delta G < 0$, процесс может протекать самопроизвольно, или говорят: процесс термодинамически возможен;
- если продукты реакции имеют больший термодинамический потенциал, чем исходные вещества, т. е. $\Delta G > 0$, процесс протекать

самопроизвольно не может, или говорят: процесс термодинамически невозможен;

– если $\Delta G = 0$, то реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлении, т. е. реакция обратима.

Следовательно, *самопроизвольные процессы при $P = const$ идут с уменьшением свободной энергии Гиббса*. Этот вывод справедлив как для изолированных, так и для открытых систем.

Изменение энергии Гиббса системы при образовании 1 моль вещества из простых веществ, устойчивых в данных условиях, называется энергией Гиббса образования вещества $\Delta G_{обр.}$, измеряется в кДж/моль.

Изменение энергии Гиббса, как и изменение энтальпии и энтропии, не зависит от пути процесса, поэтому изменение энергии Гиббса химической реакции ΔG равно разности между суммой энергий Гиббса образования продуктов реакции и суммой энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta G^0_{298} = \sum(v_i \Delta G^0_{обр. i 298})_{пр.} - \sum(v_i \Delta G^0_{обр. i 298})_{исх.}$$

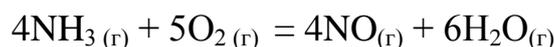
8. Стандартная энергия Гиббса образования. *Под стандартной энергией Гиббса образования ($\Delta_f G^0$) понимают изменение энергии Гиббса при реакции образования 1 моля сложного вещества, находящегося в стандартном состоянии, из простых веществ. Это определение подразумевает, что $\Delta_f G^0$ простого вещества равна нулю. Значения $\Delta G^0_{обр. 298}$ веществ приводятся в справочниках (приложение Г).*

9. Энергию Гиббса химической реакции в стандартных условиях рассчитывают по формуле:

$$\Delta_r G^0 = \sum \Delta_f G^0 (\text{прод.}) - \sum \Delta_f G^0 (\text{реакт.})$$

Примеры

Пример 1. Рассчитать энтальпию химической реакции каталитического окисления аммиака при стандартных условиях:



Решение:

Энтальпия химической реакции равна разности сумм энтальпий образования продуктов и реагентов (с учётом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H^0 = (4 \cdot \Delta_f H^0(\text{NO}) + 6 \cdot \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O})) - (4 \cdot \Delta_f H^0(\text{NH}_3) + 5 \cdot \Delta_f H^0(\text{O}_2)).$$

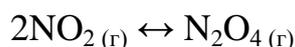
Находим в таблице (приложение Г) значения стандартных энтальпий образования веществ:

$$\Delta_f H^0(\text{NO}) = 90,37 \text{ кДж/моль}, \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) = -241,82 \text{ кДж/моль}, \\ \Delta_f H^0(\text{NH}_3) = -46,19 \text{ кДж/моль}, \Delta_f H^0(\text{O}_2) = 0.$$

$$\text{Тогда } \Delta_r H^0 = 4 \cdot 90,37 + 6 \cdot (-241,82) - 4 \cdot (-46,19) = -904,68 \text{ кДж}$$

Так как $\Delta_r H^0 < 0$, то данная реакция – экзотермическая. Тепловой эффект реакции (выделившаяся в результате реакции теплота) равен + 904,37 кДж, то есть $Q = 904,37 \text{ кДж}$.

Пример 2. Вычислить изменение энергии Гиббса в реакции



и определить возможность её протекания при 0 °С, 25 °С и 100 °С. Определить температуру, при которой $\Delta_r G^0 = 0$ и сделать вывод о направлении реакции выше и ниже этой температуры.

Решение:

1) По стандартным значениям энтальпий образования NO_2 и N_2O_4 вычисляем энтальпию химической реакции в стандартных условиях:

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \cdot \Delta_f H^0(\text{NO}_2) = 9,66 - 2 \cdot 33,50 = -57,34 \text{ кДж}$$

2) Рассчитываем энтропию химической реакции в стандартных условиях:

$$\Delta_r S^0 = S^0(\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \cdot S^0(\text{NO}_2) = 304,3 - 2 \cdot 240,45 = -176,6 \text{ Дж/К} = \\ = -0,1766 \text{ кДж/К}$$

3) По формуле: $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$ вычисляем энергию Гиббса в стандартных условиях, то есть при 25 °С ($T = t + 273 = 25 + 273 = 298\text{К}$):

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = -57,34 - 298 \cdot (-0,1766) = -4,7132 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta_r G^0 < 0$, то равновесие смещается в сторону прямой реакции при стандартной температуре.

4) При 0 °С (273 К):

$$\Delta_r G_{273} = -57,34 - 273 \cdot (-0,1766) = -9,1282 \text{ кДж}.$$

Данное значение $\Delta_r G_{273}$ свидетельствует о том, что при 273 К равновесие еще больше смещено вправо, в сторону прямой реакции.

5) При 100 °С (373 К):

$$\Delta_r G_{373} = -57,34 - 373 \cdot (-0,1766) = 8,5318 \text{ кДж}.$$

Положительная величина $\Delta_r G_{373}$ указывает на смещение равновесия влево, в сторону обратной реакции.

б) Определяем температуру, при которой $\Delta_r G = 0$:

$$0 = -57,34 - T \cdot (-0,1766), \quad \text{откуда } T = \frac{57,34}{0,1766} = 325 \text{ К.}$$

При этой температуре и прямая и обратная реакция равновероятны, то есть устанавливается химическое равновесие.

Задания предлабораторного контроля

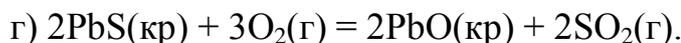
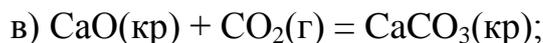
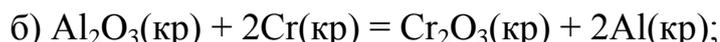
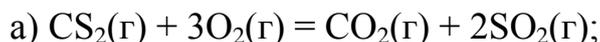
Задание 1. Вычислите $\Delta H^0_{\text{х.р}}$, $\Delta S^0_{\text{х.р}}$, ΔG_T реакции, протекающей по уравнению:



Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 углеродом при температурах 500 и 1000 К?

Задание 2. При взаимодействии железа массой 6,3 г с серой выделилось 11,31 кДж тепла. Вычислите энтальпию образования сульфида железа(II).

Задание 3. Исходя из значений стандартных энтальпий образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG^0 реакций, протекающих по уравнениям:

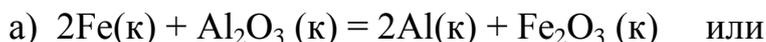


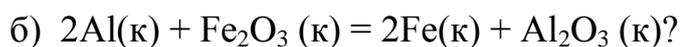
Задание 4. Магний горит в атмосфере углекислого газа:



Вычислите энтальпию данной реакции и определите, какое количество теплоты выделится при сгорании 1 кг магния.

Задание 5. Рассчитайте, какая из реакций при стандартных условиях может идти самопроизвольно:





Лабораторная работа «Определение интегральной теплоты растворения соли и определение теплоты гидратообразования»

Цель работы: изучить вопросы энергетики химических процессов, определить теплоту растворения соли и теплоту гидратообразования.

Оборудование и реактивы: калориметр, термометр Бекмана, весы, навески кристаллогидрата и безводного сульфата меди, секундомер, дистиллированная вода комнатной температуры.

Калориметрическая установка. Простейший калориметр с изотермической оболочкой изображён на рис. 3.1. Внутренний стакан 1 вставлен в оболочку 2 на подставке 3 из материала с малой теплопроводностью. Стакан закрывают крышкой 4, в которой сделаны отверстия для мешалки, термометра и других частей калориметра. Для быстрого установления теплового равновесия между частями калориметрической системы и смешения исследуемых веществ используют мешалку 5.

Изменение температуры в ходе опыта определяют с помощью термометра Бекмана 6. Схема термометра Бекмана приведена на рис. 3.2. Термометр Бекмана отличается наличием двух резервуаров с ртутью, связанных тонким измерительным капилляром. Нижний резервуар 1 термометра имеет большой объём, поэтому незначительное изменение температуры вызывает значительное перемещение ртути по капилляру 2. Длина капилляра (шкала термометра) рассчитана на измерение разности температур не более пяти градусов. Цена деления шкалы термометра 0,01 градуса.

Перед работой термометр должен быть «установлен» таким образом, чтобы при температурах опыта уровень ртути в капилляре находился в пределах шкалы термометра. Для настройки его помещают в воду с комнатной температурой. Если выясняется, что уровень ртути находится значительно ниже деления 1–2 град., термометр переворачивается верхней частью вниз.

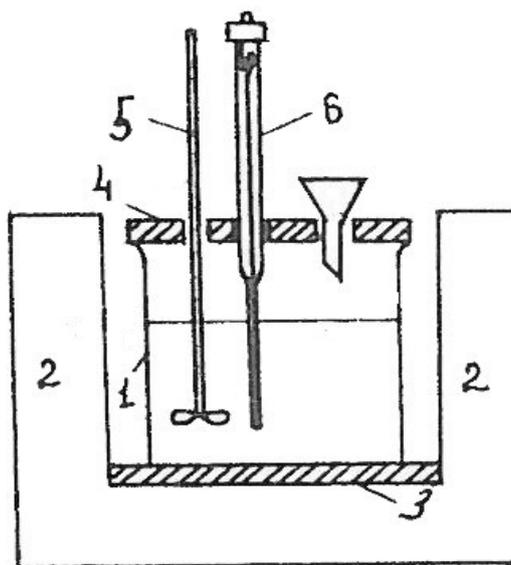


Рисунок 3.1 – Изотермический калориметр

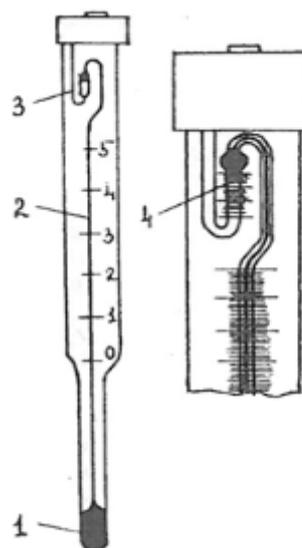


Рисунок 3.2 – Метастатический термометр Бекмана

Лёгким постукиванием по термометру добиваются, чтобы ртуть перетекла из большого резервуара по капилляру в запасной 3 и соединилась с ртутью запасного резервуара. Осторожно, чтобы резким толчком не разорвать ртуть в капилляре, переворачивают термометр в правильное положение и снова погружают его в воду, имеющую температуру предстоящего опыта. Ртуть должна перетекать из верхнего резервуара в нижний, основной. Шкала верхнего резервуара 4 приблизительно показывает на какую температуру настроен термометр. После того, как мениск ртути в верхнем резервуаре перестанет перемещаться (через 5–10 мин.), лёгким ударом термометра о руку разрывают столбик ртути в месте соединения капилляра с резервуаром. Незначительно нагревают нижний резервуар теплом ладони. В результате нагрева в месте соединения капилляра с верхним резервуаром появляется капелька ртути; лёгким постукиванием термометра о руку стряхивают эту капельку вниз. Снова помещают термометр в воду, имеющую температуру опыта, и наблюдают за установкой мениска ртути. При необходимости операции настройки повторяют, а именно, если уровень ртути окажется значительно выше делений 1–2 град., то часть ртути из нижнего резервуара переводят в верхний. Для этого нагревают нижний резервуар ладонью, появившаяся в месте соединения верхнего резервуара с капилляром капельку стряхивают вниз и т.д. Если ртуть в капилляре окажется значительно ниже делений 1–2 град., настройку термометра начинают с самого начала.

С термометром Бекмана следует обращаться очень осторожно. Настроенный термометр не должен находиться в горизонтальном положении. В процессе работы следить за тем, чтобы не нарушалась его настройка.

Опыт 1. Определение теплоёмкости калориметрической системы.

Теплоёмкостью калориметрической системы называется количество теплоты, необходимое для нагревания её на один градус. В приближённых измерениях её можно вычислить, зная, что теплоёмкость всей системы складывается из теплоёмкости калориметрической жидкости и соприкасающихся с ней частей калориметра. Теплоёмкость каждой части калориметра рассчитывают, умножая её удельную теплоёмкость на массу $C_i \cdot m_i$, а теплоёмкость системы $C_k = \sum C_i \cdot m_i$. Теплоёмкость погружённой в раствор нижней части термометра Бекмана C_T рассчитывают исходя из того, что равные объёмы ртути и стекла обладают примерно одинаковой теплоёмкостью, равной $1,92 \text{ Дж/см}^3 \cdot \text{град}$. Объём погружённой части термометра определяют погружением термометра в мерный цилиндр с водой на ту же глубину, что и в калориметре. Изменение уровня воды в цилиндре равно объёму погружённой части термометра. Если во внутреннем стеклянном стакане находится 100 см^3 воды или разбавленного раствора (удельная теплоёмкость воды равна $4,184 \text{ Дж/г} \cdot \text{град}$), масса стакана, контактирующего с жидкостью, равна 37 г (уд. теплоёмкость стекла равна $0,79 \text{ Дж/г} \cdot \text{град}$), масса медной мешалки, погружённой в жидкость, равна 15 г (уд. теплоёмкость меди равна $0,389 \text{ Дж/г} \cdot \text{град}$), объём резервуара термометра, погружённого в жидкость, равен $4,2 \text{ см}^3$, то теплоёмкость системы равна:

$$C_k = 100 \cdot 4,184 + 37 \cdot 0,79 + 15 \cdot 0,389 + 4,2 \cdot 1,92 = 461,6 \text{ Дж/град.}$$

Опыт 2. Определение интегральной теплоты растворения безводной соли.

Во внутренний стакан калориметра наливают 100 см^3 дистиллированной воды, закрывают крышкой, вставляют термометр и измеряют температуру воды в калориметре с точностью до $0,05 \text{ град}$. Затем, через отверстие в крышке пересыпают тщательно измельчённую навеску сульфата меди в дистиллированную воду, перемешивают, а отверстие крышки закрывают пробкой. Включают секундомер и через каждую минуту снимают показания термометра, данные заносят в таблицу:

Время, мин.							
Показания термометра, град.							

Измерения заканчивают после установившегося (после быстрого изменения) равномерного хода температуры. По данным таблицы на миллиметровой бумаге строят график температура – время (рис. 3.3.).

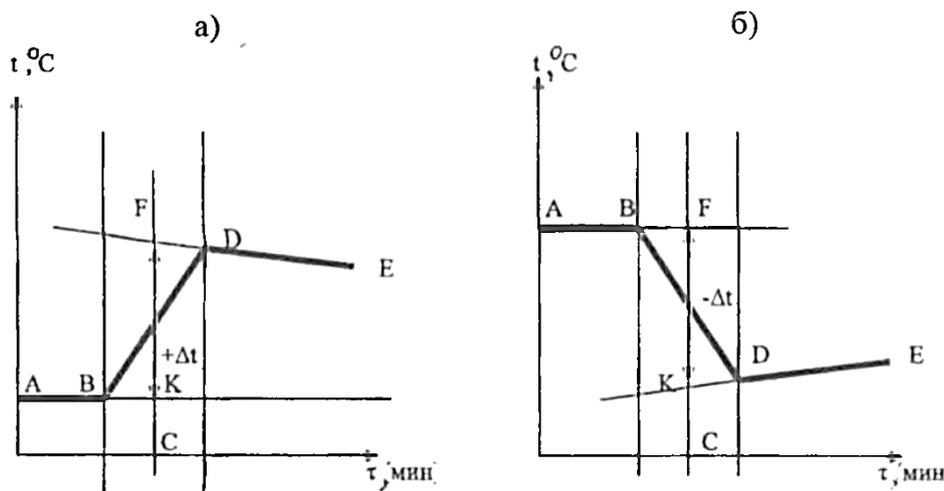


Рисунок 3.3 – Графический метод определения изменения температуры во время calorиметрического опыта:

а – экзотермическое растворение; б – эндотермическое растворение

Весь calorиметрический процесс делится на три периода:

- 1) предварительный (AB);
- 2) главный – процесс растворения соли (BD);
- 3) заключительный (DE).

После внесения всех опытных данных при экзотермическом растворении получается кривая $ABDE$ (см. рис. 3.3 а), а при эндотермическом растворении получатся кривая $ABDE$ (см. рис. 3.3 б). Время главного периода необходимо разделить пополам (точка C). Из точки C восстановить перпендикуляр и произвести экстраполяцию прямолинейных участков AB и DE на этот перпендикуляр. Отрезок между точками KF , выраженный в градусах, есть изменение температуры (ΔT), вызванное процессом растворения.

Количество теплоты, выделившейся при растворении навески сульфата меди рассчитывают по формуле $\Delta h_1 = C_k \cdot \Delta T_1$, а молярную теплоту растворения – по уравнению:

$$(\Delta H_m)_1 = (\Delta h_1/m_1) \cdot M_1$$

Опыт 3. Определение теплоты растворения кристаллогидрата.

Во внутренний стакан калориметра помещают 100 дм³ дистиллированной воды и повторяют последовательность операций, описанную в опыте 2, только вместо безводной соли в жидкость внутреннего стакана калориметра помещают навеску кристаллогидрата CuSO₄·5H₂O. Количество теплоты рассчитывают по формуле:

$$\Delta h_2 = C_k \cdot \Delta T_2,$$

а молярную теплоту растворения кристаллогидрата:

$$(\Delta H_m)_2 = \Delta h_2 / m_2 \cdot M_2$$

Тепловой эффект гидратообразования $(\Delta H_m)_3$, согласно закону Гесса рассчитывается как

$$(\Delta H_m)_3 = (\Delta H_m)_1 - (\Delta H_m)_2.$$

При расчёте учесть, что $(\Delta H_m)_1 < 0$, а $(\Delta H_m)_2 > 0$

ТЕМА 4. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Основные понятия

1. *Скорость химической реакции* прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (закон действующих масс; Бекетов, Гульдберг и Вааге).

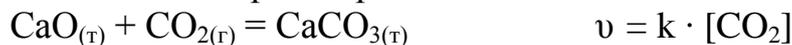


$$v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n \quad (\text{кинетическое уравнение})$$

1) *для гомогенной реакции* скорость зависит от концентрации всех реагирующих веществ:



2) *для гетерогенной реакции* в кинетическом уравнении записывают только концентрации реагентов-газов:



2. Повышение температуры на каждые 10^0 увеличивает скорость реакции в 2–4 раза (**правило Вант-Гоффа**)

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где v_1 – скорость реакции при температуре t_1 ; v_2 – скорость реакции при температуре t_2 ; γ – температурный коэффициент скорости реакции, для большинства реакций лежащий в интервале 2 – 4.

3. **Химическое равновесие** (состояние, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, то есть



Она может протекать как в сторону образования аммиака (прямой процесс), так и в сторону реагентов – молекулярного азота и водорода (обратный процесс). Знак обратимости реакции – стрелки с противоположными направлениями: \rightleftharpoons .

Выразим для обратимого процесса две скорости прямой (\vec{v}) и обратной реакции (\bar{v}) по закону действующих масс:

$$\vec{v} = v_{np} = \vec{k} [\text{H}_2]^3 [\text{N}_2] \quad (4.1)$$

$$\bar{v} = v_{об} = \bar{k} [\text{NH}_3]^2 \quad (4.2)$$

Когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными, наступает химическое равновесие. Комбинируя уравнения 4.1, 4.2, получим:

$$K_{равн} = \frac{\bar{k}}{\vec{k}} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]}$$

Это уравнение отвечает кинетическому условию равновесия. Химическое равновесие называют динамическим. Этим подчеркивается, что при равновесии протекают как прямая, так и обратная реакции, но их скорости равны, а устанавливается оно с течением времени.

$K_{равн}$ – константа равновесия является количественной мерой, характеризующей реакцию в состоянии химического равновесия. Закон действующих масс для обратимого процесса можно сформулировать: *в состоянии химического равновесия отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ есть величина постоянная. При этом концентрация каждого*

вещества берется в степени его стехиометрического коэффициента в уравнении реакции.

Процесс когда $v_{(пр.)} = v_{(обр.)}$ характеризует **константа равновесия** ($K_{равн}$).

Для реакции: $mA + nB \leftrightarrow pC + qD$

$$K_{равн} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

4. Смещение химического равновесия – принцип Ле-Шателье: *если на систему, находящуюся в равновесии, оказано внешнее воздействие (изменены температура, давление, добавлены в систему или выведены из неё некоторые количества веществ, участвующих в равновесии), то происходит сдвиг равновесия в направлении, ослабляющем это воздействие.*

В общем случае направление смещения равновесия определяется принципом Ле-Шателье: *если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия.*

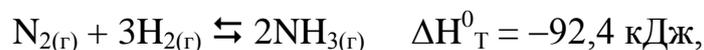
Смещение равновесия может быть вызвано:

- изменением температуры;
- изменением концентрации одного из реагентов;
- изменением давления.

Остановимся на влиянии каждого из этих факторов на состояние химического равновесия более подробно.

Изменение температуры. Повышение температуры вызывает увеличение константы скорости эндотермического процесса ($\Delta H^0_T > 0$ и $\Delta U^0_T > 0$) и уменьшение константы скорости экзотермического процесса ($\Delta H^0_T < 0$ и $\Delta U^0_T < 0$), следовательно, при повышении температуры равновесие смещается в сторону протекания эндотермической реакции, а при понижении температуры – экзотермической реакции.

Например:

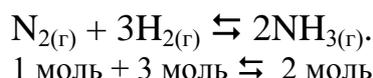


т. е. прямой процесс экзотермический, следовательно, при увеличении температуры равновесие сместится влево (в сторону протекания обратной реакции).

Изменение концентрации. При увеличении концентрации какого-либо из веществ равновесие смещается в сторону расхода этого вещества, а уменьшение концентрации какого-либо вещества смещает равновесие в сторону его образования.

Например, для реакции $2\text{HCl}_{(г)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(г)} + \text{Cl}_{2(г)}$ увеличение концентрации хлороводорода приводит к смещению равновесия вправо (в сторону протекания прямой реакции). Этот же результат можно получить при уменьшении концентрации водорода или хлора.

Изменение давления. Если в реакции участвует несколько газообразных веществ, то при повышении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего количества молей газообразных веществ в газовой смеси и, соответственно, в сторону уменьшения давления в системе. Наоборот, при понижении давления равновесие смещается в сторону образования большего количества молей газа, что вызывает увеличение давления в системе.



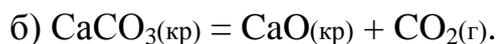
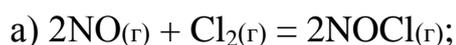
При увеличении давления в системе равновесие данной реакции смещается вправо (в сторону протекания прямой реакции).

Если в прямой и обратной реакциях участвует одинаковое количество молей газообразных веществ, то изменение давления не вызывает смещения химического равновесия.

Катализатор на смещение равновесия влияния не оказывает, он только ускоряет наступление химического равновесия.

Примеры

Пример 1. Напишите выражения закона действия масс для реакций:



Решение:

а) $v = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$.

б) Поскольку карбонат кальция – твердое вещество, концентрация которого не изменяется в ходе реакции, искомое выражение будет иметь вид: $v = k$, т. е. в данном случае скорость реакции при определенной температуре постоянна.

Пример 2. Во сколько раз увеличится скорость гомогенной реакции $2\text{A} + \text{B} = \text{A}_2\text{B}$ при увеличении давления в 2 раза?

Решение:

По закону действующих масс $v_1 = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$

При увеличении давления в 2 раза концентрации веществ А и В также увеличивается в 2 раза, поэтому скорость реакции:

$$v_2 = k \cdot (2[A])^2 \cdot 2[B] = 8 \cdot k \cdot [A]^2 \cdot [B]$$

$$v_2 / v_1 = 8 \cdot k \cdot [A]^2 \cdot [B] / k \cdot [A]^2 \cdot [B] = 8 \text{ раз}$$

Пример 3. Как изменится скорость реакции при увеличении температуры с 15 до 40 градусов, если температурный коэффициент равен 2,6?

Решение:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} ; \quad \frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

$$\frac{v_2}{v_1} = 2,6^{\frac{40-15}{10}} = 2,6^{\frac{25}{10}} = 2,6^{5/2} = \sqrt{(2,6)^5} = \sqrt{118,8} = 10,9$$

Пример 4. В системе $A_{(г)} + 2B_{(г)} \leftrightarrow C_{(г)}$ равновесные концентрации равны (моль/дм³): $[A] = 0,6$; $[B] = 1,2$; $[C] = 2,16$.

Определите константу равновесия реакции и исходные концентрации веществ А и В.

Решение: константа равновесия этой реакции выражается уравнением:

$$K = [C] / [A] \cdot [B]^2.$$

Подставляя в него данные из условия задачи, получаем:

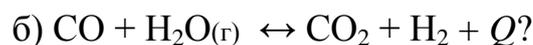
$$K = 2,16 / 0,6 \cdot 1,2^2 = 2,5.$$

Для нахождения исходных концентраций веществ А и В учтем, что, согласно уравнению реакции, из 1 моля вещества А и 2 молей вещества В образуется 1 моль вещества С. Поскольку по условию задачи в каждом дм³ системы образовалось 2,16 моля вещества С, то при этом было израсходовано 2,16 моля вещества А и $2,16 \cdot 2 = 4,32$ моля вещества В. Таким образом, искомые исходные концентрации равны:

$$[A]_{\text{исх.}} = 0,6 + 2,16 = 2,76 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[B]_{\text{исх.}} = 1,2 + 4,32 = 5,52 \text{ моль/дм}^3.$$

Пример 5. Как будет влиять увеличение температуры и давления на состояние равновесия в следующих реакциях:



Как изменится численное значение константы равновесия реакции «а» при увеличении температуры?

Решение:

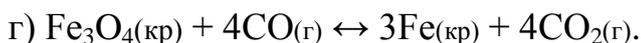
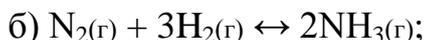
а) в уравнении обратимой реакции принято указывать тепловой эффект для прямой реакции, в данном случае прямая реакция эндотермическая и нагревание в соответствии с принципом Ле-Шателье способствует прямой реакции, равновесие сместится в сторону продуктов реакции. Повышение температуры смещает равновесие в этой системе в сторону прямой реакции, следовательно, численное значение константы равновесия увеличится.

В ходе прямой реакции увеличивается число молекул газа, поэтому увеличение давления способствует обратной реакции, и равновесие в соответствии с принципом Ле-Шателье смещается в сторону исходных веществ;

б) в данном случае прямая реакция экзотермическая, поэтому при нагревании равновесие в соответствии с принципом Ле-Шателье сместится в сторону обратной реакции. Давление не влияет на положение равновесия, т. к. в ходе реакции число молекул газа не изменяется.

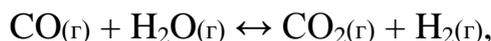
Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Напишите выражение для скорости прямой реакции:



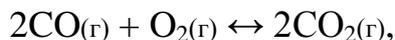
Как изменятся скорости прямых реакций (а) и (б) при увеличении концентрации исходных веществ в два раза?

Задание 2. Чему равна скорость обратной реакции:



если концентрации $[CO_2] = 0,30$ моль/дм³; $[H_2] = 0,02$ моль/дм³; $k = 1$?

Задание 3. Как изменится скорость прямой реакции:



если увеличить давление системы в три раза?

Задание 4. Вычислите температурный коэффициент скорости некоторых реакций, если при повышении температуры:

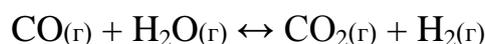
а) от 283 до 323 К скорость реакции увеличилась в 16 раз;

б) от 323 до 373 К скорость реакции увеличилась в 1200 раз.

Задание 5. При увеличении температуры реакции на 60 °С скорость реакции возросла в 64 раза. Определите температурный коэффициент (γ).

Задание 6. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ при повышении температуры от 20 до 170 °С, если было установлено, что при повышении температуры на каждые 25 градусов скорость реакции увеличивается в 3 раза?

Задание 7. В начальный момент протекания реакции:



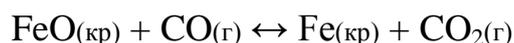
концентрации были равны (моль/дм³): $[\text{CO}] = 0,30$; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,40$; $[\text{CO}_2] = 0,40$; $[\text{H}_2] = 0,05$. Вычислите концентрации всех веществ в момент, когда прореагирует 50 % воды.

Задание 8. Найдите константу равновесия для реакции:



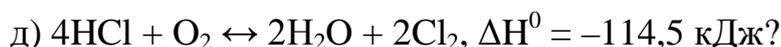
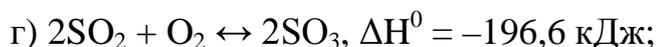
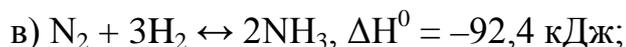
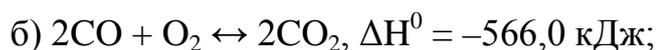
если исходные концентрации веществ А и В были равны по 0,8 моль/дм³, а равновесная концентрация вещества С равна 0,6 моль/дм³.

Задание 9. Константа равновесия реакции:



при некоторой температуре равна 0,5. Найдите равновесные концентрации СО и СО₂, если начальные концентрации этих веществ составляли (моль/дм³): $[\text{CO}] = 0,05$; $[\text{CO}_2] = 0,01$.

Задание 10. Как повлияет понижение температуры и давления на равновесие следующих гомогенных реакций:



**Лабораторная работа «Скорость химических реакций.
Химическое равновесие»**

Цель работы: изучить зависимость скорости реакций от различных факторов.

Опыт 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции в гомогенной системе. Взаимодействие тиосульфата натрия с серной кислотой.

Выполнение опыта. Реакция тиосульфата натрия с серной кислотой протекает по уравнению:



Предварительно проделайте качественный опыт, для чего в пробирку внесите 2 см³ 0,15М Na₂S₂O₃ и 2 см³ 0,5н H₂SO₄. Наблюдайте появление слабой опалесценции и дальнейшее помутнение раствора от выпавшей в осадок свободной серы.

Для проведения опыта приготовьте в трёх пробирках равные объёмы растворов тиосульфата натрия различной концентрации, добавив в две пробирки воду, как указано в таблице.

№ пробы	Объём раствора Na ₂ S ₂ O ₃ , см ³	Объём H ₂ O, см ³	Объём раствора H ₂ SO ₄ , см ³	Условная концентрация раствора Na ₂ S ₂ O ₃	Время течения реакции, с	Скорость реакции 1/t, у. е.
1	1	2	1	С		
2	2	1	1	2С		
3	3	–	1	3С		

После добавления поочередно в каждую из трёх пробирок по 1 см³ серной кислоты, отметьте по секундомеру время от момента добавления кислоты до помутнения раствора.

Запись данных опыта. Данные опыта занесите в таблицу.

Начертите график зависимости скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия. Для этого на оси абсцисс отложите относительные концентрации тиосульфата натрия, а на оси ординат – отвечающие им скорости (в условных единицах).

Запишите выражение закона действия масс для исследуемой реакции и сделайте вывод о зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Опыт 2. Влияние температуры на скорость химической реакции.

Выполнение опыта. Проведите реакцию взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой при трёх различных температурах:

- 1) при комнатной температуре;
- 2) при температуре на 10°C выше комнатной;
- 3) при температуре на 20°C выше комнатной.

Для этого необходимо взять шесть пробирок: в первые три налить по 2 см^3 раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а во вторые три – по 2 см^3 раствора H_2SO_4 и разделить их на три пары так, чтобы в каждой паре была пробирка с тиосульфатом натрия и серной кислотой.

Слейте вместе растворы первой пары пробирок и по секундомеру отметьте время от момента сливания до момента появления мути.

Вторую пару пробирок поместите в химический стакан с водой, подогретой до температуры на 10°C выше комнатной. Через 5 минут содержимое пробирок слейте вместе и отметьте время появления мути.

Аналогично проведите опыт с третьей парой пробирок при температуре на 20°C выше комнатной.

Запись данных опыта. Данные опыта занести в таблицу.

№ пробы	Объём раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, см^3	Объём раствора H_2SO_4 , см^3	Температура опыта, $^{\circ}\text{C}$	Время течения реакции, с	Скорость реакции $1/t$, у. е.
1	2	2			
2	2	2			
3	2	2			

Рассчитайте значение температурного коэффициента для изученной реакции.

Какие значения принимает температурный коэффициент для большинства реакций?

Сделайте вывод о зависимости скорости химической реакции от температуры.

Опыт 3. Влияние концентрации веществ на состояние равновесия.

Выполнение опыта. В небольшой колбе смешайте по 10 см^3 разбавленных растворов хлорида железа(III) и роданида калия. Полученный раствор разлить в четыре пробирки, находящиеся в штативе. Одну пробирку сохранить в качестве контрольной для сравнения результатов опыта. В одну из пробирок добавьте насыщенный раствор хлорида же-

леза, в другую – кристаллы роданида калия, в третью – кристаллы хлорида калия. Размешайте растворы во всех пробирках и отметьте изменение интенсивности окраски в каждом случае (сравните с раствором в контрольной пробирке).

Запись данных опыта. В растворе протекает обратимая реакция:



Запишите свои наблюдения в форме таблицы.

Номер пробирки	Добавленное вещество	Изменение интенсивности окраски (ослабление, усиление)	Направление смещения равновесия (\rightarrow , \leftarrow)
1			
2			
3			

Роданид железа придает раствору красную окраску. По изменению интенсивности окраски можно судить об изменении концентрации роданида железа, т. е. о смещении равновесия в сторону прямой или обратной реакции.

Напишите выражение константы равновесия данной реакции через константы скорости прямой и обратной реакции и через равновесные концентрации продуктов и исходных веществ.

Зависит ли численное значение константы равновесия от концентрации реагирующих веществ?

В каком направлении смещается равновесие при добавлении исходных веществ и продуктов реакции? Сформулируйте принцип Ле-Шателье.

Сделайте вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на смещение химического равновесия.

ТЕМА 5. РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Растворы – гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов.

Простейшие составные части растворов (компоненты) обычно могут быть выделены в чистом виде; их смешением можно вновь получить раствор любого допустимого состава.

Классификация растворов основана на различных признаках. В зависимости от размера растворенных частиц (степени дисперсности), их делят на истинные, коллоидные и взвеси. В зависимости от концентрации растворённого вещества растворы делят на концентрированные

и разбавленные. В зависимости от характера растворителя растворы бывают водные и неводные. В зависимости от агрегатного состояния растворы могут быть газообразные, жидкие, твердые.

Состав раствора выражают концентрацией растворенных веществ.

Массовая доля (ω) или процентная концентрация – *отношение массы растворённого вещества к массе раствора:*

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \quad \text{или} \quad \omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$$

Для вычисления массы раствора (в зависимости от условий задачи) применяют формулы:

$$m_{\text{р-ра}} = m_{(\text{в-ва})} + m_{(\text{растворителя})} \quad \text{и} \quad m_{(\text{р-ра})} = V_{(\text{р-ра})} \cdot \rho$$

Массовую долю растворённого вещества $w_{(в)}$ (устаревшее название – процентная концентрация) обычно выражают в долях единицы или в процентах.

Например, массовая доля растворённого вещества – хлорида кальция в воде равна 0,06 или 6 %. Это означает, что в растворе CaCl_2 массой 100 г содержится хлорид кальция массой 6 г и вода массой 94 г.

Запись $\omega(\text{NaCl}) = 10\%$ означает, что в 100 г раствора содержится 10 г соли NaCl .

Молярная концентрация (C_M) – *отношение количества вещества к объёму раствора:*

$$C_M = \frac{n}{V_{(р)}} = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V}$$

где m – масса растворенного вещества, г; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль; V – объём раствора, см^3 .

Например, раствор карбоната натрия с $C_M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1$ моль/ дм^3 обозначают так же, как 0,1М Na_2CO_3 .

Запись $C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/ дм^3 или 0,1М раствор H_2SO_4 означает, что в 1 дм^3 раствора содержится 0,1 моль безводной серной кислоты.

Молярная концентрация эквивалента или нормальная концентрация (C_N) – *отношение количества эквивалентов данного вещества к объёму раствора. Она также выражается в моль/ дм^3 .*

$$C_N = \frac{m \cdot 1000}{m_{\text{э}} \cdot V}$$

где m – масса растворенного вещества, г; $m_э$ – эквивалентная масса вещества, г/моль; V – объём раствора, см³.

Для записи концентрации таких растворов используют сокращения «н» или «N». Например, раствор, содержащий 0,1 моль/дм³, называют децинормальным и записывают как 0,1н.

Моляльная концентрация (C_m) выражается количеством молей растворённого вещества в 1000 г растворителя.

$$C_m = \frac{m_в - в_а \cdot 1000}{M_в - в_а \cdot m_{растворителя}}$$

Единица моляльности – моль/кг.

Мольная доля $N(x)$ – отношение числа молей данного компонента к общему числу молей всех компонентов в системе.

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

где N_1 – мольная доля растворителя; N_2 – мольная доля растворенного вещества; n_1 – количество вещества растворителя; n_2 – количество растворенного вещества.

$$N_1 + N_2 = 1$$

Неэлектролитами называются вещества, растворы которых не проводят электрический ток. Неэлектролиты – это вещества с неполярной или малополярной ковалентной связью, в растворах они находятся в виде молекул.

В 1887 г. французский ученый химик Франсуа Рауль установил **I закон**: *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.*

Математическая запись I закона Рауля:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N_2 \quad \text{или} \quad \frac{\Delta P}{P_0} = N_2,$$

где N_2 – мольная доля растворенного вещества.

Выразив мольную долю растворенного вещества N_2 через соотношение $N_2 = 1 - N_1$, подставим данное равенство в выражение I закона Рауля, выполнив необходимые преобразования, получим второй вариант записи I закона Рауля:

$$P = P_0 \cdot N_1,$$

где N_1 – молярная доля растворителя.

Т. е. давление насыщенного пара над раствором равно его давлению над чистым растворителем, умноженному на молярную долю растворителя.

Кипение и замерзание растворов неэлектролитов. II закон Рауля.

Следствием понижения давления насыщенного пара растворителя над раствором будет:

- понижение температуры замерзания раствора;
- повышение температуры кипения раствора.

$\Delta t_{\text{кип}} = (t_{\text{кип.р-ра}} - t_{\text{кип.р-ля}})$ – повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения растворителя.

$\Delta t_{\text{зам}} = (t_{\text{зам.р-ля}} - t_{\text{зам.р-ра}})$ – понижение температуры замерзания (кристаллизации) раствора по сравнению с температурой замерзания растворителя.

Зависимость $\Delta t_{\text{кип}}$ и $\Delta t_{\text{зам}}$ от концентрации растворов определяется **вторым законом Рауля**: *повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов пропорциональны молярной концентрации растворенного вещества, т. е.*

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

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

где E – коэффициент пропорциональности, называемый эбуллиоскопической постоянной растворителя; K – криоскопическая постоянная растворителя; C_m – молярная концентрация растворенного вещества, моль/кг.

Осмотическое давление ($P_{\text{осм}}$) – мера силы, приходящейся на единицу площади поверхности и заставляющей проникать молекулы растворителя через полупроницаемую перегородку или, другими словами, давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился. Осмотическое давление в растворе не существует, оно проявляется только тогда, когда раствор отделен от растворителя полупроницаемой мембраной.

Осмотическое давление $P_{\text{осм}}$ зависит от температуры раствора и его концентрации и не зависит от природы растворителя и растворенного вещества. В 1886 г. голландский химик Вант-Гофф показал, что для разбавленных растворов неэлектролитов зависимость осмотического давления от температуры и концентрации выражается уравнением (закон Вант-Гоффа):

$$P_{\text{осм}} = C_M RT,$$

где $P_{\text{осм}}$ – осмотическое давление раствора, кПа; C_M – молярная концентрация растворенного неэлектролита, моль/дм³; T – абсолютная температура, К.

Заменяем величину C_M отношением $\frac{m}{MV}$; $C_M = \frac{m}{MV}$,

где m – масса растворенного вещества, г; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль; V – объем раствора, дм^3 .

Подставим это отношение в выражение закона Вант-Гоффа:

$$P_{\text{осм}} = \frac{m}{MV} RT.$$

Формально уравнение Вант-Гоффа аналогично уравнению состояния идеального газа и выражает сходство в поведении разбавленных растворов неэлектролитов с идеальными газами. Из вышеприведенного уравнения выразим величину M :

$$M = \frac{mRT}{P_{\text{осм}} V}$$

Данное выражение позволяет определить молекулярную массу растворенного вещества, измерив осмотическое давление в осмометре.

Примеры

Пример 1. Вычислите: а) массовую долю растворенного вещества ($\omega, \%$); б) молярную концентрацию эквивалента (C_N); в) молярность (C_M); г) моляльность (C_m) раствора H_3PO_4 , полученного при растворении 18 г H_3PO_4 в 282 см^3 воды, если относительная плотность полученного раствора составляет $1,031 \text{ г/см}^3$.

Решение: концентрацией раствора называется содержание растворенного вещества в определенной массе или в определенном объеме раствора или растворителя:

а) массовая доля растворенного вещества (ω) показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащееся в 100 г (единиц массы) раствора. Так как массу 282 см^3 воды можно принять равной 282 г, то масса полученного раствора $18 + 282 = 300 \text{ г}$.

$$\omega = (18/300) \cdot 100 = 6 \%;$$

б) молярная концентрация эквивалента или нормальная концентрация (C_N), показывает число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 дм^3 раствора.

Масса 1 дм^3 раствора 1031 г. Масса кислоты в 1 дм^3 раствора составит:

$$x = 1031 \cdot 18 / 300 = 61,86 \text{ г.}$$

Так как $m_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = M/3 = 98/3 = 32,67 \text{ г/моль}$, то

$$C_H = 61,86 / 32,67 = 1,89 \text{ моль/дм}^3;$$

в) молярность (C_M), показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1 дм^3 раствора.

Молярность раствора получим делением массы H_3PO_4 в 1 дм^3 раствора на молярную массу H_3PO_4 (98 г/моль):

$$C_M = 61,86 / 98 = 0,63 \text{ моль/дм}^3;$$

г) моляльность (C_m) показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя.

$$C_m = 18 \cdot 1000 / 98 \cdot 282 = 0,65 \text{ моль / 1кг воды};$$

Пример 2. При 25°C давление насыщенного пара воды составляет 3,166 кПа (23,75 мм рт. ст.). Определите при той же температуре давление насыщенного пара над 5%-м водным раствором карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Решение: для расчета по формуле $P = N_1 \cdot P_0$ нужно вычислить молярную долю растворителя N_1 . В 100 г раствора содержится 5 г карбамида (молярная масса 60 г/моль) и 95 г воды (молярная масса 18 г/моль). Количество карбамида и воды соответственно равно:

$$n_2 = 5/60 = 0,083 \text{ моль}; n_1 = 95/18 = 5,278 \text{ моль.}$$

Находим молярную долю воды:

$$N_1 = n_1 / (n_1 + n_2) = 5,278 / (5,278 + 0,083) = 5,278 / 5,361 = 0,985.$$

Следовательно:

$$P = 0,985 \cdot 3,166 = 3,119 \text{ кПа (или 23,31 мм рт. ст.)}$$

Пример 3. Раствор, содержащий 8 г некоторого вещества в 100 г диэтилового эфира, кипит при $36,86^\circ\text{C}$, тогда как чистый эфир кипит при $35,60^\circ\text{C}$. Эбуллиоскопическая постоянная растворителя равна $2,02^\circ$. Определите молярную массу растворенного вещества.

Решение: из условия задачи находим:

$$\Delta t_{\text{кип}} = 36,86 - 35,60 = 1,26^\circ.$$

По уравнению $\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot C_m$ определяем моляльность раствора:

$$1,26 = 2,02 \cdot C_m; C_m = 1,26 / 2,02 = 0,624 \text{ моля на } 1000 \text{ г эфира.}$$

Находим молярную массу

$$M = m_{\text{в-ва}} \cdot 1000 / C_m \cdot m_{\text{р-ля}} = 8 \cdot 1000 / 0,624 \cdot 100 = 128,2 \text{ г/моль.}$$

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Рассчитайте объемы раствора серной кислоты с массовой долей 93,5 % ($\rho = 1,83 \text{ г/см}^3$) и воды, необходимые для приготовления 100 см³ раствора серной кислоты с массовой долей 15 % ($\rho = 1,10 \text{ г/см}^3$).

Задание 2. Смешали растворы хлорида натрия массами 300 г и 500 г с массовыми долями 20 % и 40 % соответственно. Найдите массовую долю полученного раствора хлорида натрия.

Задание 3. В 600 см³ воды растворено 50 г гидроксида натрия. Плотность полученного раствора равна 1,074 г/см³. Определите: молярную долю NaOH; молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и моляльную концентрацию полученного раствора.

Задание 4. Осмотическое давление раствора, в 0,20 дм³ которого содержится 0,66 г мочевины, равно 111,439 кПа при 33 °С. Вычислите молекулярную массу мочевины.

Задание 5. Вычислите, каким будет при 65 °С давление пара раствора, содержащего 13,68 г сахара C₁₂H₂₂O₁₁ в 90 г воды.

Задание 6. При какой температуре кристаллизуется водный раствор, содержащий $3,01 \cdot 10^{22}$ молекул неэлектролита в 250 г воды?

Задание 7. В радиатор автомобиля налили 9 л воды и прибавили 2 л метилового спирта ($\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$). Какова самая низкая температура, при которой можно оставлять автомобиль на открытом воздухе, не боясь, что вода в радиаторе замёрзнет?

Задание 8. На сколько градусов повысится температура кипения, если в 200 г воды растворить 12 г глюкозы C₆H₁₂O₆?

ТЕМА 6. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролиты – вещества, диссоциирующие в растворах и расплавах на ионы и проводящие электрический ток.

Электролитическая диссоциация – процесс распада молекулы электролита на ионы под действием полярных молекул растворителя.

При изучении свойств водных растворов кислот, щелочей и солей, относящихся к электролитам, было установлено, что они не подчиняются законам Рауля и Вант-Гоффа. Они имеют бóльшие, чем вычисленные по соответствующим формулам, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором (ΔP), повышение температуры кипения ($\Delta t_{\text{кип}}$) и понижение температуры замерзания ($\Delta t_{\text{зам}}$), осмотическое давление ($P_{\text{осм}}$). Чтобы распространить на растворы электролитов расчетные формулы законов Рауля и Вант-Гоффа, в них был введен поправочный коэффициент i , называемый также изотоническим коэффициентом (ввел Вант-Гофф – 1887г.). Тогда

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = i \cdot N_2 ;$$

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

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

$$P_{\text{осм}} = i \cdot C_M \cdot R \cdot T$$

Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз экспериментальные величины $\Delta P^{\text{экс}}$, $\Delta t_{\text{кип}}^{\text{экс}}$, $\Delta t_{\text{зам}}^{\text{экс}}$, $P_{\text{осм}}^{\text{экс}}$ больше теоретических, т. е. вычисленных по формулам для растворов неэлектролитов:

$$\frac{\square P^{\text{экс}}}{\square P^{\text{расч}}} = \frac{\square t_{\text{кип}}^{\text{экс}}}{\square t_{\text{кип}}^{\text{расч}}} = \frac{\square t_{\text{зам}}^{\text{экс}}}{\square t_{\text{зам}}^{\text{расч}}} = \frac{P_{\text{осм}}^{\text{экс}}}{P_{\text{осм}}^{\text{расч}}} = i$$

Коэффициент i показывает меру отклонения свойств растворов электролитов от закономерностей для неэлектролитов; он всегда больше единицы, стремится к целому числу.

Согласно теории Аррениуса, вследствие диссоциации электролитов на ионы, с одной стороны, увеличивается общее число частиц в растворе, следовательно, возрастают понижение давления пара и изменение температуры кипения и замерзания, с другой стороны – ионы обуславливают способность раствора проводить электрический ток.

Физический смысл изотонического коэффициента i состоит в увеличении общего числа частиц в растворе за счет диссоциации растворенного вещества на ионы.

Степень диссоциации α – это отношение числа молекул N , распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного электролита N_0 :

$$\alpha = \frac{\text{число молекул, распавшихся на ионы}}{\text{общее число молекул растворенного электролита}} = \frac{N}{N_0}.$$

α выражают в долях единицы или в %.

По степени диссоциации электролиты делят на сильные или слабые.

При растворении в воде сильные электролиты диссоциируют практически полностью, процесс диссоциации в них необратим. У сильных электролитов степень диссоциации в растворах равна единице ($\alpha=1$) и почти не зависит от концентрации раствора. В уравнениях диссоциации сильных электролитов ставят знак « \Rightarrow ». Например, уравнение диссоциации сильного электролита сульфата натрия имеет вид



К сильным электролитам в водных растворах относятся почти все соли, основания щелочных и щелочноземельных металлов, кислоты: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HClO_4 , HClO_3 , HBrO_4 , HBrO_3 , HIO_3 , H_2SeO_4 , HMnO_4 , H_2MnO_4 , HCNS , H_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т. д.

К слабым электролитам относятся электролиты, степень диссоциации которых в растворах меньше единицы ($\alpha < 1$) и она уменьшается с ростом концентрации.

Процесс диссоциации слабых электролитов протекает обратимо до установления равновесия в системе между нераспавшимися молекулами растворенного вещества и его ионами. В уравнениях диссоциации слабых электролитов ставят знак «обратимости» (\rightleftharpoons). Например, уравнение диссоциации слабого электролита гидроксида аммония имеет вид



К слабым электролитам относят воду, почти все органические кислоты (муравьиную, уксусную, бензойную и т. д.), ряд неорганических кислот (H_2SO_3 , HNO_2 , H_2CO_3 , H_3AsO_4 , H_3AsO_3 , H_3BO_3 , H_3PO_4 , H_2SiO_3 , H_2S , H_2Se , H_2Te , HF , HCN), основания р-, d-, f-элементов ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и т.д.), гидроксид аммония, гидроксиды магния и бериллия, некоторые соли (CdI_2 , CdCl_2 , HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ и т. д.).

Обратимый процесс диссоциации слабого электролита характеризуется константой равновесия.

Так, для процесса диссоциации слабого электролита



можно записать константу равновесия:

$$K_d = \frac{[A^{m-}]^n \cdot [K^{n+}]^m}{[K_m A_n]},$$

где $[K^{n+}]$, $[A^{m-}]$, $[K_m A_n]$ – равновесные концентрации компонентов; m и n – стехиометрические коэффициенты компонентов в уравнении диссоциации;

K_d – константа равновесия для процесса диссоциации слабого электролита, называемая константой диссоциации.

Например, для процесса диссоциации уксусной кислоты



$$K_d = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$$

K_d представляет собой важную характеристику слабых электролитов, т.к. указывает на прочность их молекул в данном растворе. Чем меньше K_d в данном растворителе, тем слабее диссоциирует электролит и тем, следовательно, устойчивее его молекулы. K_d – табличная величина.

Между K_d и α существует количественная зависимость. Примем для процесса диссоциации бинарного электролита



молярную концентрацию растворенного вещества KA равной C , а степень диссоциации α , тогда равновесные концентрации ионов в растворе будут равны $[A^-] = [K^+] = \alpha \cdot C$, а равновесная концентрация недиссоциированных молекул $[KA] = C - \alpha \cdot C$, то

$$K_d = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha},$$

где $(1-\alpha)$ – доля недиссоциированных молекул вещества. Полученное соотношение называется законом разбавления Оствальда. В случае слабых электролитов если $\alpha \ll 1$, то

$$K_d = \alpha^2 C_M$$

Степень диссоциации электролита α связана с изотоническим коэффициентом i соотношением:

$$i = 1 + \alpha(k - 1) \quad \text{или}$$

$$\alpha = \frac{(i - 1)}{(k - 1)} ;$$

где k – число ионов, на которые распадается при диссоциации молекула электролита (для $KCl = 2$, для $BaCl_2$ и Na_2SO_4 $k = 3$ и т. д.).

Реакции, осуществляющиеся в результате обмена ионами между электролитами, называются ионообменными (или реакциями ионного обмена). Отличительной чертой реакций ионного обмена (РИО) является сохранение элементами их степеней окисления (реакции протекают без изменения заряда простых и сложных ионов).

Различают обратимые и необратимые РИО. Все реакции между ионами обратимы, протекают очень быстро. Однако в некоторых случаях равновесие сильно смещено в сторону образования продуктов реакции из-за удаления их из сферы реакции (т. е. реакции практически идут до конца, необратимы). *РИО протекают практически необратимо, если исходные компоненты – сильные электролиты и растворимые вещества, а в ходе реакции образуются:*

- осадки (нерастворимые или малорастворимые);
- газообразные вещества;
- слабые электролиты (малодиссоциирующие вещества);
- комплексные соединения.

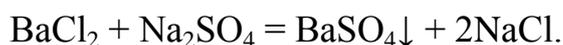
Реакции обмена, написанные в молекулярной форме, не отражают особенностей взаимодействия между ионами в растворе. *Сущность взаимодействия в растворах электролитов отражают ионно-молекулярные уравнения – полные и краткие.* При составлении ионно-молекулярных уравнений применяют таблицу растворимости (приложение В):

1) сильные электролиты и одновременно растворимые вещества записывают в виде ионов;

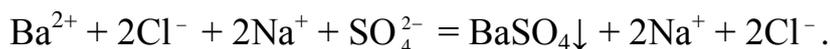
2) слабые электролиты (малодиссоциирующие), нерастворимые, малорастворимые и газообразные вещества записывают в виде молекул с соответствующими значками: \downarrow или \uparrow ;

3) краткое ионно-молекулярное уравнение получают из полного путем исключения из него тех ионов, которые присутствуют в неизменном виде и количестве в правой и левой частях.

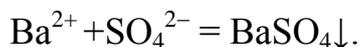
Молекулярное уравнение:



Полное ионно-молекулярное уравнение:



Сущность ионного процесса выражает краткое ионно-молекулярное уравнение:



Примеры

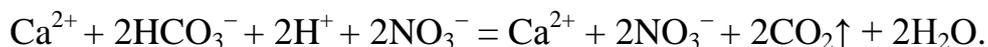
Пример 1. Записать молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции между гидрокарбонатом кальция и азотной кислотой.

Решение:

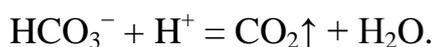
1) Составляем молекулярное уравнение реакции:



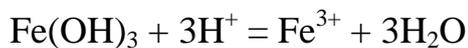
2) В ионно-молекулярном уравнении молекулы сильных электролитов записываем в виде ионов; слабые электролиты, газы, осадки – в виде молекул:



3) Ионы, не участвующие в реакции (2NO_3^{-} , Ca^{2+}), сокращаем:

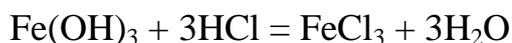


Пример 2. Составить молекулярное уравнение для следующего ионно-молекулярного уравнения:



Решение:

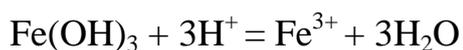
1) Ионы водорода образуют при диссоциации кислот – сильных электролитов, поэтому можно в качестве «источника» катионов H^{+} взять: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl :



2) Составляем ионно-молекулярное уравнение, в котором $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – осадок, поэтому практически не диссоциирует, H_2O – слабый электролит:



3) Ионы Cl^- сокращаем и получаем исходное ионно-молекулярное уравнение:



Одному ионному (ионно-молекулярному) уравнению может соответствовать несколько молекулярных уравнений.

Пример 3. При растворении гидроксида натрия массой 12 г в воде массой 100 г температура кипения повысилась на $2,65^\circ$. Определите степень диссоциации (%) гидроксида натрия.

Решение: для сильных электролитов имеем:

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

или

$$i = \Delta t_{\text{кип}} / E \cdot C_m = 2,65 \cdot 40 \cdot 100 / 0,52 \cdot 12 \cdot 1000 = 1,70.$$

$$\text{Тогда } \alpha = (i - 1) / (n - 1) = (1,70 - 1) / (2 - 1) = 0,70 \text{ или } 70 \text{ \%}.$$

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Чему равен изотонический коэффициент для растворов бинарных электролитов при следующих значениях степени диссоциации: 1,0 %; 75,0 %?

Задание 2. Раствор KCl , моляльность которого равна 1 моль/кг, замерзает при $-3,36^\circ\text{C}$. Определите изотонический коэффициент и степень диссоциации (%) хлорида калия.

Задание 3. Определите моляльную концентрацию раствора бинарного электролита, если его водный раствор замерзает при $-0,31^\circ\text{C}$, а степень диссоциации равна 66,5 %.

Задание 4. Определите степень диссоциации (%) раствора, содержащего хлорид аммония массой 1,07 г в 200 см^3 воды, если температура кипения этого раствора равна $100,09^\circ\text{C}$.

Задание 5. Осмотическое давление водного раствора сульфата железа (II), в котором молярная концентрация эквивалента $\text{Sn}(\text{FeSO}_4)$ равна $0,1 \text{ моль/дм}^3$, при 0°C равно 1,7 атм. Чему равна кажущаяся сте-

пень электролитической диссоциации FeSO_4 в этом растворе?
 $R = 0,082 \text{ атм} \cdot \text{дм}^3 / (\text{моль} \cdot \text{К})$.

Задание 6. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные (ионные) уравнения реакций, укажите причины их протекания до конца:

- а) кремниевая кислота и гидроксид натрия;
- б) хлорид железа (III) и сульфид бария;
- в) карбонат бария и уксусная кислота;
- г) карбонат калия и нитрат стронция;
- д) гидроксид кальция и бромоводородная кислота;
- е) сульфат калия и соляная кислота;

Задание 7. По молекулярно-ионным уравнениям составьте молекулярные уравнения:

- а) $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$
- б) $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{FeS}$
- в) $\text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- г) $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{PbS} \downarrow + 2\text{H}^+$
- д) $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_2$
- е) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

Лабораторная работа «Растворы электролитов. Электролитическая диссоциация»

Цель работы: изучить свойства водных растворов электролитов, реакции, протекающие в растворах с участием электролитов, закрепить умения написания реакций в молекулярно-ионном виде, выяснить условия протекания реакций в растворах до конца.

Опыт 1. Электропроводность растворов.

Выполнение опыта. Угольные электроды опустите в стакан емкостью 100 см^3 и включите их в цепь последовательно с электрической лампочкой. Об электропроводности раствора можно судить по яркости свечения лампочки: чем ярче светит лампочка, тем больше электропроводность раствора.

В стакан с электродами налейте $30\text{--}50 \text{ см}^3$ дистиллированной воды. Включите ток. Загорится ли лампочка? Проводит ли вода электрический ток?

На дно стакана насыпьте сухую поваренную соль. Опустите в нее электроды. Проводит ли ток сухая соль? Аналогичный опыт проведите с раствором NaCl .

Объясните, почему чистая вода и сухая поваренная соль не проводят ток, а раствор соли является проводником тока.

Затем погрузите электроды поочередно в растворы: NaOH, NH₄OH, H₂SO₄, CH₃COOH, раствор сахара, в сахар кристаллический. Во время опыта следите за накалом лампочки, и по степени ее накала сделайте качественный вывод о силе исследуемых кислот и оснований.

Запись данных опыта. Ответьте на все поставленные вопросы. Сделайте вывод, какие из предложенных веществ являются сильными электролитами, какие – слабыми, а какие – неэлектролитами. Напишите уравнения диссоциации электролитов.

Опыт 2. Влияние разбавления на степень электролитической диссоциации.

Выполнение опыта. В стакан с концентрированной уксусной кислотой опустите графитовые электроды. Включите ток. Хорошо ли проводит ток концентрированная уксусная кислота? Добавляйте постепенно в раствор дистиллированную воду. Что наблюдаете?

Запись данных опыта. Объясните результаты опыта. Напишите выражение для константы диссоциации уксусной кислоты. Как зависит степень диссоциации уксусной кислоты от разбавления раствора?

Опыт 3. Смещение ионного равновесия.

Выполнение опыта.

1. Налейте в две пробирки по 1–2 см³ 0,1н раствора уксусной кислоты и по 1–2 капли метилоранжа. Добавьте в одну пробирку немного кристаллического ацетата натрия CH₃COONa. Содержимое пробирки перемешайте. Сравните цвет и интенсивность окраски в пробирках.

2. Налейте в две пробирки по 1–2 см³ 0,1н раствора гидроксида аммония и по 1–2 капли фенолфталеина. Добавьте в одну пробирку немного кристаллического хлорида аммония и хорошо перемешайте. Сравните цвет и интенсивность окраски в пробирках. Объясните причину изменения окраски раствора.

Запись данных опыта. Напишите уравнение диссоциации уксусной кислоты. На изменение концентрации каких ионов указывает изменение окраски индикатора? Объясните, как смещается равновесие уксусной кислоты при добавлении к ней ацетата натрия. Как меняется при этом степень диссоциации кислоты?

Напишите уравнение диссоциации гидроксида аммония. Объясните, как смещается равновесие в растворе гидроксида аммония при до-

бавлении к нему хлорида аммония. Как меняется при этом степень диссоциации основания?

Сделайте вывод о смещении ионного равновесия при увеличении концентрации одноименных ионов (анионов или катионов).

Опыт 4. Получение гидроксидов металлов и установление их характера.

Выполнение опыта. В четыре пробирки налейте по 2 см³ раствора: в первую – CuSO₄, во вторую – ZnSO₄, в третью – MnSO₄, в четвертую – Al₂(SO₄)₃. В каждую пробирку добавьте по каплям раствор гидроксида натрия до образования осадков. Отметьте цвет осадков. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

Каждый из полученных осадков разделите на две части. На одну часть подействуйте соляной кислотой, а на другую – раствором щелочи.

Запись данных опыта. Полученные данные занести в таблицу.

Формула взятой соли	Формула полученного гидроксида	Растворимость гидроксида		Заключение о характере гидроксида
		в кислоте	в щелочи	
CuSO ₄				
ZnSO ₄				
MnSO ₄				
Al ₂ (SO ₄) ₃				

Какие электролиты называются амфотерными? Растворение гидроксидов в кислоте или в щелочи выразите молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

ТЕМА 7. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Основные понятия

Гидролиз – это обратимая реакция солей с водой, приводящая к образованию слабого электролита. Причиной гидролиза является взаимодействие ионов соли с молекулами воды из гидратной оболочки с образованием малодиссоциированных соединений или ионов.

Способность солей подвергаться гидролизу зависит как от свойств ионов, образующих соль, так и от внешних факторов.

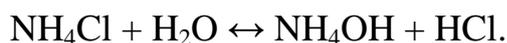
Все соли по способности к гидролизу можно разделить на 4 типа.

I. Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты (например, LiBr, K₂SO₄, NaClO₄, BaCl₂, Ca(NO₃)₂)

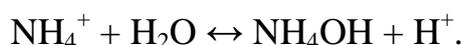
гидролизу не подвергаются, так как ни катион, ни анион соли не могут при взаимодействии с водой образовать молекулы слабых электролитов.

Водные растворы таких солей имеют нейтральную реакцию среды ($\text{pH} = 7$). Практически не гидролизуются также и труднорастворимые соли (CaCO_3 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) из-за очень низкой концентрации ионов в водных растворах этих солей.

II. Соли слабого основания и сильной кислоты гидролизуются по катиону:



В ионной форме:

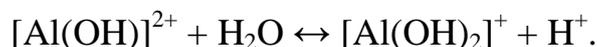
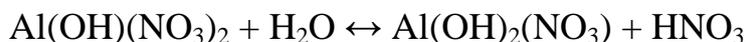


Гидролиз солей, образованных многовалентным катионом протекает ступенчато, через стадии образования основных солей:

1 ступень:



2 ступень:



3 ступень:



Гидролиз протекает достаточно сильно по первой ступени, слабо – по второй ступени и совсем слабо – по третьей ступени (ввиду накопления ионов водорода, процесс смещается в сторону исходных веществ). Более полному гидролизу способствует разбавление раствора и повышение температуры. (В этом случае можно учитывать гидролиз и по третьей ступени.) При гидролизе по катиону реакция раствора кислая $\text{pH} < 7$.

III. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой гидролизуются по аниону:

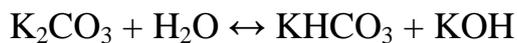


В ионной форме:

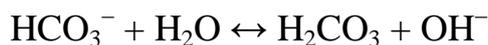
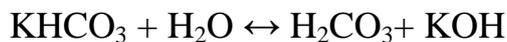


Соли многоосновных кислот гидролизуются ступенчато (с образованием кислых солей):

1 ступень:



2 ступень:



Первая ступень гидролиза протекает в значительной степени, а вторая – слабо, о чём свидетельствует рН раствора карбоната и гидрокарбоната калия. Лишь при сильном разбавлении и нагревании следует учитывать гидролиз по второй ступени. Поскольку при взаимодействии с водой анионов слабых кислот образуются ионы OH^- , водные растворы таких солей имеют щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

IV. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются и по катиону и по аниону:

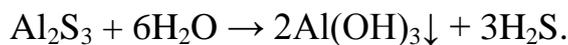


или в ионной форме:

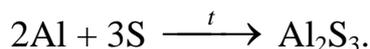


Гидролиз таких солей протекает очень сильно, поскольку в результате его образуются и слабое основание, и слабая кислота. Реакция среды в этом случае зависит от сравнительной силы основания и кислоты, то есть от их констант диссоциации ($K_{\text{дис}}$). Если $K_{(\text{основания})} > K_{(\text{кислоты})}$, то $\text{pH} > 7$; если $K_{(\text{основания})} < K_{(\text{кислоты})}$, то $\text{pH} < 7$.

В случае гидролиза $\text{CH}_3\text{COONH}_4$: $K_{(\text{NH}_4\text{OH})} = 6,3 \cdot 10^{-5}$; $K_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, поэтому реакция водного раствора этой соли будет слабощелочной ($\text{pH} = 7-8$). Если основание и кислота, образующие соль, являются не только слабыми электролитами, но и малорастворимы или неустойчивы и разлагаются с образованием летучих продуктов, то в этом случае гидролиз соли протекает необратимо:



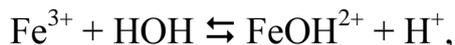
Поэтому сульфид алюминия не может существовать в водных растворах, может быть получен только «сухим способом», например, из элементов при высокой температуре:



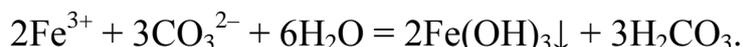
Совместный гидролиз. Рассмотрим, что произойдет при сливании растворов двух солей, одна из которых образована слабым основанием и сильной кислотой, а другая сильным основанием и слабой кислотой. Например, при сливании растворов FeCl_3 и Na_2CO_3 :



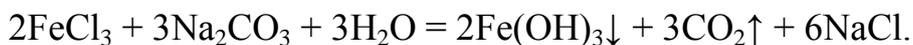
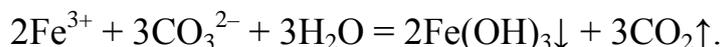
I ступень:



и т. д. по ступеням, как в случае соли, образованной слабой многоосновной кислотой и слабым многокислотным основанием.



С учетом разложения H_2CO_3 на H_2O и CO_2 , окончательные уравнения (суммарное ионно-молекулярное и молекулярное) будут иметь вид:



Если в растворе присутствуют две соли, одна из которых гидролизуется по аниону, другая по катиону, то гидролиз обеих солей усиливается, протекает необратимо с образованием конечных продуктов (слабого основания и слабой кислоты). Растворы таких солей имеют среду, близкую к нейтральной ($\text{pH} \approx 7$).

Количественными характеристиками взаимодействия солей с водой является **степень гидролиза (h)** и **константа гидролиза (K_h)**, связанные соотношением:

$$K_h = h^2 C_{\text{соли}}$$

где $C_{\text{соли}}$ – молярная концентрация соли.

Константа гидролиза и концентрация водородных ионов для различных случаев гидролиза могут быть вычислены по ионному произведению воды (K_w) и константам диссоциации слабого основания ($K_{\text{АОН}}$) или слабой кислоты ($K_{\text{НВ}}$) (табл. 7.1).

Произведение $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ называется ионным произведением воды (обозначается: K_B или K_w): $K_B = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$. Это величина постоянная при данной температуре.

Так при 25°C, ионное произведение воды $K_B = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$.

Для удобства количественной характеристики кислотных или щелочных свойств растворов *введена величина, называемая водородным показателем (pH)*.

(pH) – это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов H^+ :

$$pH = -\lg[H^+].$$

Таблица 7.1 – Константы гидролиза и концентрация водородных ионов в растворах солей, подвергающихся гидролизу

Случай гидролиза	Константа гидролиза	Концентрация водородных ионов
1.Соль образована слабым основанием и сильной кислотой	$K_h = K_W / K_{AON}$	$[H^+] = \sqrt{K_W \cdot C_{СОЛИ} / K_{AON}}$
2.Соль образована сильным основанием и слабой кислотой	$K_h = K_W / K_{HВ}$	$[H^+] = \sqrt{K_W \cdot K_{HВ} / C_{СОЛИ}}$
3.Соль образована слабым основанием и слабой кислотой	$K_h \cong K_W / K_{AON} \cdot K_{HВ}$	$[H^+] \cong \sqrt{K_W \cdot K_{HВ} / K_{AON}}$

В нейтральной среде $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л, $pH = -\lg 10^{-7} = 7$;

- в кислой среде $pH < 7$;
- в щелочной среде $pH > 7$.

Аналогично введен гидроксильный показатель (pOH) – это отрицательный десятичный логарифм концентрации гидроксид-ионов:

$$pOH = -\lg[OH^-].$$

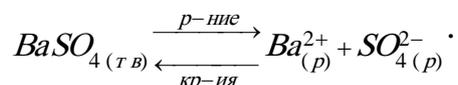
Прологарифмируем с обратным знаком выражение для K_B при 25 °C, используем введенные показатели pH и pOH и получим

$$pH + pOH = 14.$$

подавляющее большинство веществ обладает ограниченной растворимостью в воде и других растворителях. Поэтому на практике часто

приходится встречаться с системами, в которых в состоянии равновесия находятся осадок и насыщенный раствор электролита.

Например, возьмем насыщенный раствор нерастворимого сильного электролита $BaSO_4$. В растворе устанавливается гетерогенное равновесие между осадком (твердой фазой) электролита и ионами электролита в растворе:



Его можно охарактеризовать с точки зрения закона действующих масс, записав выражение для константы гетерогенного равновесия K :

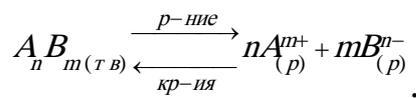
$$K = \frac{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]}{[BaSO_4]}.$$

Преобразуем это выражение к виду: $K \cdot [BaSO_4] = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$; $[BaSO_4] = \text{const}$, как для твердого вещества, то $K \cdot [BaSO_4] = \text{const}$ при данной температуре.

Отсюда следует, что произведение концентраций ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} также представляет собой постоянную величину. Это произведение называется произведением растворимости ПР:

$$\text{ПР} (BaSO_4) = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}].$$

В общем виде для насыщенного раствора малорастворимого или нерастворимого сильного электролита A_nB_m , находящегося в равновесии с его твердой фазой, будет характерен следующий обратимый процесс:



для которого

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

Произведение растворимости характеризует растворимость вещества: чем больше ПР, тем больше растворимость. ПР – табличная величина (приложение Е).

Исходя из значений ПР, можно выразить растворимость малорастворимых сильных электролитов в воде и растворах, содержащих другие электролиты.

Примеры

Пример 1. Составить уравнение гидролиза карбоната натрия, указать реакцию среды.

Решение:

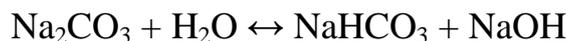
1) Записываем диссоциацию соли:



2) Ион от слабого электролита – угольной кислоты – (CO_3^{2-}) взаимодействует с водой с образованием гидрокарбонат аниона



Составляем молекулярное уравнение гидролиза, для этого к отрицательно заряженным ионам из уравнения (2) добавляем катионы Na^+ , присутствующие в растворе карбоната натрия (уравнение (1)):



Пример 2. Вычислить pH раствора и концентрацию гидроксильных ионов, указать реакцию среды, если концентрация ионов водорода в растворе равна $4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Решение:

1) $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$

$$\text{pH} = -\lg 4 \cdot 10^{-5} = -(\lg 4 + \lg 10^{-5}) = -(0,6 - 5) = 4,4,$$

кислая среда ($\text{pH} < 7$)

$$2) [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}; [\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}; [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-5}} = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ моль/дм}^3$$

Пример 3. Рассчитать константу гидролиза хлорида алюминия по первой ступени, степень гидролиза и pH для 0,001 М раствора AlCl_3 .

Решение:

1) $\text{AlCl}_3 = \text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^-$



$$2) K_1h = \frac{K_w}{K_{\text{AlOH}^{2+}}}; K_1h = \frac{10^{-14}}{9,55 \cdot 10^{-6}} = 1,05 \cdot 10^{-9};$$

$$3) [\text{H}^+] = \sqrt{K_w \cdot C_{\text{СОЛИ}} / K_{\text{АОН}}}$$

$$[H^+] = \sqrt{10^{-4} \cdot 0,001 / 9,55 \cdot 10^{-6}} = 1,02 \cdot 10^{-6} \text{ моль / дм}^3$$

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 1,02 \cdot 10^{-6} = 5,87;$$

$$4) \quad h = \sqrt{K_h / C_{\text{соли}}}; h = \sqrt{\frac{1,05 \cdot 10^{-9}}{0,001}} = \sqrt{\frac{1,05 \cdot 10^{-9}}{10^{-3}}} = \sqrt{1,05 \cdot 10^{-6}} = 1,02 \cdot 10^{-3}$$

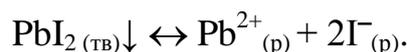
$$\text{или } 1,02 \cdot 10^{-3} \cdot 100\% = 0,1\% .$$

Пример 4. Произведение растворимости йодида свинца (II) при 20 °С равно $8 \cdot 10^{-9}$. Вычислите растворимость соли (в моль/дм³) при указанной температуре.

Решение: уравнение электролитической диссоциации растворенной соли (сильного электролита):



Уравнение гетерогенного равновесия в растворе:



Обозначим искомую растворимость PbI_2 через s (моль/дм³): $s = C_M(PbI_2)$.

Концентрация растворившейся соли PbI_2 в насыщенном растворе составляет s ; за счет диссоциации данного сильного электролита в соответствии со стехиометрическими соотношениями в растворе содержится s моль/дм³ ионов Pb^{2+} и $2s$ моль/дм³ ионов I^- , т.е. $[Pb^{2+}] = s$; $[I^-] = 2s$.

Согласно правилу произведения растворимости и с учетом приведенных соотношений:

$$PP_{PbI_2} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = S(2S)^2 = 4S^3,$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{PP_{PbI_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Ответ: } S = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей (по I ступени), укажите реакцию среды (pH) их водных растворов:

а) ортофосфата натрия Na_3PO_4 ; хлорида цинка $ZnCl_2$.

- б) сульфита калия K_2SO_3 ; нитрата никеля (II) $Ni(NO_3)_2$.
- в) сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$; сульфида натрия Na_2S .
- г) хлорида железа (III) $FeCl_3$; нитрита натрия $NaNO_2$.
- д) карбоната лития Li_2CO_3 ; хлорида аммония NH_4Cl .

Задание 2. Определить рН, константу и степень гидролиза в растворах солей с известной молярной концентрацией. Для солей, гидролизующихся ступенчато, все расчёты выполнить для первой ступени.

- а) 0,02 М хлорид аммония;
- б) 0,01 М сульфит калия;
- в) 0,8 М сульфат меди (II);
- г) 0,05 М нитрат аммония;
- д) 0,002 М сульфид натрия.

Задание 3. Вычислите ПР следующих солей, если известна их растворимость в 100 см^3 воды: $MnCO_3 - 0,0065\text{ г}$, $As_2S_3 - 0,0005\text{ г}$.

Задание 4. Определите, выпадет ли (да, нет) осадок после сливания равных объёмов 0,0045 М растворов указанных реагентов при $25\text{ }^\circ\text{C}$: а) $Mn(NO_3)_2$ и Na_2S ;

- б) $AgNO_3$ и KBr ;
- в) KOH и $FeCl_2$;
- г) $ZnCl_2$ и Na_2S ;
- д) $MgSO_4$ и $NaOH$.

Лабораторная работа «Гидролиз солей»

Цель работы: ознакомиться с особенностями протекания реакций ионного обмена, изучить важнейшие случаи гидролиза солей.

Опыт 1. Реакция среды в растворах различных солей.

Выполнение опыта. В семь пробирок до $1/3$ их объёма налейте: в первую – дистиллированную воду, во вторую – раствор соляной кислоты, в третью – раствор гидроксида натрия, в четвертую – раствор ацетата натрия, в пятую – раствор нитрата алюминия, в шестую – раствор хлорида калия, в седьмую – раствор карбоната аммония. В каждую пробирку добавьте по 2–3 капли лакмуса. Первые три пробирки используйте в качестве контрольных.

По изменению окраски лакмуса сделайте вывод о реакции среды в растворе.

Запись данных опыта. Полученные результаты свести в таблицу:

№ пробирки	Формула соли	Окраска лакмуса	Реакция среды	pH раствора (pH < 7, pH = 7, pH > 7)
1	H ₂ O	фиолетовый	нейтральная	
2	HCl	красный	кислая	
3	NaOH	синий	щелочная	
4	CH ₃ COONa			
5	Al(NO ₃) ₃			
6	KCl			
7	(NH ₄) ₂ CO ₃			

Какие из исследуемых солей подверглись гидролизу? Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций их гидролиза. Сделайте общие выводы о реакции среды в растворах солей, образованных:

- а) сильным основанием и слабой кислотой;
- б) слабым основанием и сильной кислотой;
- в) слабым основанием и слабой кислотой;
- г) сильным основанием и сильной кислотой.

Опыт 2. Совместный гидролиз двух солей.

Выполнение опыта. В пробирку налейте 2–3 см³ раствора нитрата алюминия. Добавьте такое же количество раствора карбоната натрия. Что наблюдается?

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции совместного гидролиза двух солей, приведшее к образованию гидроксида алюминия, в ионной и молекулярной форме. Почему не образовалось карбоната алюминия?

Опыт 3. Факторы, влияющие на степень гидролиза.

1. Влияние температуры на степень гидролиза соли

Выполнение опыта. Налейте в пробирку 1/2 её объёма дистиллированной воды и внесите 1–2 микрошпателя ацетата натрия. Туда же добавьте 2–3 капли фенолфталеина и нагрейте раствор до кипения. Наблюдайте, как меняется окраска фенолфталеина в растворе.

Запись данных опыта. Напишите молекулярное и ионное уравнения гидролиза этой соли. На основании изменения окраски фенолфталеина сделайте вывод, как изменилась концентрация ионов OH⁻ в растворе? В каком направлении смещается равновесие гидролиза? Сделайте вывод о влиянии температуры на степень гидролиза соли.

2. Влияние силы кислоты, образующей соль, на степень ее гидролиза

Выполнение опыта. В две пробирки до 1/2 их объема налейте дистиллированной воды. В одну внесите 1–2 микрошпателя кристаллов сульфата натрия, а в другую – столько же кристаллов карбоната натрия.

В каждую пробирку добавьте по 2–3 капли фенолфталеина. Отметьте в растворе какой соли окраска фенолфталеина более интенсивна?

Запись данных опыта. Напишите молекулярные и ионные уравнения гидролиза каждой соли (по первой ступени). В растворе какой соли концентрация ионов OH^- более высокая? Степень гидролиза какой соли больше? Почему? Сделайте вывод о влиянии силы кислоты, образующей соль, на степень ее гидролиза.

ТЕМА 8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Основные понятия

1. **ОВР** – реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов.

2. **Степень окисления** – условный заряд атома в молекуле, вычисленный из предположения, что молекула состоит из ионов. Иными словами: степень окисления – это условный заряд, который приобрел бы атом элемента, если предположить, что он принял или отдал то или иное число электронов. Изменение степени окисления происходит вследствие перехода электронов от одних атомов или ионов к другим. Степень окисления может иметь положительное, отрицательное и нулевое значение: H_2^0 , $\text{H}_2^+\text{O}^{-2}$, $\text{H}_2^+\text{S}^{+6}\text{O}_4^{-2}$.

Есть элементы, имеющие постоянную степень окисления:

- 1) +1 – металлы I А группы (щелочные);
- 2) +2 – металлы II А группы (щелочно-земельные);
- 3) +3 – элементы III А группы;
- 4) +1 – водород (в гидридах металлов –1: Na^+H^-);
- 5) –1 – фтор;

6) –2 – кислород в соединениях (в пероксидах –1: H_2^+O_2^- ; в оксиде фтора степень окисления кислорода +2: $\text{F}_2^-\text{O}^{+2}$).

Простые вещества имеют степень окисления, равную нулю: Fe^0 , O_2^0 , S^0 .

Алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле сложного вещества также равно нулю, что и используют при вычислении неизвестной степени окисления элемента:

$$\begin{array}{l} \text{H}_3^+ \text{P}^x \text{O}_4^{-2} \quad 3(+1) + x + 4(-2) = 0; \quad x = +5 \\ \text{H}_3^+ \text{P}^y \text{O}_3^{-2} \quad 3(+1) + y + 3(-2) = 0; \quad y = +3 \end{array}$$

Различают высшую, низшую и промежуточные степени окисления.

Высшая степень окисления – это ее наибольшее положительное значение. Высшая степень окисления, как правило, равна номеру группы (N) периодической системы, в которой элемент находится. Например, для элементов III периода она равна: Na^+ , Mg^{+2} , Al^{+3} , Si^{+4} , P^{+5} , S^{+6} , Cl^{+7} . Исключение составляют фтор, кислород, гелий, неон, аргон, а также элементы подгруппы кобальта и никеля: их высшая степень окисления выражается числом, значение которого ниже, чем номер группы, к которой они относятся. У элементов подгруппы меди, наоборот, высшая степень окисления больше единицы, хотя они и относятся к I группе.

Низшая степень окисления для неметаллов определяется количеством электронов, не достающих до устойчивого состояния атома $ns^2 np^6$ и равна $(N-8)$, где N – номер группы периодической системы, в которой элемент находится. Например, для неметаллов III периода она равна: Si^{-4} , P^{-3} , S^{-2} , Cl^- .

Низшая степень окисления для металлов равна 0, которую они проявляют в простых веществах.

Все остальные встречающиеся степени окисления элемента называют промежуточными. Например, для серы степень окисления, равная +4, является промежуточной.

3. В окислительно-восстановительных реакциях различают:

– **окисление** – процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом;

– **восстановление** – процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом.

4. В ОВР участвуют два типа веществ: **окислители и восстановители**.

Окислители – вещества, присоединяющие электроны:

– простые вещества, образованные атомами элементов – неметаллов: F_2 , O_3 , O_2 , Cl_2 , Br_2 и др.;

– ионы металлов: Fe^{+3} , Cu^{+2} , Pb^{+4} ;

– ионы, содержащие атомы элементов в высоких степенях окисления MnO_4^- (Mn^{+7}), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Cr^{+6}), NO_3^- (N^{+5});

– кислоты (за счёт ионов H^+) и другие вещества.

Восстановители – вещества, отдающие электроны:

– атомы металлов: Na, Ca, Al, Fe...;

– отрицательно заряженные ионы неметаллов: S^{-2} , Cl^- , Br^- и др.;

– многие сравнительно малозарядные ионы металлов: Fe^{+2} , Sn^{+2} , Mn^{+2} ...;

– ионы и молекулы, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления: S^{+4}O_2 , $(\text{S}^{+4}\text{O}_3)^{2-}$, $\text{H}_3\text{P}^{+3}\text{O}_3$ и др.;

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса базируется на правиле: *число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем.* Здесь подсчет числа присоединяемых и теряемых электронов производится на основании значений степеней окисления элементов до и после реакции.

Алгоритм подбора коэффициентов в уравнениях ОВР методом электронного баланса:

1. Записать молекулярную схему реакции.
2. Определить с.о. элементов.
3. Отметить символы элементов, изменивших с.о. в ходе реакции.
4. На основании сравнения с.о. элементов, определить окислитель и продукт восстановления, восстановитель и продукт окисления.
5. Составить электронные уравнения процессов восстановления, окисления, соблюдая при этом баланс по элементам и зарядам.
6. Найти наименьшее общее кратное (НОК) для числа принятых и отданных электронов.
7. Найти основные коэффициенты при каждом электронном уравнении. Для этого полученное в пункте 6 число НОК разделить на число электронов, фигурирующих в данном электронном уравнении.
8. Умножить электронные уравнения на основные коэффициенты, полученные в п.7, и просуммировать их между собой (т. е. получить суммарное электронное уравнение). В суммарном уравнении электроны отсутствуют, т. к. сокращаются.
9. Подставить коэффициенты из суммарного электронного уравнения в молекулярное уравнение. Остальные коэффициенты подбираем в последовательности: **соль, кислота или основание, вода.**
10. Осуществить проверку числа атомов кислорода в правой и левой частях уравнения.

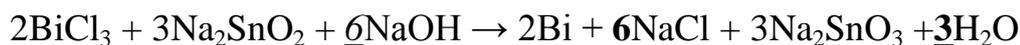
Молекулярная схема реакции:



Электронные уравнения:

осн. коэф-циенты	ОК		
2	6	$\text{Bi}^{+3} + 3\text{e} = \text{Bi}$	процесс восстановления
3		$\text{Sn}^{+2} - 2\text{e} = \text{Sn}^{+4}$	процесс окисления
$2 \text{Bi}^{+3} + 3\text{Sn}^{+2} = 2 \text{Bi} + 3\text{Sn}^{+4}$			Суммарная схема электронного баланса

Молекулярное уравнение реакции:



Проверка: O: 12 = 12.

Характер среды (кислотный, нейтральный, щелочной) влияет на ОВР. В разных средах при взаимодействии одних и тех же веществ могут получаться различные продукты.

Обычно для создания в растворе кислой среды используют серную кислоту. Азотную и соляную (хлороводородную) кислоты применяют редко: первая сама является окислителем, вторая способна окисляться. Для создания щелочной среды применяют растворы гидроксида калия или натрия.

Рассмотрим влияние среды на примере реакций, где окислителем является перманганат – ион MnO_4^- :



Перманганат–ион окислительные свойства в большей степени проявляет в кислой среде (большее понижение степени окисления).

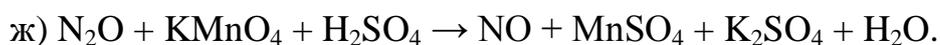
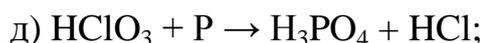
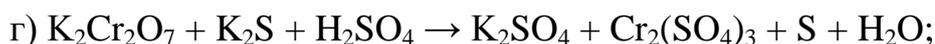
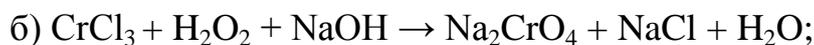
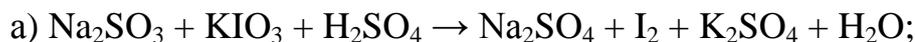
Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Укажите степени окисления элементов в приведенных веществах. Определите, какие из них в окислительно-восстановительных реакциях являются только окислителями или только восстановителями, а какие проявляют окислительно-восстановительную двойственность:

- MnO_2 , KMnO_4 , P_2O_5 , Na_2S ;
- K_2SO_3 , HNO_3 , H_2S , NO_2 ;
- Cr , Na_2CrO_4 , KCrO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;

г) NH_3 , KClO_2 , N_2 , KNO_3 , K_2MnO_4

Задание 2. Реакции выражаются схемами:



Расставьте коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях. Укажите окислитель и восстановитель. Какое вещество окисляется, какое восстанавливается?

Лабораторная работа *«Окислительно-восстановительные процессы»*

Цель работы: изучить особенности протекания окислительно-восстановительных реакций, научиться уравнивать ОВР методом электронного баланса.

Опыт 1. *Окислительные свойства KMnO_4 .*

Выполнение опыта. В три пробирки налейте по 1–2 см³ раствора перманганата калия. В первую пробирку добавьте 1–2 см³ 2н раствора серной кислоты, во вторую – столько же 2н раствора гидроксида натрия, в третью – такое же количество воды.

Во все три пробирки внесите по два микрошпателя кристаллического сульфита натрия (Na_2SO_3) и перемешайте растворы до полного растворения кристаллов. Отметьте изменение окраски во всех трех случаях.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций восстановления KMnO_4 в кислой, щелочной и нейтральной средах. До какой степени окисления восстанавливается KMnO_4 в растворах с $\text{pH} < 7$, $\text{pH} = 7$, $\text{pH} > 7$? (соединения марганца в различных степенях имеют различные окраски: ион MnO_4^- – имеет фиолетовую окраску, ион MnO_4^{2-} – зеленую, ион Mn^{2+} – в слабо концентрированных растворах практически

бесцветен, MnO_2 и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ являются труднорастворимыми веществами бурого цвета). Сделайте вывод, чем является KMnO_4 в ОВР и почему?

Опыт 2. Восстановительные свойства йодида калия.

Выполнение опыта. В пробирку налейте 2 см^3 раствора KI , прилейте $1-2 \text{ см}^3$ 2н раствора H_2SO_4 и добавьте $1-2 \text{ см}^3$ раствора KMnO_4 . Отметьте исчезновение окраски раствора KMnO_4 .

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции. Сделайте вывод, чем является KI в ОВР и почему?

Опыт 3. Окислительные свойства $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Выполнение опыта. К 2 см^3 раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прилейте $1-2 \text{ см}^3$ 2н раствора H_2SO_4 и прибавьте немного кристаллического сульфита натрия (Na_2SO_3). Как изменилась окраска раствора?

Запись данных опыта. Напишите соответствующее окислительно-восстановительное уравнение реакции. Укажите, что является в ОВР восстановителем и окислителем и почему?

Опыт 4. Окислительно-восстановительные свойства солей азотистой кислоты.

Выполнение опыта:

а) к $1-2 \text{ см}^3$ раствора KI прилейте $1-2 \text{ см}^3$ 2н раствора H_2SO_4 , добавьте несколько капель раствора KNO_2 . Отметьте изменения;

б) к $1-2 \text{ см}^3$ раствора KMnO_4 прилейте $1-2 \text{ см}^3$ 2н раствора серной кислоты и $1-2 \text{ см}^3$ раствора KNO_2 . Отметьте происходящие изменения.

Запись данных опыта. Напишите соответствующие окислительно-восстановительные уравнения реакций. Укажите, что является восстановителем и окислителем. Сделайте вывод, почему KNO_2 обладает окислительно-восстановительной двойственностью?

ТЕМА 9. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах в растворах (расплавах) электролитов при пропускании через них электрического тока.

Сущность любого электролиза состоит в осуществлении за счёт электрического тока реакций:

- восстановления на катоде;
- окисления на аноде.

В процессе электролиза ток идёт от анода к катоду.

Электрод, соединённый с отрицательным полюсом внешнего источника тока, называется **катодом**.

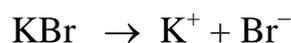
Электрод, соединённый с положительным полюсом внешнего источника тока, называется **анодом**.

Аппараты, в которых проводят электролиз, называются электролизерами.

С помощью процессов электролиза получают многие химические продукты, в частности, щелочные и щелочноземельные металлы, чистые металлы (так называемое рафинирование металлов), галогены, щёлочи и другие химические вещества.

Электролиз расплавов

В случае расплавов в процессе электролиза не участвуют молекулы воды. Рассмотрим как пример *электролиз расплава бромида калия KBr*:



электролиз



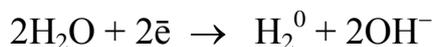
Электролиз растворов

В случае электролиза водных растворов солей в процесс «вмешиваются» молекулы воды, которые наряду с катионами и анионами солей могут как окисляться на аноде, так и восстанавливаться на катоде.

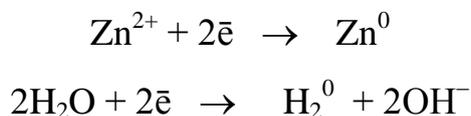
Катодные процессы

При рассмотрении этих процессов следует пользоваться таблицей стандартных электродных потенциалов металлов (рядом напряжения) (приложение И) и учитывать следующее:

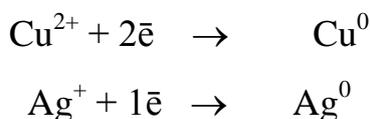
1) металлы, имеющие низкие значения стандартных электродных потенциалов (**от Li до Al** включительно), никогда не восстанавливаются на катоде, а вместо них восстанавливаются молекулы воды согласно уравнению:



2) металлы, имеющие значения стандартных электродных потенциалов в интервале $\varphi_{\text{Al}}^0 < \varphi_{\text{Me}}^0 < \varphi_{\text{H}_2}^0$ (т. е. стоящие в ряду напряжений **между алюминием и водородом**), восстанавливаются на катоде вместе с молекулами воды. При этом образуется и водород и металл:

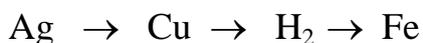


3) металлы, имеющие положительное значение стандартных электродных потенциалов (т.е. стоящие в ряду напряжений **правее (ниже) водорода**), при электролизе практически полностью восстанавливаются на катоде:



4) если в растворе имеется несколько видов катионов металлов, например, Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , то их восстановление на катоде идёт поэтапно в направлении от большого значения φ^0 к меньшему значению φ^0 :

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,799 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,337 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,440 \text{ В}$$

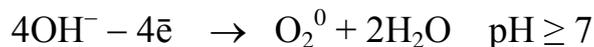


Анодные процессы

При рассмотрении анодных процессов необходимо учитывать, что различают 2 вида электролиза: с растворимыми (активными) анодами и с нерастворимыми (инертными) анодами. В качестве последних применяют графит, свинец, платину, платинированные титановые сплавы, палладий.

При окислении анионов в случае инертных анодов на аноде могут образовываться:

1) O_2 (кислород) – если в растворе содержатся анионы F^- , OH^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} и другие анионы кислородсодержащих кислот. При этом в щелочной среде процесс протекает по уравнению:



В нейтральной и кислой среде – по уравнению:



2) Cl_2 , Br_2 , I_2 , S – если в растворе содержатся анионы Cl^- , Br^- , I^- или S^{2-} . При этом процесс протекает по уравнению:



В случае, если при электролизе применяются *активные аноды* (*медные, цинковые, никелевые, серебряные* и т.д.), протекает процесс окисления (растворения) самого анода по уравнению:



Закон Фарадея. Теоретическое соотношение между количеством прошедшего электричества и количеством вещества, окисленного или восстановленного на электроде, определяется законом Фарадея, согласно которому *масса электролита, подвергаясь химическому превращению, а также масса веществ, выделившихся на электродах, прямо пропорциональны количеству прошедшего через электролит электричества и молярным массам эквивалентов веществ:*

$$m = m_{\text{э}} \cdot I \cdot t / F$$

где m – масса электролита, подвергаясь химическому превращению, или масса веществ – продуктов электролиза, выделившихся на электродах, г; $m_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль; I – сила тока, А; t – продолжительность электролиза, с; F – число Фарадея – 96500 Кл/моль.

Для газообразных веществ:

$$V = V_{\text{э}} \cdot I \cdot t / F,$$

где V – объем выделившегося газа, dm^3 ; $V_{\text{э}}$ – эквивалентный объем выделившегося газа, dm^3 /моль.

Важным понятием в электролитических процессах является понятие **выхода по току (ВТ)**. Выходом по току называется выраженное в процентах отношения массы фактически полученного продукта электролиза к массе теоретической, рассчитанной исходя из закона Фарадея.

$$m_{\text{Zn}} = \frac{m \cdot VT}{100\%} = \frac{32,7 \cdot 50\%}{100\%} = 16,35 \text{ г}$$

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. В какой последовательности будут восстанавливаться катионы при электролизе водного раствора, содержащего ионы Cr^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , если молярная концентрация соответствующих им солей одинакова, а напряжение на катоде достаточно для восстановления каждого из них?

Задание 2. В каких случаях при электролизе водных растворов солей:

- а) на катоде выделяется водород;
- б) на аноде выделяется кислород;
- в) состав электролита не изменяется?

Задание 3. Напишите уравнения реакций катодного и анодного процессов, протекающих на графитовых электродах при электролизе водного раствора нитрата свинца(II);

Задание 4. Через водный раствор хлорида меди (II) пропускают постоянный ток силой 3 А в течение 6 ч. Определите массу меди, осажденную на катоде, и объем хлора, выделенного на аноде (н.у.), если выход по току равен 75 %.

Задание 5. Электролиз раствора сульфата цинка проводили с нерастворимым анодом в течение 6,7 ч, в результате чего выделилось 5,6 дм³ кислорода, измеренного при н.у. Вычислить силу тока и количество осажденного цинка.

Задание 6. При пропускании тока силой 2 А в течение 1 ч 14 мин 24 с через водный раствор хлорида металла (II) на одном из графитовых электродов выделилось 2,94 г металла. Чему равна атомная масса металла, если выход по току 100 %, и что это за металл? Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

Лабораторная работа «Электролиз»

Цель работы: изучить процессы электролиза в растворах солей.

Опыт 1. Электролиз водного раствора сульфата натрия.

Выполнение опыта. Заполните электролизер 1М раствором сульфата натрия. В оба колена добавьте по 3–4 капли метилоранжа и опустите графитовые электроды, соединенные с электросетью через трансформатор и выпрямитель. Включите ток и наблюдайте за процессом электролиза. Как изменяется окраска метилоранжа в обоих коленах электролизера?

Запись результатов опыта. Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе сульфата натрия. Какие вещества выделяются на катоде и аноде? Объясните изменение окраски в прикатодном и прианодном пространствах.

Опыт 2. Электролиз водного раствора медного купороса.

Выполнение опыта. Заполните электролизер 30%-м раствором медного купороса и опустите графитовые электроды, соединенные с электросетью через трансформатор и выпрямитель. Включите ток и наблюдайте за процессом электролиза. Отметьте на катоде красный налет меди.

Запись результатов опыта. Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе сульфата меди. Какой газ выделяется на аноде?

Опыт 3. Электролиз водного раствора йодида калия

Выполнение опыта. Заполните электролизер 1М раствором йодида калия. В оба колена добавьте по 3–4 капли фенолфталеина и опустите графитовые электроды. Включите постоянный ток и наблюдайте за процессом электролиза. Отметьте изменение цвета у катода и анода.

Запись результатов опыта. Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе йодида калия. Какие вещества выделяются на катоде и аноде? Объясните, почему окрасились растворы в катодном и анодном пространствах?

Опыт 4. Электролиз водного раствора $CuSO_4$ с растворимым анодом.

Выполнение опыта. Заполните электролизер 30%-м раствором медного купороса и опустите графитовые электроды, пропускайте постоянный электрический ток. Через 5 минут прекратите электролиз и отметьте на катоде красный налет меди. Отключив электролизер от источника тока, поменяйте полюса электродов, вследствие чего электрод, покрывшийся вначале медью, окажется анодом. Опять пропускайте постоянный электрический ток. Что происходит с медью на аноде?

Запись результатов опыта. Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе сульфата меди с медным анодом. Какое вещество выделяется на катоде?

ТЕМА 10. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Устройства, которые применяют для непосредственного преобразования энергии химической реакции в электрическую энергию называются гальваническими элементами (ГЭ) или химическими источниками электрической энергии (ХИЭЭ).

К ним относятся гальванические элементы и аккумуляторы.

Простейший гальванический элемент состоит из двух электродов, погружённых в растворы электролитов, содержащих одноимённые ионы. В системе металл-электролит на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой, блокирующий поверхность металла. Образовавшаяся пограничная разность потенциалов получила название электродного потенциала металла.

Стандартным электродным потенциалом металла ($\varphi_{Me^{n+}/Me}^0$) называется такой потенциал, который возникает на металлической пластинке, находящейся в контакте с одноимёнными ионами в растворе с концентрацией их 1 моль/дм³.

Он зависит от температуры и рассчитывается относительно потенциала стандартного водородного электрода, потенциал которого принят равным нулю при всех температурах.

Величина стандартного электродного потенциала металла зависит не только от природы металла, но и от величины заряда его ионов в растворе.

$$\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44 \text{ В} \quad \varphi_{Fe^{3+}/Fe}^0 = -0,036 \text{ В}$$

В зависимости от величин стандартных электродных потенциалов при 25 °С (298 К) все металлы расположены в ряд напряжений или ряд активности металлов (см. приложение И).

Если концентрация соли металла отличается от величины 1 моль/дм³, то значение электродного потенциала металла рассчитывается на основании **уравнения Нернста**:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{Me^{n+}}$$

где n – заряд иона металла; $C_{Me^{n+}}$ – концентрация ионов металла (моль/дм³).

Схема гальванического элемента

Рассмотрим один из наиболее простых ГЭ – медно-цинковый, или элемент Даниэля – Якоби (рис. 10.1).

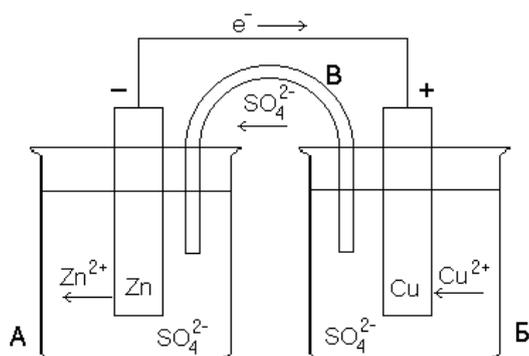


Рисунок 10.1 – Конструкция медно-цинкового гальванического элемента (элемент Даниэля – Якоби)

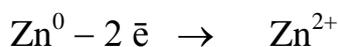
В нём проводником соединяются пластинки из цинка и меди, при этом каждый из металлов опущен в раствор соответствующей соли: сульфата цинка (сосуд А) и сульфата меди (II) (сосуд Б). Полуэлементы соединены электролитическим ключом В, представляющим собой U-образную трубку, заполненную каким-либо электролитом, чаще – насыщенным раствором хлорида калия. Если соединить обе пластинки проводом, то по нему в указанном стрелкой направлении начнут перемещаться электроны (потечет электрический ток). Трубка В обеспечивает замкнутость цепи, по ней перемещаются ионы SO_4^{2-} .

Схематически гальванический элемент можно представить так:



$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В} \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$$

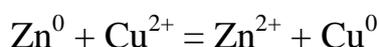
Цинк как более активный металл (т. е. металл, имеющий меньшее значение стандартного электродного потенциала) является анодом. На аноде идёт процесс окисления:



Медь как менее активный металл (т. е. металл, имеющий большее значение стандартного электродного потенциала) является катодом. На катоде идёт процесс восстановления:



Суммарно процесс можно выразить так:



В случае разомкнутой цепи процесс быстро достигает равновесного состояния и приостанавливается.

В случае замыкания цепи избыточные электроны с цинкового электрода «потекут» на медный электрод и в цепи возникнет электрический ток, который можно измерить с помощью гальванометра.

Каждый гальванический элемент характеризуется значением ЭДС (электродвижущей силы). Она рассчитывается как *разность электродных потенциалов катода и анода в разомкнутом элементе* (и всегда положительна):

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} > 0 \quad \text{или} \quad E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} > 0$$

Примеры

Пример 1. Вычислить электродный потенциал цинкового электрода, погружённого в раствор соли $ZnSO_4$ с концентрацией $0,0001$ моль/дм³.

Решение:

1) По таблице приложения И находим, что $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$ В

2) Учитывая, что $C_{ZnSO_4} = C_{Zn^{2+}} = 10^{-4}$ моль/дм³, рассчитаем электродный потенциал цинкового электрода по уравнению Нернста.

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \cdot 10^{-4} = -0,76 - 0,118 = -0,878 \text{ В}$$

Пример 2. Составить схемы гальванических элементов, в которых никель был бы: а) анодом; б) катодом.

Решение:

а) Никель – анод

По таблице приложения И находим $\varphi_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,250$ В, подбираем ему катод, т. е. металл, имеющий большее значение стандартного электродного потенциала. Очевидно, что это любой металл, стоящий в ряду напряжения правее никеля: водород, свинец, сурьма, медь и т. д.

-Схема элемента $(-) Ni | Ni^{2+} || Pb^{2+} | Pb (+)$

б) Никель – катод

Рассуждая аналогично, подбираем для никеля анод, т.е. металл, имеющий меньшее значение электродного потенциала. Это может быть любой металл, стоящий в ряду напряжений левее никеля: водород, кадмий, железо, цинк и т.д.

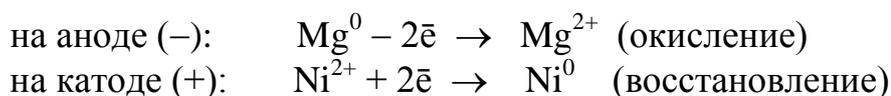
Схема элемента $(-) Fe | Fe^{2+} || Ni^{2+} | Ni (+)$

Пример 3. Составить схему гальванического элемента, образованного магниевым электродом, погружённым в раствор соли магния с концентрацией $C_{\text{Mg}^{2+}} = 0,01$ моль/дм³ и никелевым электродом, погружённым в раствор соли никеля с концентрацией $C_{\text{Ni}^{2+}} = 0,005$ моль/дм³ и рассчитать его ЭДС.

$$1) \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,363 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,250 \text{ В}$$



3) Электродные процессы, происходящие в ГЭ:



4) По уравнению Нернста вычисляем электродные потенциалы магниевое и никелевое электродов:

$$\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,363 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 10^{-2} = -2,422 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,250 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg(5 \cdot 10^{-3}) = -0,318 \text{ В}$$

5) Рассчитываем ЭДС гальванического элемента:

$$E = \varphi_{\text{Ni}} - \varphi_{\text{Mg}};$$

$$E = -0,318 - (-2,422) = 2,104 \text{ В}$$

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Марганцевый электрод в растворе соли Mn^{2+} имеет потенциал $\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,356$ В. Рассчитать концентрацию ионов Mn^{2+} в растворе.

Задание 2. Составьте схемы 2-х гальванических элементов, в одном из которых кадмий является анодом, а в другом – катодом. Напишите соответствующие уравнения электродных процессов.

Задание 3. При какой концентрации ионов Fe^{2+} (моль/дм³) потенциал железного электрода будет на 0,236 В меньше его стандартного значения? Расчёт произведите на основании уравнения Нернста.

Задание 4. Железная и серебряная пластины соединены внешним проводником и погружены в раствор серной кислоты. Составьте схему

данного гальванического элемента и напишите уравнения процессов, происходящих на катоде и на аноде.

Задание 5. Какой гальванический элемент называется концентрационным? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите э.д.с. гальванического элемента, в котором серебряные электроды опущены в 0,01 н и 0,1 н растворы нитрата серебра.

Лабораторная работа «Гальванический элемент»

Цель работы: научиться составлять гальванический элемент, изучить процессы, протекающие при его работе.

Опыт 1. Приготовление гальванического элемента.

Выполнение опыта. В один стакан, доверху заполненный 1М раствором сульфата меди, опустите медную пластинку, а во второй, заполненный 1М раствором сульфата цинка, – цинковую пластинку. Оба раствора соедините между собой с помощью электролитного мостика. С помощью проводников присоедините пластинки к вольтметру. Наблюдайте отклонение стрелки вольтметра.

Запись данных опыта. Рассчитайте значения электродного потенциала по преобразованному уравнению Нернста для каждого из электродов, определите анод и катод. Какие окислительно-восстановительные процессы протекают на электродах, напишите схемы? Напишите ионное и молекулярное уравнения реакции, протекающей при работе гальванического элемента. Составьте схему гальванического элемента, вычислите его ЭДС. В каком направлении перемещаются электроны во внешней цепи?

Опыт 2. Составление концентрационного гальванического элемента.

Выполнение опыта. В два стакана с 1 М и 0,01 М растворами сульфата меди опустите в каждый медную пластинку, соедините оба раствора между собой электролитным мостиком. С помощью проводников подсоедините медные пластинки к гальванометру. Отклоняется ли стрелка гальванометра?

Запись данных опыта. Вычислите электродный потенциал каждого электрода, определите анод и катод. Какие окислительно-восстановительные процессы протекают на электродах, запишите их? Напишите ионное и молекулярное уравнения реакции, протекающей

при работе гальванического элемента. Составьте схему гальванического элемента, вычислите его ЭДС. В каком направлении перемещаются электроны во внешней цепи?

Опыт 3. Значение гальванических пар при растворении металлов в кислоте.

Выполнение опыта. В пробирку с 2н серной кислотой опустите гранулу цинка. Что наблюдаете? Коснитесь медной проволокой кусочка цинка в пробирке. Как изменяется интенсивность выделения водорода, и на каком из металлов он выделяется? Что происходит при нарушении контакта между металлами?

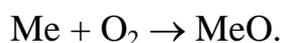
Запись данных опыта. Опишите наблюдаемые явления и объясните их. Составьте схему образовавшегося микрогальванического элемента и напишите процессы, протекающие при его работе. Укажите направление перехода электронов в паре «медь – цинк».

ТЕМА 11. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозия металлов – это процесс их самопроизвольного разрушения при взаимодействии с окружающей средой.

По механизму протекания коррозионного процесса различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия характерна для сред, не проводящих электрический ток. В процессе химической коррозии происходит прямое гетерогенное взаимодействие металлов с окислителем окружающей среды, в результате которого между ними совершается обмен электронами, т. е. протекает обычная ОВР. Примером может служить окисление металлов кислородом воздуха при высоких температурах:



Электрохимическая коррозия возникает при контакте металлов с электролитами (во влажном воздухе, в почве, в растворах электролитов и т. п.) и является результатом протекания сопряжённых электродных процессов в образующихся короткозамкнутых гальванических элементах.

Коррозией металлов называется самопроизвольный процесс разрушения металлов под действием окружающей среды. Причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов в различных

средах. Все коррозионные процессы протекают самопроизвольно с уменьшением энергии Гиббса (ΔG^0).

По механизму протекания различают химическую и электрохимическую коррозию.

Под химической коррозией понимают окисление металла в среде неэлектролита. При этом процессы окисления и восстановления не разделены друг от друга в пространстве.

Электрохимическая коррозия – разрушение металла в среде электролита в результате реакций электрохимического характера. Эта коррозия обусловлена двумя отдельно протекающими процессами – анодным и катодным.

В практике часто имеют дело с контактом двух различных металлов. При наличии электролита самопроизвольно возникает коррозионный гальванический элемент.

При электрохимической коррозии различают атмосферную коррозию (в нейтральной среде как в присутствии кислорода, так и при его отсутствии) и коррозию в кислой среде (как в присутствии кислорода, так и при его отсутствии).

Рассмотрим, например, коррозию железа, контактирующего с медью, в различных условиях. Эти металлы имеют следующие значения φ^0 :

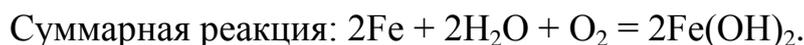
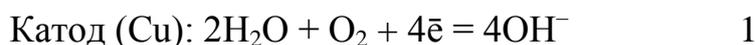
$$\varphi^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}; \quad \varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}.$$

1. Атмосферная коррозия (в нейтральной среде в присутствии кислорода).

Схема возникающего при этом коррозионного элемента:

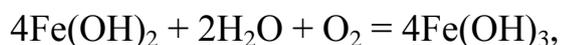


На аноде протекает процесс окисления, а на катоде – процесс восстановления (кислородная деполяризация):



Первичным продуктом коррозии является гидроксид железа (II).

При атмосферных условиях протекают вторичные процессы, связанные с его окислением до гидроксида железа (III):



который, теряя молекулу воды, превращается в ржавчину:

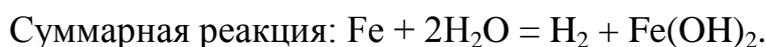
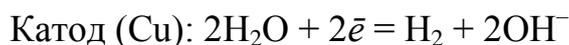
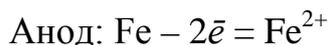


2. Коррозия в нейтральной среде в отсутствии кислорода.

Схема коррозионного гальванического элемента:



На аноде протекает процесс окисления, а на катоде – процесс восстановления (водородная деполяризация):



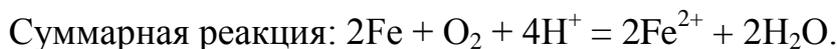
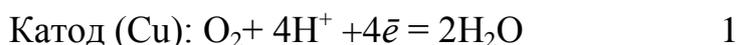
Продуктом коррозии, как и в первом случае, является гидроксид железа (II), который далее превращается в гидроксид железа (III) и далее в ржавчину.

3. Коррозия железа в растворе серной кислоты в присутствии кислорода.

Схема коррозионного гальванического элемента:



На аноде протекает процесс окисления, а на катоде – процесс восстановления (кислородная деполяризация):



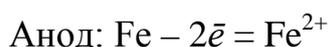
Продуктом коррозии является соль – сульфат железа (II) – FeSO_4 .

4. Коррозия железа в растворе хлороводородной кислоты в отсутствии кислорода.

Схема коррозионного гальванического элемента:



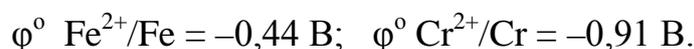
На аноде протекает процесс окисления, а на катоде – процесс восстановления (водородная деполяризация):



Примеры

Пример 1. Составьте схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при повреждении хромированного стального провода в нейтральной среде (H_2O). Напишите уравнения электродных процессов. Каков характер покрытия (анодное или катодное)?

Решение: При контакте двух металлов возникает коррозионный микрогальванический элемент. По приложению И находим значения стандартных электродных потенциалов железа и хрома:

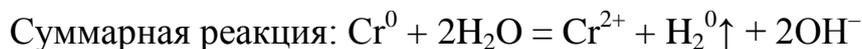
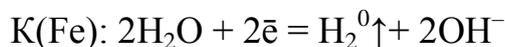
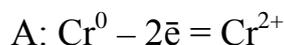


Так как $\varphi^\circ \text{Cr}^{2+}/\text{Cr} < \varphi^\circ \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$, то анодом коррозионного ГЭ будет хром, т. е. он будет подвергаться коррозии (окисляться).

Составляем схему коррозионного ГЭ в нейтральной среде (H_2O):



Атомы хрома, как атомы более активного металла, окисляются, отдавая свои электроны, и переходят в коррозионную среду в виде катионов Cr^{2+} , а на железе, играющем роль катода, происходит восстановление молекул воды (водородная деполяризация). Уравнения катодного и анодного процессов, а также суммарной реакции коррозии в ионно-молекулярной форме имеют следующий вид:



Характер покрытия – анодный, поскольку хром в микрогальваническом элементе выступает в качестве анода.

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Составьте схему коррозионного ГЭ, образованного при нарушении покрытия луженого железа в атмосферных условиях ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$). Напишите уравнения электродных процессов и суммарную

реакцию процесса коррозии. Каков характер покрытия (анодное или катодное)?

Задание 2. Составьте схему коррозионного ГЭ, возникающего при повреждении кадмированной железной детали в кислой среде с доступом кислорода ($H^+ + O_2$). Напишите уравнения электродных процессов. Каков характер покрытия (анодное или катодное)?

Задание 3. Составьте схему коррозионного ГЭ, возникающего при повреждении омедненного стального провода в кислой (H^+) среде. Напишите уравнения электродных процессов. Каков характер покрытия (анодное или катодное)?

Задание 4. Составьте схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте железной детали со свинцовой деталью в растворе серной кислоты. Напишите уравнения электродных процессов и суммарную реакцию процесса коррозии.

Задание 5. Составьте схему коррозионного ГЭ, образованного при нарушении покрытия оцинкованного железа в атмосферных условиях. Напишите уравнения электродных процессов и суммарную реакцию процесса коррозии.

Задание 6. Почему техническое железо (сталь) подвержено коррозии сильнее, чем чистое? Составьте схему ГЭ, имеющего место при коррозии технического железа в кислой среде. Напишите уравнения электродных процессов и суммарную реакцию процесса коррозии.

Лабораторная работа «Коррозия металлов»

Цель работы: изучить процессы химической и электрохимической коррозии и методы защиты от нее.

Опыт 1. Электрохимическая коррозия железа.

Выполнение опыта. *Качественная реакция на ионы Fe^{2+} :* в пробирку налейте 5 см^3 дистиллированной воды, прибавьте по 1 см^3 раствора сульфата железа (II) и гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$. Гексацианоферрат (III) калия является чувствительным реактивом на ионы Fe^{2+} , с которым дает синее окрашивание за счет образования осадка турбулевого сини $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$.

Электрохимическая коррозия в кислой среде



В две пробирки налейте по 5 см^3 дистиллированной воды и добавьте по 1 см^3 раствора серной кислоты и гексацианоферрата (III) калия.

Возьмите две железные скрепки – одну с цинком, а другую с оловом и опустите их в приготовленные растворы. Через несколько минут наблюдайте посинение раствора с парой металлов «железо – олово». Объясните появление ионов Fe^{2+} в растворе. Почему в растворе с парой «железо – цинк» синее окрашивание не появляется?

Электрохимическая коррозия в нейтральной среде – атмосферная коррозия

$\text{Zn} | \text{O}_2, \text{H}_2\text{O} | \text{Fe}$ и $\text{Fe} | \text{O}_2, \text{H}_2\text{O} | \text{Sn}$ (разберите теоретически)

Запись данных опыта. Напишите уравнение качественной реакции на ионы Fe^{2+} : в молекулярном и ионном виде. Опишите наблюдаемые явления и ответьте на поставленные вопросы. Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии в обоих случаях. Почему оцинкованное железо более устойчиво к коррозии, чем луженое? Напишите химические уравнения коррозии, назовите продукты коррозии в кислой среде и при атмосферной коррозии.

Опыт 2. *Активирующее действие ионов хлора на коррозию алюминия*

Выполнение опыта. В две пробирки налейте по 2–3 см³ 30%-ного раствора сульфата меди, добавьте по 2–3 капли раствора серной кислоты и опустите в каждую гранулу алюминия. Затем в первую пробирку прилейте 1 см³ раствора хлорида натрия. Отметьте различный результат в обоих случаях: в то время как в первой пробирке алюминий быстро покрывается налетом меди, то во второй пробирке он остается практически без изменения.

Запись данных опыта. Объясните наблюдаемые явления. Составьте уравнения анодного и катодного процессов, протекающих при коррозии алюминия.

Влияет ли присутствие ионов хлора на коррозию алюминия?

ТЕМА 12. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Строение комплексных соединений

В молекуле комплексного соединения центральное место занимает ион или атом металла (реже – неметалла) – **комплексообразователь**. Типичные комплексообразователи – d-элементы: Ag^+ , Au^+ , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Fe^0 , Ni^{+2} , Ni^0 , Co^{+3} , Co^0 , Pt^{+4} и другие.

Вокруг комплексообразователя располагаются **лиганды**. Химическая связь между комплексообразователями и лигандами относится к донорно-акцепторной. Важнейшими лигандами являются:

- 1) ионы OH^- , Cl^- , F^- , NO_2^- , CN^- , SCN^- , ЭДТА;
- 2) молекулы H_2O , NH_3 , CO , NO .

Число лигандов, связанных с комплексообразователем, называется координационным числом (КЧ). Это определение КЧ справедливо только для монодентантных лигандов, каждый из которых образует одну донорно-акцепторную связь с комплексообразователем.

Координационное число зависит от:

- 1) радиуса комплексообразователя;
- 2) радиуса лиганда;
- 3) заряда иона-комплексообразователя.

Чаще всего КЧ в 2 раза больше заряда иона-комплексообразователя.

Комплексообразователь и лиганды составляют внутреннюю сферу комплекса, которая при написании формулы соединения заключается в квадратные скобки: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$.

Заряд внутренней сферы (чаще всего в виде комплексного иона) равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов, например:



Координационные числа наиболее часто встречающихся ионов-комплексообразователей приведены в таблице 12.1.

Таблица 12.1– Координационные числа некоторых комплексообразователей

КЧ	2	4	6	8
Комплексообразователь	Ag^+ , Au^+ , Cu^+	Cu^{+2} , Hg^{+2} , Au^{+3} , Pb^{+2} , Pt^{+2} , Cd^{+2}	Fe^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Al^{+3} , Cr^{+3} , Zn^{+2} , Pt^{+4} , Pb^{+4} , Mn^{+2}	Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Mo^{+2}

В большинстве случаев в комплексном соединении имеется *внешняя сфера*, состоящая из положительно или отрицательно заряженных ионов. Заряд внешней сферы равен по абсолютной величине, но противоположен по знаку заряду внутренней сферы.

Таким образом, строение комплексного соединения можно представить следующей схемой:



2. Номенклатура комплексных соединений

В соответствии с правилами Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) следует:

назвать анион (в именительном падеже), а затем катион (в родительном падеже);

Название комплексного катиона составляют следующим образом:

А. Сначала указывают числа (используя греческие числительные) и названия анионных (отрицательно заряженных) лигандов с окончанием «о». Затем называют числа и названия нейтральных лигандов:

В. Последним называется комплексообразователь в родительном падеже с указанием степени его окисления (в скобках римскими цифрами после названия комплексообразователя).

Например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ – хлорид хлоротриамминплатины (II).

Если металл образует ион с одной степенью окисления, то она в название комплекса может не входить.

Например, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – дихлорид тетраамминцинка.

Название комплексного аниона образуется аналогичным образом, с добавлением суффикса «ат» к корню латинского названия комплексообразователя (например, феррат, никелат, хромат, кобальтат, купрат и т. д.). Например:

$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ – гексахлороплатинат (IV) калия;

$\text{Ba}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]_2$ – тетрароданоdiamминхромат (III) бария;

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия;

$\text{K}_2[\text{BeF}_4]$ – тетрафторобериллат калия.

Названия нейтральных комплексных частиц образуются так же, как и катионов, но комплексообразователь называют в именительном падеже, а степень его окисления не указывают, т. к. она определяется электронейтральностью комплекса. Например:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлородиамминплатина;

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонилникель.

Таблица 12.2 – Название некоторых лигандов

Лиганд	Название	Лиганд	Название
F^-	фторо	CO_3^{2-}	карбонато
Cl^-	хлоро	$C_2O_4^{2-}$	оксалато
Br^-	бром	SO_4^{2-}	сульфато
I^-	иодо	En или C_2H_5OH	этаноло
BO_2^-	метаборато	H_2O	аква
NO_2^-	нитро(нитрито)	CO	карбонил
OH^-	гидроксо	N_2H_4	гидрозино
CN^-	циано	Pu	пиридино
SCN^-	родано	NH_3	амин

Если внутренняя (координационная) сфера заряжена положительно, то комплексообразователь называют по-русски в родительном падеже (1). Если внутренняя сфера имеет нулевой заряд, то комплексообразователь также называют по-русски, но в именительном падеже (2). Если координационная сфера заряжена отрицательно, то комплексообразователь называют по-латыни, при этом латинское название *-um* отбрасывают и заменяют на окончание *-am*, характерное для анионов:

- 1) $[Cu(H_2O)_4]^{+2}SO_4$ – сульфат тетрааквамеди (II);
- 2) $[Ni(CO)_4]^0$ – тетракарбонилникель;
- 3) $K_2[Cu(CN)_4]^{2-}$ – тетрацианокупрат (II) калия.

3. Электролитическая диссоциация и устойчивость комплексных соединений

Диссоциация комплексных соединений в растворах. Внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения сильно различаются по устойчивости.

Частицы, находящиеся во внешней сфере, связаны с комплексным ионом преимущественно электростатическими силами (ионная связь) и легко отщепляются в водном растворе подобно ионам сильных электролитов.

Диссоциация (распад) комплексного соединения на ионы внешней сферы и комплексный ион (комплекс) называется *первичной*. Она протекает почти нацело, до конца, по типу диссоциации сильных электролитов.

Например, процесс первичной диссоциации при растворении тетрафторобериллата калия может быть записан по схеме:



Лиганды, находящиеся во внутренней сфере комплексного соединения, связаны с комплексообразователем прочными ковалентными связями, образованными по донорно-акцепторному механизму, и диссоциация комплексных ионов в растворе осуществляется, как правило, в незначительной степени по типу диссоциации слабых электролитов, т. е. обратимо до установления состояния равновесия. Обратимый распад внутренней сферы комплексного соединения носит название *вторичной диссоциации*. Например, ион тетрафторобериллат диссоциирует лишь частично, что выражается уравнением

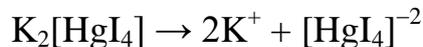


Диссоциация комплекса как обратимый процесс характеризуется константой равновесия, называемой *константой нестойкости комплекса* K_H . Для рассматриваемого примера

$$K_H = \frac{[Be^{2+}][F^-]^4}{[BeF_4]^{2-}}.$$

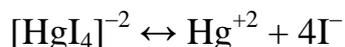
K_H – табличная (справочная) величина (приложение Ж).

Комплексные соединения диссоциируют на комплексный ион и ионы внешней сферы:



Такая диссоциация протекает практически полностью, поскольку ионы внешней сферы связаны с внутренней сферой молекулы ионной связью.

В свою очередь, комплексные ионы подвергаются диссоциации, но в значительно меньшей степени:



С помощью качественных химических реакций обычно обнаруживаются только ионы внешней сферы или комплексные ионы.

Количественной характеристикой прочности комплексного иона является *константа нестойкости* ($K_{нест.}$):

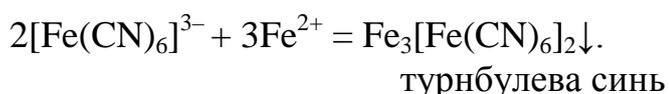
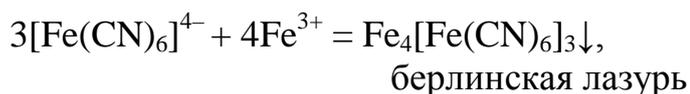
$$K_{нест.}[HgI_4]^{-2} = [Hg^{+2}] \cdot [I^-]^4 / [[HgI_4]^{-2}]$$

В связи с этим в растворах комплексных соединений возможны реакции:

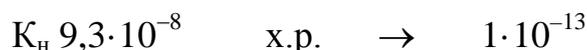
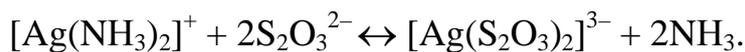
1) обмена ионов внешней сферы, при котором состав комплексного иона остается постоянным;

2) внутрисферного обмена.

Первый тип реакции реализуется в тех случаях, когда это приводит к образованию нерастворимых и малорастворимых соединений. Примером может быть взаимодействие $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$ соответственно с катионами Fe^{3+} и Fe^{2+} , которое дает осадок берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ и турнбулевой сини $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$:

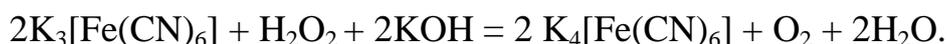


Реакции второго типа возможны в тех случаях, когда это приводит к образованию более устойчивого комплекса, т. е. с меньшим значением K_n , например:



При близких значениях K_n возможность такого процесса определяется избытком конкурирующего лиганда.

Для комплексных соединений возможны и окислительно-восстановительные реакции, проходящие без изменения атомного состава комплексного иона, но с изменением его заряда, например:



Примеры

Пример 1. Указать состав комплексных соединений, классифицировать и назвать следующие комплексы: $Na_2[TaI_7]$; $[Cr(H_2O)_4(OH)_2]$; $[V(H_2O)_6]Cl_3$:

Решение:

1) $Na_2[TaI_7]$ – гептаиодотанталат (V) натрия, анионный комплекс;

Ta^{+5} – комплексообразователь (координационное число 7);

I^- – лиганд;

$[TaI_7]^{2-}$ – внутренняя сфера;

Na^+ – внешняя сфера.

2) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ – дигидроксотетрааквахром (II), нейтральный комплекс;

Cr^{+2} – комплексообразователь (КЧ = 6);

H_2O , OH^- – лиганды;

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^0$ – внутренняя сфера.

3) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексаакваванадия (III), катионный комплекс;

V^{+3} – комплексообразователь (КЧ = 6);

H_2O – лиганд;

$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – внутренняя сфера;

Cl^- – внешняя сфера.

Пример 2. Составить формулы комплексных соединений.

Решение:

1) гексацианоферрат (II) калия – $\text{K}_4^+[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]^{4-}$;

2) сульфат тетраамминолова (II) – $[\text{Sn}^{+2}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{SO}_4^{2-}$;

3) дихлородипиридинцинк – $[\text{Zn}^{+2}(\text{Py})_2\text{Cl}_2]^0$.

Пример 3. Написать возможные уравнения реакций, используя величины $K_{\text{нест.}}$ комплексных ионов (приложение Ж).

Решение:

1) $\text{K}[\text{AuBr}_4] + \text{NH}_3 \rightarrow$ 2) $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3 + \text{SCN}^- \rightarrow$

1) $K_{\text{нест.}}([\text{AuBr}_4]^-) = 3,1 \cdot 10^{-32}$ (K₁)

$K_{\text{нест.}}([\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}) = 1,0 \cdot 10^{-30}$ (K₂)

Т. к. $K_1 < K_2$, то комплексный ион $[\text{AuBr}_4]^-$ более устойчив, чем $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ и реакция между $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ и NH_3 невозможна.

2) $K_{\text{нест.}}([\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^+) = 1,0 \cdot 10^{-30}$

$([\text{Au}(\text{SCN})_4]^-) = 1,0 \cdot 10^{-42}$

Исходя из значений $K_{\text{нест.}}$, комплексный ион $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ более устойчив и реакция, в результате которой лиганды NH_3 во внутренней сфере комплекса $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^+$ замещаются на лиганды SCN^- , возможна:



Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Напишите уравнения диссоциации солей $K_4[Fe(CN)_6]$ и $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ в водном растворе. В каком случае выпадает осадок гидроксида железа(II), если к каждой из них прилить раствор щелочи? Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

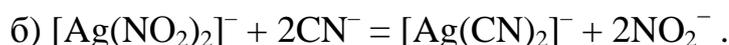
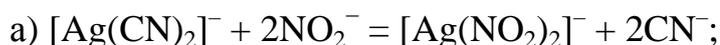
Задание 2. Определите заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$; $K_2[PtCl_6]$; $K[Ag(CN)_2]$. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

Задание 3. Напишите выражения для констант нестойкости следующих комплексных ионов: $[Ag(CN)_2]^-$; $[Ag(NH_3)_2]^+$; $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$. Используя величины констант нестойкости этих ионов, определите, в каком растворе, содержащем эти ионы при равной молярной концентрации ионов Ag^+ больше?

Задание 4. Составьте координационные формулы комплексных соединений кобальта(III) $3NaNO_2 \cdot Co(NO_2)_3$; $CoCl_3 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$; $2KNO_2 \cdot NH_3 \cdot Co(NO_2)_3$. Координационное число кобальта (III) равно шести. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах и выражение для константы нестойкости (Кн) комплексных ионов.

Задание 5. Составьте координационные формулы комплексных соединений платины (II), координационное число которой равно четырем $PtCl_2 \cdot 3NH_3$; $PtCl_2 \cdot NH_3 \cdot KCl$; $PtCl_2 \cdot 2NH_3$. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах. Какое из этих соединений является комплексным неэлектролитом?

Задание 6. Исходя из величин констант нестойкости комплексных ионов $[Ag(NO_2)_2]^-$ и $[Ag(CN)_2]^-$ определите возможны ли в растворах реакции:



Лабораторная работа «Комплексные соединения»

Цель работы: изучить классификацию и номенклатуру комплексных соединений, получить катионные и анионные комплексные соединения.

Опыт 1. Получение комплексных соединений.

Выполнение опыта

1. Налейте в пробирку 1–2 см³ раствора медного купороса и прибавьте по каплям раствор гидроксида натрия до образования голубого осадка гидроксида меди. Затем прилейте в пробирку концентрированного раствора аммиака. Наблюдайте растворение осадка и изменение окраски раствора вследствие образования комплексного иона тетраамминмеди (II).

2. В три пробирки налейте по 1–2 см³ растворов сульфата цинка, сульфата хрома, нитрата алюминия. В каждую пробирку добавьте по каплям раствор гидроксида натрия. Вначале происходит выпадение осадков, но при дальнейшем добавлении щелочи осадки растворяются с образованием комплексных анионов: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Запись данных опыта. Напишите уравнения проделанных реакций в молекулярном и ионном виде. К какому типу комплексных соединений относятся полученные комплексные соединения? Назовите эти соединения.

Опыт 2. Различие между простыми и комплексными ионами трехвалентного железа.

Выполнение опыта

1. В три пробирки налейте по 1–2 см³ раствора FeCl_3 . В одну пробирку добавьте раствор сульфида натрия, в другую – гидроксида натрия, в третью – роданида калия. Наблюдайте выпадение черного осадка Fe_2S_3 в первой пробирке, во второй – бурого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$, в третьей – темно-красного раствора $\text{Fe}(\text{CNS})_3$.

2. Прodelайте аналогичные опыты, взяв вместо FeCl_3 раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Убедитесь в том, что ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ не дает реакций, характерных для иона Fe^{3+} .

3. Налейте в одну пробирку 1–2 см³ раствора FeCl_3 , а в другую – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и добавьте в каждую пробирку одинаковое количество раствора FeSO_4 . Наблюдайте отсутствие изменений в первой пробирке и образование осадка турнбулевой сини $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ – во второй.

Запись данных опыта. Напишите уравнения всех проделанных реакций в молекулярном и ионном виде. Почему комплексные ионы трехвалентного железа не дают качественных реакций на Fe^{3+} ?

Опыт 3. Комплексные соединения никеля.

Выполнение опыта. В пробирку налейте 1–2 см³ раствора сульфата никеля и прибавьте такой же объем гидроксида натрия. К получен-

ному осадку гидроксида никеля (II) добавьте 1–2 см³ концентрированного раствора аммиака. Наблюдайте растворение осадка. Как изменяется окраска раствора?

Запись данных опыта. Напишите уравнения проделанных реакций в молекулярном и ионном виде. Напишите уравнение диссоциации образовавшегося комплексного основания (координационное число никеля принять равным шести), выражение для константы нестойкости комплексного иона.

ТЕМА 13. ЛЕГКИЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МЕТАЛЛЫ IA – IIIA ГРУПП. АЛЮМИНИЙ

Главная подгруппа I группы

Элементы I группы главной подгруппы носят общее название щелочные металлы, т. к. при взаимодействии с водой образуют щелочи.

Это s-элементы с общей электронной формулой ...ns¹, где n – номер периода элемента.

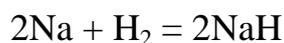
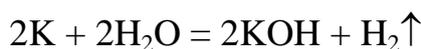
В природе наиболее распространены K и Na. Rb и Cs своих руд не имеют и встречаются с рудами K и Na. Fr – радиоактивный элемент, равновесное содержание которого в земной коре не превышает 2 мг.

Щелочные металлы в виде простых веществ получают электролизом расплавов солей.

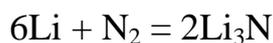
Плотность всех щелочных металлов менее 5 г/см³, поэтому их относят к легким металлам. Сверху вниз по подгруппе плотность увеличивается: Li – 0,53 г/см³, Rb – 2 г/см³. Щелочные металлы имеют низкие температуры плавления, которые уменьшается сверху вниз по подгруппе: Li – 130 °C, Rb – 39 °C. Щелочные металлы мягкие, легко режутся ножом. Натрий и калий хранят под слоем керосина или масла, т. к. на воздухе они легко окисляются.

Химические свойства

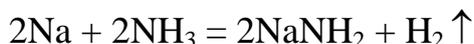
1. Очень реакционноспособны. Легко взаимодействуют с водой, неметаллами. Сверху вниз по подгруппе активность возрастает:



При повышенной температуре щелочные металлы энергично взаимодействуют с серой. С азотом, углеродом и кремнием непосредственно взаимодействует только литий:

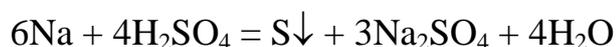


С жидким чистым аммиаком щелочные металлы образуют амиды:



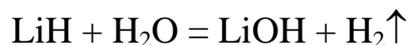
2. При сгорании щелочных металлов в кислороде образуются соединения следующего состава: Li_2O , Na_2O_2 , KO_2 , RbO_2 , CsO_2 . Из всех этих веществ нормальным оксидом является только Li_2O , а остальные представляют собой пероксиды (Na_2O_2) и надпероксиды (KO_2 , RbO_2 , CsO_2).

3. Все щелочные металлы – сильнейшие восстановители:



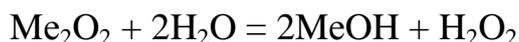
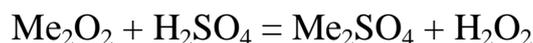
Соединения щелочных металлов

Гидриды. Наиболее устойчив гидрид лития, который легко получается при пропускании водорода над нагретым литием. LiH – белый кристаллический порошок с температурой плавления 680°C . При высокой температуре LiH чрезвычайно реакционноспособен. Энергично разлагается водой:

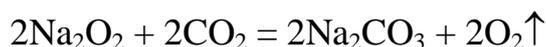


Оксиды. Наиболее устойчив Li_2O . Оксиды лития и натрия белого цвета, остальные – желтого. Причем, интенсивность окраски увеличивается с увеличением порядкового номера элемента.

Пероксиды. Получаются при горении металлов в избытке кислорода. Пероксиды щелочных металлов можно считать производными пероксида водорода т. к. они взаимодействуя с кислотами и водой образуют пероксид водорода:



Наибольшее значение имеет пероксид натрия, который используется для получения кислорода в закрытых помещениях (например, подводная лодка):



Гидроксиды. В технике носят название едкие щелочи, (NaOH – едкий натр, KOH – едкое кали). Это бесцветные, легкоплавкие вещества. В расплавленном состоянии взаимодействуют со стеклом, фарфором, платиной. Поэтому плавление щелочей осуществляют в серебряных или железных тиглях, с которыми они не взаимодействуют. Гидроксиды хорошо растворимы в воде с большим выделением тепла.

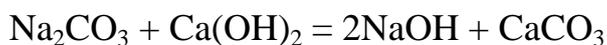
Получают гидроксиды следующими способами:

а) взаимодействием металлов или оксидов с водой:



Эта реакция используется только для получения очень чистых гидроксидов;

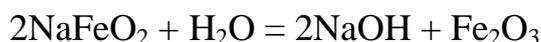
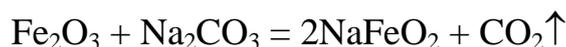
б) реакция каустификации – самый старый из известных методов получения едкого натра. Этот метод состоит в обработке раствора соды гидроксидом кальция (гашеная известь) при кипячении. Образующийся нерастворимый карбонат кальция отфильтровывается или с него декантируют прозрачную жидкость:



Полученный раствор едкого натра концентрируют путем упаривания в вакууме. Твердый едкий натр плавят при 500 °С для полного удаления воды и получают NaOH, содержащий 3–4 % Na₂CO₃. Полученный этим способом NaOH носит название «каустическая сода»;

в) электролиз хлоридов щелочных металлов в водном растворе представляет собой современный промышленный метод получения NaOH и KOH одновременно с хлором. Когда раствор NaCl подвергают электролизу с инертными электродами (платина, графит), на аноде выделяется хлор, а на катоде водород. В прикатодном пространстве накапливаются ионы Na⁺ и ионы OH⁻, которые образуют NaOH;

г) сплавлением карбонатов щелочных металлов с оксидами и последующей обработкой сплава водяным паром:



Щелочи являются важнейшим сырьем в химической промышленности для получения красителей, стекол, мыла, бумаги, искусственных волокон, лекарственных средств.

Соли. NaCl и KCl встречаются в больших количествах в природе. NaCl (поваренная соль) содержится в морской воде (в среднем 2,7 %) и в виде каменной соли в залежах мощностью до нескольких километров. В чистом виде NaCl и KCl получают из природных хлоридов перекристаллизацией. Соли лития получают из природного карбоната лития. Получение солей рубидия и цезия связано с трудностями, т.к. их растворимость очень близка к растворимости солей калия. Обычно исходят из маточных растворов, остающихся после перекристаллизации карналлита и выделяют из них квасцы рубидия и цезия, которые очищают перекристаллизацией. Отделения рубидия от цезия производят, используя различную растворимость их карбонатов в спирте.

Из нитратов практическое значение имеют NaNO_3 и KNO_3 . Технические названия – натриевая селитра и калийная селитра. Обе соли используются в качестве минеральных удобрений. KNO_3 идет также на производство черного пороха (NaNO_3 не применяется из-за своей гигроскопичности).

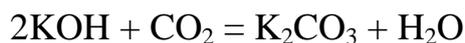
Угольная кислота H_2CO_3 дает два ряда карбонатов щелочных металлов кислые (MeHCO_3) и средние (Me_2CO_3). Кислые карбонаты (гидрокарбонаты, бикарбонаты) известны для всех щелочных металлов кроме лития. За исключением карбоната лития все нейтральные карбонаты хорошо растворимы в воде. Na_2CO_3 – сода, иногда встречается в природе в водах некоторых озер и в минеральных источниках. Получают соду аммиачным способом: раствор поваренной соли насыщают аммиаком и диоксидом углерода. При этом NaHCO_3 выпадает в осадок, т.к. сода хуже растворима, чем NH_4Cl :



Далее NaHCO_3 отфильтровывают, сушат и прокаливают:



K_2CO_3 – поташ, гигроскопичный белый порошок, хорошо растворимый в воде. Получают карбонизацией едкого калия:



Поташ применяется в мыловаренной, стекольной промышленности, при крашении и отбеливании шерсти, в производстве цианида калия, в органическом синтезе.

Серная кислота дает два ряда сульфатов щелочных металлов – кислых и средних. Na_2SO_4 получают как побочный продукт при производстве соляной кислоты из хлорида натрия и серной кислоты. Из

водных растворов сульфат натрия кристаллизуется в виде $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, в технике этот кристаллогидрат называется глауберовой солью. Используется при крашении хлопчатобумажных тканей, в медицине.

Главная подгруппа II группы

Общая электронная формула элементов главной подгруппы $\dots ns^2$.

Первый элемент Be по своим химическим свойствам (без учета валентности) более похож на алюминий, чем на элементы своей подгруппы. Это явление называется диагональной аналогией. Второй – Mg, имеет сходство как с Ca, так и с Li.

Ca, Sr, Ba и Ra относятся к семейству щелочноземельных металлов.

Все металлы главной подгруппы II группы (кроме Ra) относятся к легким. По своей твердости значительно превосходят щелочные металлы. Самый мягкий барий по своей твердости близок к свинцу. Общим свойством для элементов главной подгруппы II группы является то, что они в своих соединениях проявляют только степень окисления +2.

В природе элементы главной подгруппы II группы широко распространены (кроме Be и Ra). За счет высокой активности в свободном состоянии не встречаются, всегда в виде соединений: CaCO_3 – известняк, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ – доломит, MgCO_3 – магнезит, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс, CaF_2 – флюорит, BaCO_3 – витерит, SrCO_3 – стронцианит, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl}$ – карналит, $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ – берилл (изумруд, аквамарин). Радий содержится в урановых рудах в ничтожных количествах. Для получения одного грамма Ra необходимо переработать около 30 тонн руды.

Получают щелочноземельные металлы электролизом расплавленных солей.

Химические свойства

1. Все они взаимодействуют с водой, однако Be и Mg взаимодействуют с водой только до образования на их поверхности плотной пленки гидроксида, мало растворимой в воде и предохраняющей основной металл от дальнейшего растворения:

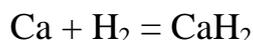


Щелочноземельные металлы с водой взаимодействуют более энергично.

2. Устойчивость к окислению кислородом воздуха убывает от бериллия к барию.

3. При взаимодействии с кислородом образуются нормальные оксиды состава MeO . Пероксиды менее устойчивы, чем пероксиды щелочных металлов.

4. С водородом образуют гидриды:

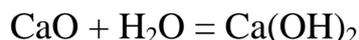


Эти гидриды, как и гидриды щелочных металлов, имеют солеобразный характер. Водород в них проявляет отрицательную степень окисления -1 .

5. Оксиды и гидроксиды получают сжиганием соответствующего металла в кислороде или термическим разложением кислородсодержащих солей:



Соединяясь с водой, оксиды переходят в гидроксиды:



Основной характер гидроксидов возрастает сверху вниз по группе. Гидроксид бериллия амфотерен. $Mg(OH)_2$ обнаруживает слабые основные свойства. $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ – сильные основания.

6. При обычной температуре или при нагревании щелочноземельные металлы взаимодействуют с кислородом, азотом, углеродом, водородом, фосфором, галогенами.

7. При прокаливании с углем карбонаты щелочноземельных металлов образуют карбиды, которые представляют собой соединения нестехиометрического состава, т.е. не отвечающие правилу формальной валентности:



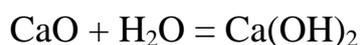
8. При взаимодействии CaC_2 с водой получается ацетилен:



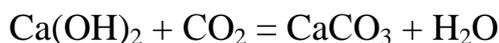
9. При обжиге карбонатов образуются оксиды:



Оксид кальция, полученный обжигом известняков, носит техническое название «негашеная известь». CaO бурно взаимодействует с водой:



Полученный гидроксид носит техническое название «гашеная известь», которая при добавлении оксида кремния (песка) используется в строительном деле в качестве вяжущего материала. Затвердевание извести происходит за счет взаимодействия с атмосферным углекислым газом:



В строительном деле используется гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), при прокаливании которого (150°C) образуется алебастр ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$):



Из простых веществ применение находят в основном бериллий и магний в качестве покрытия для урана в тепловыделяющих элементах атомных реакторов. Значительные количества магния используется в виде сплавов в автомобильной и авиационной промышленности.

Жесткость воды и методы ее устранения

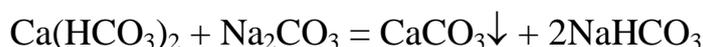
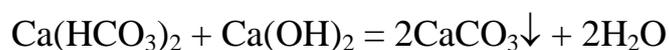
Суммарное содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде называется ее общей жесткостью. Она подразделяется на карбонатную (временную) и некарбонатную (постоянную). Количественно временную жесткость характеризуют содержанием гидрокарбонатов, удаляющихся из воды при ее кипячении в течение часа. Жесткость, оставшаяся после кипячения, называется постоянной жесткостью. Жесткость воды выражают суммой миллимоль эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в 1 дм^3 воды. Один миллимоль эквивалентов жесткости отвечает содержанию $20,04 \text{ мг/дм}^3 \text{ Ca}^{2+}$ или $12,16 \text{ мг/дм}^3 \text{ Mg}^{2+}$.

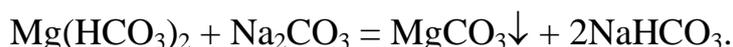
Карбонатная жесткость обусловлена присутствием в воде растворимых гидрокарбонатов кальция и магния. Способы ее устранения основаны на выводе катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} из воды в виде нерастворимых солей:

1) Кипячение (используется в быту):



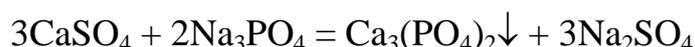
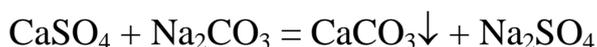
2) Действие известкового молока Ca(OH)_2 или соды Na_2CO_3 (используется в промышленности):





Некарбонатная, или постоянная, жесткость обусловлена присутствием сульфатов, хлоридов, нитратов и фосфатов кальция и магния.

Постоянная жесткость при кипячении воды не устраняется. Ее устраняют добавлением соды или фосфата натрия:



Для устранения жесткости методом ионного обмена воду пропускают через слой катионита. Вещества, которые способны обменивать свои ионы на катионы из раствора, называются катионообменниками (катионитами); на анионы из раствора – анионообменниками (анионитами). При этом катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} обмениваются на катионы Na^+ , содержащиеся в применяемом катионите.

Жесткость воды может быть рассчитана по формуле:

$$\mathcal{J} = \frac{1000 \cdot m_B}{m_{\mathcal{E}} \cdot V},$$

где m_B – масса растворенного вещества (г); $m_{\mathcal{E}}$ – молярная масса эквивалента вещества (г/моль); V – объем воды (дм³).

Также жесткость воды можно вычислить по формуле:

$$\mathcal{J} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16},$$

где $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{Mg}^{2+}]$ – концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , мг/дм³.

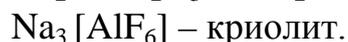
По значению жесткости воду условно делят на мягкую (до 4 ммоль(экв)/дм³), средней жесткости (4–8 ммоль(экв)/дм³), жесткую (8–12 ммоль(экв)/дм³) и очень жесткую (более 12 ммоль(экв)/дм³).

Главная подгруппа III группы

Строение внешнего электронного уровня выражается общей электронной формулой $\dots ns^2 p^1$, все три внешних электрона – валентные. В связи с малым радиусом атома бор менее всего склонен к потере

электронов и не образует ионных связей. Все связи в соединениях бора ковалентные. Бор является типичным неметаллом.

Алюминий, галлий, индий и таллий – металлы. По распространенности в природе алюминий на третьем месте после кислорода и кремния. Он содержится во многих силикатах и глинах:

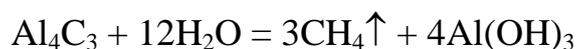


Получают алюминий электролизом расплава боксита в криолите (криолит добавляют для снижения температуры плавления боксита). Электролиз проводится при 800–1000 °С, напряжении 6 вольт и токе 30000 ампер.

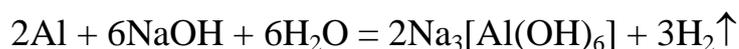
Химические свойства

1. Алюминий – активный металл, однако он покрыт плотной коррозионно-стойкой пленкой оксида, препятствующей его разрушению.

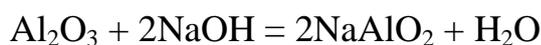
2. При нагревании алюминий взаимодействует почти со всеми неметаллами. Многие соединения алюминия с неметаллами легко гидролизуются:



3. Алюминий легко растворяется во многих кислотах. Концентрированная HNO_3 пассивирует его. Хорошо растворим алюминий и в щелочах:



4. Оксид алюминия часто встречается в природе в виде корунда и боксита и в соединениях с другими оксидами. Оксид алюминия очень устойчивое соединение. Известно 7 полиморфных модификаций Al_2O_3 . Наиболее устойчивы α и γ -модификации. В кислотах α - Al_2O_3 практически нерастворим. В растворимое состояние α - Al_2O_3 можно перевести сплавлением со щелочами:

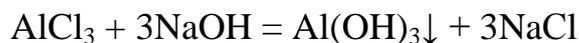


γ – модификация получается прокаливанием гидроксида:



Эта модификация легко растворима в кислотах и щелочах. После особой обработки с последующей грануляцией получают продукт под названием алюмогель, применяемый как сорбент.

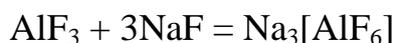
5. Так как Al_2O_3 не растворим в воде, гидроксид получают косвенным путем:



Гидроксид алюминия амфотерное соединение, хорошо растворимое в кислотах и щелочах:



6. Алюминий хороший комплексообразователь:



7. С водородом алюминий не взаимодействует, но образует смешанные гидриды с другими металлами: $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, $\text{Ti}[\text{AlH}_4]$.

Основное направление использования алюминия – металлургия (сплавы авиаль, силумин, магналий, электрон, дюралюминий). Водородные соединения алюминия являются составной частью ракетного топлива. Соли применяются для дубления кож, в производстве бумаги. Оксид алюминия (корунд) используется в качестве шлифовочного порошка.

Примеры

Пример 1. Вычислите жесткость воды, если в 1 м^3 ее содержится $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ массой 222 г и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ массой 175 г.

Решение:

m_3 солей $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ равны $M/2$, т. е. для $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ $m_3 = 162/2 = 81$ г/моль, а для $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ $m_3 = 146/2 = 73$ г/моль.

Содержание солей в 1 дм^3 воды:

$$222 / 1000 = 0,222 \text{ г } \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2;$$

$$175 / 1000 = 0,175 \text{ г } \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2.$$

Жесткость, обусловленная наличием данных солей:

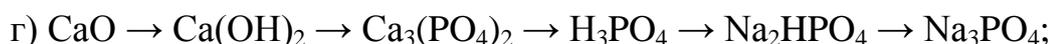
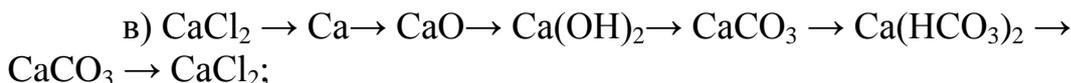
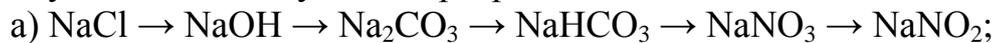
$$\text{Ж}(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 0,222 \cdot 1000 / 81 = 2,7 \text{ ммоль(экв)/дм}^3;$$

$$\text{Ж}(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) = 0,175 \cdot 1000 / 73 = 2,4 \text{ ммоль(экв)/дм}^3;$$

$$Ж = 2,7 + 2,4 = 5,1 \text{ ммоль(экв)/дм}^3.$$

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Напишите уравнения реакций, в результате которых можно осуществить следующие превращения:



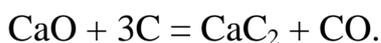
д) хлорид натрия → натрий → пероксид натрия → оксид натрия → гидроксид натрия → тетрагидроксоалюминат натрия;

е) кальций → нитрид кальция → гидроксид кальция → хлорид кальция → нитрат кальция.

Задание 2. Какую массу карбоната натрия надо прибавить к 800 дм³ воды, чтобы устранить жесткость, равную 6 мэкв/дм³?

Задание 3. Взаимодействием кальцинированной соды массой 10,0 т с гашеной известью получена каустическая сода массой 6,7 т. Определите выход продукта (%).

Задание 4. Карбид кальция получают по схеме:



Вычислите массу оксида кальция, необходимую для получения карбида кальция массой 6,4 т. Какой объем (н.у.) СО при этом образуется?

Лабораторная работа «Металлы I– III групп»

Опыт 1. *Открытие ионов щелочных металлов по окрашиванию пламени*

Выполнение опыта. Подержите некоторое время нихромовую проволоку в концентрированной соляной кислоте и прокалите в пламени горелки до обесцвечивания пламени. Окуните проволоку в склянку с насыщенным раствором соли лития и опять внесите в пламя горелки. Отметьте цвет пламени. Опыт повторите с насыщенными растворами солей натрия и калия. Перед каждым опытом проволоку следует очи-

щать, погружая ее в концентрированную соляную кислоту и прокаливая в пламени горелки.

Запись данных опыта. Запишите, в какой цвет окрашивают пламя ионы лития, калия, натрия.

Опыт 2. Получение и свойства гидроксида меди (II)

Выполнение опыта. Налейте в пробирку 2–3 см³ 30%-ного раствора медного купороса и добавьте такой же объем раствора гидроксида натрия. Что наблюдаете? Осторожно нагрейте содержимое пробирки. Как изменяется цвет осадка?

Запись данных опыта. Напишите соответствующие уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Сделайте вывод о термической устойчивости гидроксида меди (II).

Опыт 3. Окрашивание пламени солями щелочноземельных металлов

Выполнение опыта. Погрузите нихромовую проволоку в концентрированную соляную кислоту, затем прокалите ее в пламени спиртовки, окуните проволоку в насыщенный раствор соли кальция и внесите ее пламя горелки. Отметьте цвет пламени. Опыт повторите с насыщенными растворами солей бария и стронция. Перед каждым опытом проволоку следует очищать, погружая ее в концентрированную соляную кислоту и прокаливая в пламени горелки.

Запись данных опыта. Запишите, в какой цвет окрашивают пламя ионы кальция, стронция и бария.

Опыт 4. Соли щелочноземельных металлов

Выполнение опыта. В три пробирки налейте по 2–3 см³ раствора хлорида кальция. Затем в первую пробирку добавьте раствор карбоната натрия, во вторую – раствор фосфата калия, в третью – раствор сульфата натрия. Отметьте изменения в пробирках. Аналогично проведите опыты с растворами солей стронция и бария.

Запись данных опыта. Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионном виде. Сделайте вывод о растворимости карбонатов, фосфатов, сульфатов кальция, стронция и бария.

Опыт 5. Взаимодействие алюминия с кислотами

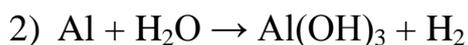
Выполнение опыта. В три пробирки налейте растворы 2н кислот: в одну – соляной, в другую – серной, в третью – азотной. Опустите в каждую пробирку гранулу алюминия. Во всех ли случаях протекают реакции? Как протекают реакции без нагревания? Нагрейте пробирки на водяной бане. Что наблюдаете?

Запись данных опыта. Ответьте на поставленные вопросы. Напишите молекулярные и электронные уравнения реакций. Какой газ выделяется при взаимодействии алюминия с разбавленной азотной кислотой? С разбавленными серной и соляной?

Опыт 6. Взаимодействие алюминия со щелочами

Выполнение опыта. Внесите в пробирку гранулу алюминия и добавьте 2–3 см³ дистиллированной воды. Нагрейте пробирку на водяной бане. Наблюдается ли выделение водорода? Добавьте в пробирку 2–3 см³ 2н раствора гидроксида натрия. Отметьте интенсивное выделение газа.

Запись данных опыта. Запишите результаты опыта. Отсутствие реакции алюминия с водой объясняется наличием на его поверхности плотной оксидной пленки, которая легко растворяется в щелочи с образованием гидроксиалюмината, после чего алюминий непосредственно вступает в реакцию с водой:



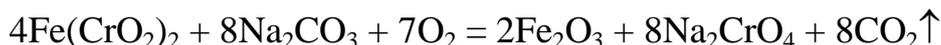
Подберите коэффициенты к данным реакциям.

**ТЕМА 14. ТЯЖЕЛЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МЕТАЛЛЫ:
ХРОМ, ЖЕЛЕЗО, КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ, МЕДЬ, ЦИНК,
МАРГАНЕЦ, ОЛОВО, СВИНЕЦ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ**

Хром

Основной способ получения в промышленности:

а) Сплавление руды с содой:



б) Выщелачивание полученного сплава водой. В растворе остается хромат натрия, оксид железа остается в осадке.

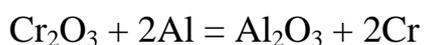
в) Перевод хромата в дихромат серной кислотой:



г) Сплавление дихромата с углем:

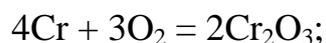
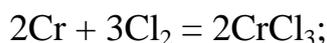


д) Алюмотермия:

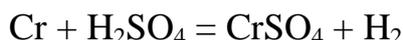


Химические свойства

1. Взаимодействует при нагревании, со всеми неметаллами, кроме азота и водорода:

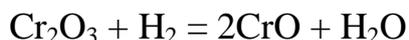


2. Хром растворяется в разбавленных кислотах, в концентрированных – пассивируется:

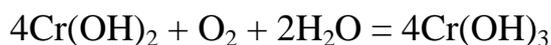


3. С кислородом хром образует оксиды различного состава.

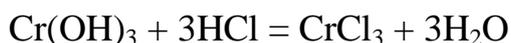
CrO – оксид хрома (II), твердое аморфное вещество красного цвета, получается восстановлением водородом при нагревании из оксида хрома (III):



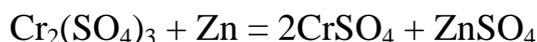
Соединения Cr^{+2} неустойчивы и окисляются на воздухе:



Cr_2O_3 – порошок зеленого цвета, получается сжиганием хрома в кислороде. Используется как катализатор, краситель, входит в состав полировочных паст. Cr_2O_3 – амфотерный оксид, которому соответствует амфотерный гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$, легко растворимый в кислотах и щелочах:



Соединения хрома в степени окисления +3 самые устойчивые, обладают окислительными и восстановительными свойствами:



CrO_3 оксид хрома (VI) – твердое вещество красно-бурого цвета, хорошо растворимое в воде. Кислотный оксид. Получается при взаимодействии хромата калия с концентрированной серной кислотой:



CrO_3 соответствуют две кислоты.

H_2CrO_4 – хромовая; соли носят название хроматы – желтого цвета.

$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – двухромовая; соли дихроматы (бихроматы) – оранжевого цвета.

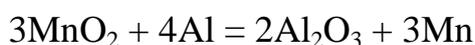
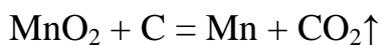
Хроматы и бихроматы сильнейшие окислители.

Хром используется как легирующая добавка к сталям, в качестве защитных покрытий на менее благородных металлах. Соединения хрома используются в качестве красок, катализаторов.

Марганец

В природе встречается в виде MnO_2 – пиролюзит, Mn_2O_3 ($\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO}$) – браунит, Mn_3O_4 – гаусманит.

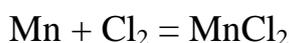
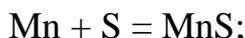
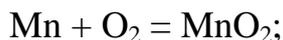
Получают марганец восстановлением в электропечах углеродом или алюмотермическим способом:



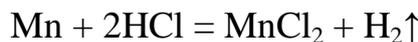
Марганец – серебристо-белый металл, устойчивый на воздухе, т. к. покрыт плотной оксидной пленкой. $T_{пл.} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность $7,2\text{ г/см}^3$.

Химические свойства марганца

1. Марганец – весьма активный металл. В ряду напряжений металлов стоит между цинком и магнием. В порошкообразном состоянии марганец взаимодействует при нагревании с водой, кислородом, серой, хлором:

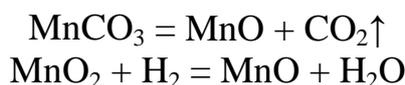


2. Легко растворим в кислотах:



3. Проявляя в своих соединениях степени окисления +2, +3, +4, +6, +7, марганец дает пять оксидов: MnO , Mn_2O_3 – основного характера, MnO_2 – амфотерный оксид, MnO_3 , Mn_2O_7 – кислотные оксиды.

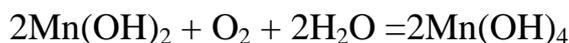
4. MnO – зеленого цвета, не растворим в воде. Его можно получить термическим разложением карбоната марганца, или восстановлением водородом MnO_2 :



Соответствующий MnO гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ – серо-розового цвета, получается из солей под действием щелочей:



Гидроксид марганца (II) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ – слабое основание не растворимое в воде. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ легко окисляется на воздухе до $\text{Mn}(\text{OH})_4$:



$\text{Mn}(\text{OH})_4$ – тоже неустойчивое соединение:



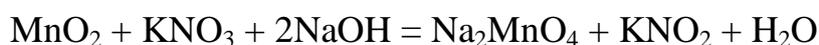
5. Соли Mn^{+2} – розового цвета, устойчивы в кислых средах. Под действием сильных окислителей переходят в соединения высших степеней окисления марганца:



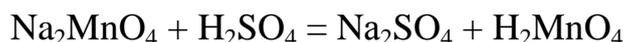
6. MnO_2 – коричневый, не растворимый в воде порошок. Используется как адсорбент и катализатор. Сильный окислитель в кислой среде:



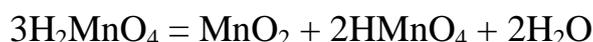
В щелочной среде проявляет восстановительные свойства:



7. Марганцовистую кислоту можно получить по реакции:



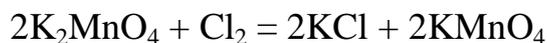
Эта кислота крайне неустойчива и быстро разлагается:



Соли марганцовистой кислоты (манганаты) окрашены в зеленый цвет. В воде легко гидролизуются и зеленый цвет исчезает:

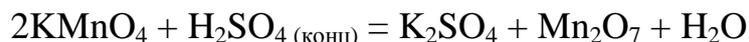


8. Соединения марганца в степени окисления +7 можно получить окислением манганатов:



Перманганат калия $KMnO_4$ имеет большое практическое значение. Применяется в различных синтезах как сильнейший окислитель.

Оксид Mn_2O_7 можно получить из перманганата калия:



Mn_2O_7 – жидкость зеленого цвета, очень взрывоопасна. Окисляет органические вещества со взрывом. Очень неустойчива, разлагается с выделением озона:



При нагревании в сухом виде перманганат калия разлагается:



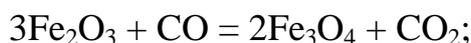
Железо

Наиболее распространенным элементом побочной подгруппы VIII группы является железо – основа металлургической промышленности. В природе встречается в виде магнетита (Fe_3O_4), красного железняка (Fe_2O_3), бурого железняка ($\text{FeO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$), сидерита (FeCO_3), пирита (FeS_2).

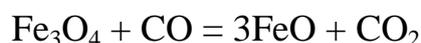
Эти руды содержат до 40 % железа, которое извлекается из них в доменном процессе. Домна – это агрегат непрерывного действия, куда сверху послойно загружают руду, кокс (специально подготовленный уголь, в качестве восстановителя) и флюс (для связывания примесей). В качестве флюсов используются $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, CaF_2 , CaCO_3 . Доменную печь условно можно разбить на несколько зон (по вертикали снизу вверх), где происходят различные процессы:

I зона ($t = 200^\circ\text{C}$) – обезвоживание шихты;

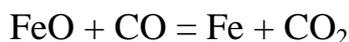
II зона ($t = 450\text{--}500^\circ\text{C}$) – восстановление Fe_2O_3 до Fe_3O_4 оксидом углерода (II):



III зона ($t = 600^\circ\text{C}$) – восстановление Fe_3O_4 до FeO :



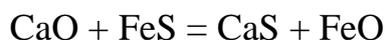
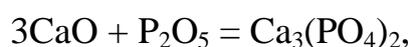
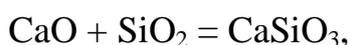
IV зона ($t = 700\text{--}800^\circ\text{C}$) – восстановление FeO до металла:



V зона ($t = 800\text{--}1000^\circ\text{C}$) – разложение флюса:



VI зона ($t = 1200^\circ\text{C}$) – образование шлака:



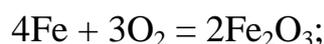
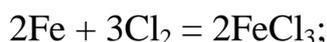
VII зона ($t = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) – образование чугуна – сплава железа, углерода и карбида железа Fe_3C , который образуется за счет взаимодействия железа с растворенным в нем углеродом:



Наряду с углеродом и Fe_3C , чугун имеет другие постоянные примеси: кремний, марганец, фосфор, серу. Основное его использование: в качестве литья и для переплавки в сталь (удаление из чугуна примесей, которые придают ему хрупкость). Выплавка стали заключается в продувке через расплавленный чугун кислорода, который окисляет примеси (кремний, марганец, фосфор, серу) до оксидов. Оксиды примесей, взаимодействуя с флюсом переходят в шлак.

Химические свойства

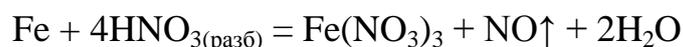
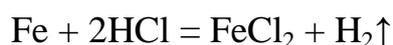
1. Характерная степень окисления +3. Соединения со степенью окисления +2 восстановители средней силы. Железо при нагревании взаимодействует практически со всеми неметаллами (кроме азота):



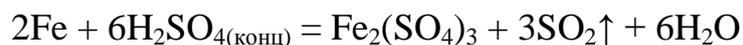
2. Под действием воды и кислорода образуется гидроксид железа:



3. Легко идут реакции с разбавленными кислотами:

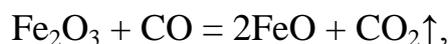


Концентрированные HNO_3 и холодная H_2SO_4 пассивируют железо. Горячая серная кислота растворяет железо:

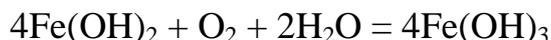


4. Кислородные соединения железа.

а) FeO – получается косвенным путем:



FeO – основной оксид, которому соответствует гидроксид Fe(OH)₂. Fe(OH)₂ – соединение зеленого цвета, слабое основание, легко окисляется на воздухе:

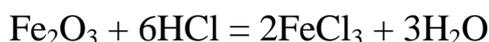


Соли Fe⁺² неустойчивы в окислительных средах (воздух и т. п.), т. к. являются неплохими восстановителями:

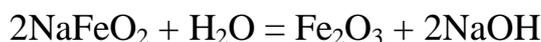


Более устойчивы двойные соли, например, соль Мора: (NH₄)₂SO₄·FeSO₄·24H₂O.

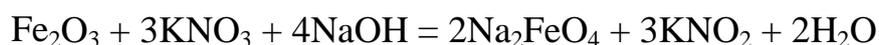
б) Fe₂O₃ получается прямым окислением кислородом. Fe₂O₃ проявляет амфотерные свойства:



NaFeO₂ (феррит натрия) – соль несуществующей железистой кислоты, в воде полностью гидролизуется:



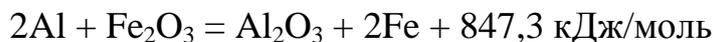
Можно получить железо и в более высокой степени окисления +6 при сплавлении с окислителем и щелочью:



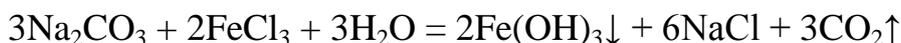
Na₂FeO₄ (феррат натрия) – соль неполученной железной кислоты. Сильнейший окислитель, при взаимодействии с водой даже вытесняет кислород:



В виде порошка Fe₂O₃ используется как краска (железный сурик, мумия, охра). Входит в состав термитной смеси (2Al + Fe₂O₃), которая применяется для сварки рельс, стальных и чугунных станин и т. д. В ходе восстановления железа алюминием освобождается большое количество энергии и температура в зоне реакции достигает 3000 °С:



Гидроксид железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в виде хлопьевидного бурого осадка получается под действием щелочей или карбонатов щелочных металлов на растворы солей трехвалентного железа:



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ обладает амфотерными свойствами.

в) Оксид Fe_3O_4 (или $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) в лабораторных условиях может быть получен нагреванием железа на воздухе или окислением его водяным паром. Fe_3O_4 также образуется при ковке железа. Fe_3O_4 – вещество синевато-черного цвета, ферромагнетик, проводит электрический ток. Кислород и хлор на него не действуют даже при нагревании. В сильных кислотах Fe_3O_4 растворяется при нагревании, причем сначала растворяется оксид железа (II) FeO , а затем оксид железа (III) Fe_2O_3 .

5. С оксидом углерода (II) железо образует комплексы, называемые карбонилами. Пентакарбонилжелезо $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ получают взаимодействием мелкоизмельченного железа с CO при нагревании и повышенном давлении. При комнатной температуре $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – жидкость желтоватого цвета. На свету пентакарбонилжелезо разлагается по уравнению:

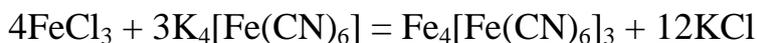


В темноте $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ снова переходит в $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.

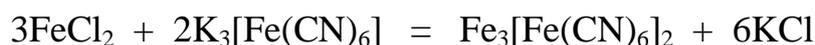
Тетракарбонилжелезо $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$, получается при нагревании железа в толуоле в атмосфере CO. Это кристаллическое вещество зеленого цвета, при нагревании выше 150°C разлагается на железо и оксид углерода, что используется для получения химически чистого железа.

Карбонилы железа представляют собой комплексные соединения, в которых связь между атомами металла и углерода осуществляется за счет пары электронов последнего. Молекулы карбониллов диамагнитны, неполярны.

6. Из других комплексных соединений железа наиболее важными являются: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (II) калия (желтая кровяная соль) и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия (красная кровяная соль). Эти соединения являются индикаторами на ионы Fe^{+2} и Fe^{+3} :



$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ – темно-синий осадок, называемый «берлинской лазурью».



$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ – темно-синий осадок, называемый «турнбулевой синью».

При действии концентрированной соляной кислоты на $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образуются кристаллы железистосинеродистой кислоты $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, которая дает соли почти со всеми металлами. Аналогично можно получить железосинеродистую кислоту $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Кобальт, никель

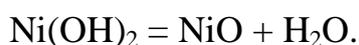
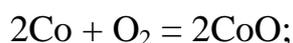
В природе кобальт всегда встречается вместе с никелем. Важнейшими из минералов кобальта и никеля являются кобальтовый шпейс (смальтит) CoAs_2 , кобальтовый блеск (кобальтит) CoAsS , хлоантит NiAs_2 , герсдорфит NiAsS , брейтгауптит NiSb , ульманит NiSbS . Получают металлы пирометаллургическим способом. После обжига сульфидных руд из полученных оксидов водородом восстанавливают металл.

Это белые блестящие металлы, на воздухе не окисляются, в порошкообразном состоянии – пирофорны.

Химические свойства

1. Наиболее характерная степень окисления +2. Подобно железу взаимодействуют с галогенами, серой, фосфором. Не вступают в реакции с углеродом, азотом, водородом.

2. Кислородные соединения в низшей степени окисления +2 можно получить либо непосредственным окислением в кислороде или на воздухе при нагревании, либо термическим разложением гидроксидов:



CoO и NiO – вещества черного цвета. Основные оксиды. Соответствующие им гидроксиды $\text{Co}(\text{OH})_2$ – серо-розового цвета и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – зеленого цвета. $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – слабые основания, нерастворимые в воде.

Двухвалентные соединения кобальта и никеля можно перевести в трехвалентные действием окислителей:

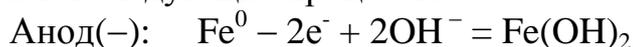


При гидроксидов $\text{Co}(\text{OH})_3$ и $\text{Ni}(\text{OH})_3$ образуются оксиды Co_2O_3 и Ni_2O_3 – вещества черного цвета. При взаимодействии Co_2O_3 и Ni_2O_3 с

кислотами не получают соли трехвалентных элементов, т. к. они выступают как сильнейшие окислители:



3. На окислительных свойствах Ni^{+3} основана работа железо-никелевого щелочного аккумулятора, который состоит из двух пластин, одна из которых заполнена Ni_2O_3 или $\text{Ni}(\text{OH})_3$, а вторая – порошком железа. В ходе работы железо-никелевого аккумулятора на электродах протекают следующие процессы:



Эти аккумуляторы стабильнее свинцовых, но их ЭДС не превышает 1 вольта. Кроме того, железо-никелевые аккумуляторы дороже свинцовых.

Медь

В природе встречается в виде следующих соединений: Cu_2S – медный блеск, Cu_2O – куприт, CuFeS_2 – медный колчедан, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ – малахит.

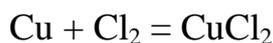
Для производства меди значение имеют сульфидные руды. Переработка основана на том, что сульфиды переводят в оксиды обжигом с последующим восстановлением углеродом до меди. Полученная «черновая» медь содержит в качестве примесей Fe, Zn, Pb, Bi, Sb. Для получения чистой электротехнической меди ее подвергают рафинированию, т. е. в электролизную ванну в качестве анода помещают «черновую» медь, в качестве катода чистую медь в качестве электролита используют раствор сульфата меди и процесс электролиза ведут таким образом, чтобы на катоде шло восстановление только меди, а примеси уходили в шлам. В чистом виде медь – металл красного цвета, вязкий, пластичный, с высокой тепло- и электропроводностью.

Химические свойства

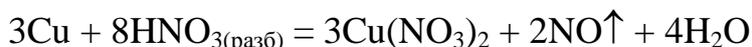
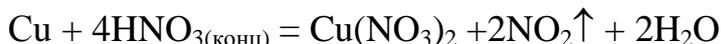
1. На воздухе медь покрывается пленкой оксида, которая предотвращает дальнейшее разрушение. Во влажном воздухе, идет образование вещества зеленого цвета – малахита:



2. При нагревании медь реагирует с серой и галогенами:



3. Хорошо растворяется в азотной кислоте и концентрированной серной кислоте:



4. С кислородом образует два оксида: CuO – черного цвета, Cu₂O – красного цвета. Оба оксида в воде не растворимы. Соответствующие основания: CuOH – желтого цвета, Cu(OH)₂ – голубого цвета. В небольшой степени Cu(OH)₂ обладает амфотерными свойствами:



Соли меди в водных растворах, как правило, окрашены в зелено-голубой цвет, многие из них образуют кристаллогидраты: CuSO₄·5H₂O, CuCl₂·4H₂O, Cu(CH₃COO)₂·2H₂O. Кристаллогидрат CuSO₄·5H₂O (медный купорос) используются как средство борьбы с вредителями и для протравки семян.

Медь имеет большое значение в технике при производстве сплавов. Это латуни, бронзы и медно-никелевые сплавы.

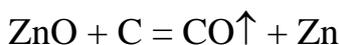
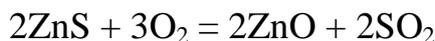
Латунь. Сплав меди с цинком (Zn до 45 %). Латунни используются в машиностроении, судостроении (латунь устойчива в морской воде).

Бронзы. Сплавы меди с оловом, бериллием, кремнием, алюминием. Используются в машиностроении.

Медно-никелевые сплавы: мельхиор, константан, копель. Идут на изготовление посуды (мельхиор), используются в электротехнике.

Цинк и кадмий

В природе встречаются в виде сульфидных руд: ZnS – цинковая обманка, ZnS · CdS – гринокит, ZnCO₃ – галмей. Процесс получения цинка и кадмия из руд проводят в две стадии. Сначала обжигом на воздухе переводят сульфид в оксид, а затем восстанавливают оксид металла углем:



Образующиеся в процессе последней реакции пары металла увлекаются током CO и сгущаются в конденсаторах.

Помимо восстановления оксида цинка углем для выделения металла часто пользуются электролизом. В этом случае полученный обжигом оксид растворяют в серной кислоте. Образующийся раствор $ZnSO_4$ и служит электролитом, из которого осаждают цинк на катоде.

Химические свойства

1. Цинк и кадмий – активные металлы. Реагируют с галогенами, кислородом, серой. Не взаимодействуют с азотом, водородом, углеродом.

2. Легко растворяются в разбавленных кислотах:



3. В щелочах растворяется только цинк:



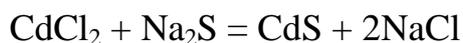
4. Оксиды цинка и кадмия – тугоплавкие белые порошки, плохо растворимые в воде. Получаются термическим разложением гидроксидов или карбонатов:



5. Гидроксид цинка амфотерен:



6. Соли цинка и кадмия в основном бесцветны, кроме сульфида кадмия CdS (ярко-желтого цвета), который используется в качестве краски. Получение CdS :

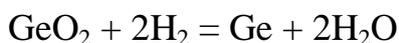
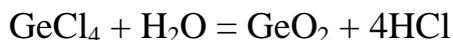


В качестве белой краски используется смесь $ZnS + BaSO_4$ – литопон и цинковые белила – ZnO . Zn и Cd используются в сплавах (бронзы, латуни) и в качестве защитных покрытий на сталях.

Германий, олово, свинец

В природе олово и свинец обычно встречаются в виде: SnO_2 – кассетерит, PbS – свинцовый блеск. Германий собственных руд не имеет, встречается с рудами цинка, олова, свинца. Олово и свинец получают пирометаллургическим способом: олово – непосредственно восстановлением углеродом из оксида, свинец – обжигом сульфида в кислороде, с последующим восстановлением оксидом углерода (II) до металла. Германий получают более сложным способом: вначале

получают четыреххлористый германий GeCl_4 , который растворяют в воде и получают оксид германия, из которого водородом восстанавливают германий:

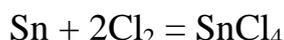
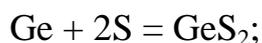
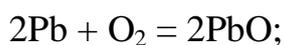


Германий и олово – белые блестящие металлы на воздухе окисляются слабо. Свинец – серого цвета за счет пленки оксида. Олово полиморфно. При температуре $> +13^\circ\text{C}$ устойчива β -модификация. С понижением температуры β -олово переходит в α -модификацию. Этот переход начинается при $+13^\circ\text{C}$ и очень быстро протекает при -33°C , в результате олово превращается в порошок. Это явление носит название «оловянная чума».

Химические свойства

1. Характерные степени окисления в соединениях для Ge +4; для Sn +4,+2; для Pb +2.

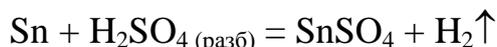
2. При нагревании реагируют с кислородом, серой, хлором, не реагируют с водородом, углеродом, азотом.



3. Германий и олово с водой не взаимодействуют. Свинец медленно растворяется в воде:

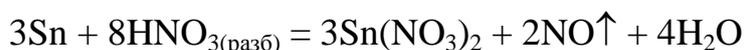


4. В ряду активности Ge стоит между Cu и Ag, т. е. после водорода, а Sn и Pb до водорода. Олово, взаимодействуя с разбавленными кислотами, вяло вытесняет водород:



Аналогичные реакции со свинцом практически не идут, т. к. PbCl_2 и PbSO_4 плохо растворимы.

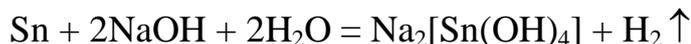
Свинец и олово взаимодействуют с разбавленной азотной кислотой (в концентрированной свинец пассивируется):



Олово и германий взаимодействуют с концентрированной азотной кислотой:

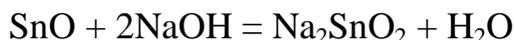
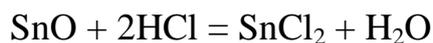


5. Все три элемента взаимодействуют со щелочами (германий в присутствии окислителя):



6. С кислородом Ge, Sn, Pb дают два ряда оксидов и гидроксидов (валентности II и IV).

GeO, SnO – черные тугоплавкие порошки, PbO – желтый порошок (свинцовый глет). Все три оксида не растворимы в воде, взаимодействуют с кислотами и щелочами:



Аналогично идут реакции с германием и свинцом и соли анионного типа носят названия: «германит», «станнит», «плюмбит», т. е. это соли германистой, оловянистой и свинцовистой кислот.

7. Гидроксиды (II) получают взаимодействием соли со щелочью:

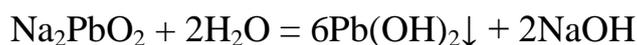


При избытке щелочи гидроксиды, выпавшие в осадок растворяются:



В ряду $\text{Ge}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2$ основные свойства усиливаются.

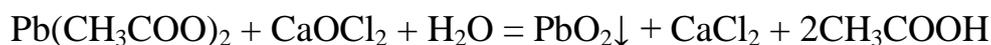
Гидролиз солей анионного типа идет практически необратимо:



Соли катионного типа гидролизуются только по I ступени, т. к. получающиеся основные соли выпадают в осадок:



8. Оксиды GeO_2 , SnO_2 – тугоплавкие белые вещества, PbO_2 – коричневого цвета. Оксиды германия и олова получают окислением металла в кислороде при нагревании. Оксид свинца PbO_2 можно получить по реакции:



Все три оксида проявляют амфотерные свойства, но кислотная функция у них выражена сильнее, чем у оксидов в низшей степени окисления. Существует смешанный оксид свинца Pb_3O_4 – свинцовый сурик, нерастворимый в воде порошок красивого ярко-оранжевого цвета. При взаимодействии этого оксида с разбавленной азотной кислотой образуются двухвалентный нитрат свинца и диоксид свинца:

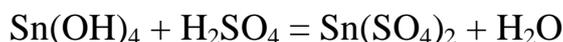


Это взаимодействие подтверждает, что Pb_3O_4 можно рассматривать как смесь $2\text{PbO} + \text{PbO}_2$.

9. Гидроксиды (IV) можно получить при действии на соли четырехвалентных металлов щелочью:

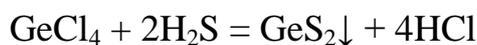


10. Гидроксиды (IV) амфотерны:

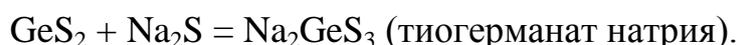


Соли анионного типа носят название «германаты», «станнаты», «плюмбаты».

11. Соединения с серой получают как непосредственным взаимодействием простых веществ, так и при пропускании сероводорода через растворы солей:



Германий и олово дают сульфиды и дисульфиды, свинец дисульфидов не образует. Дисульфиды образуют тиосоединения:



Применение:

Ge – как полупроводниковый материал,
Sn и Pb в основном в виде сплавов (бронзы, баббиты),
Sn – в качестве защитного покрытия от коррозии,
Pb₃O₄ – как краситель,
Pb(C₂H₅)₄ (тетраэтилсвинец) – добавка в бензин (антидетонатор).

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения, назовите вещества:

а) Cu → Cu(NO₃)₂ → CuO → CuSO₄ → [Cu(NH₃)₄]SO₄ → CuSO₄ →
→ CuCl₂ → Cu(NO₃)₂ → Cu;

б) Fe → FeCl₂ → Fe(OH)₂ → Fe(OH)₃ → Fe₂O₃ → Fe₂(SO₄)₃ →
→ Fe(OH)₃;

в) Fe → Fe(NO₃)₃ → Fe(OH)₃ → Fe₂O₃ → Fe → FeSO₄ → Fe(OH)₂
→ Fe(OH)₃ → Na[Fe(OH)₄];

г) Cr → CrCl₃ → Cr(OH)₃ → K[Cr(OH)₄] → K₂CrO₄ → K₂Cr₂O₇ →
K₂CrO₄;

д) Zn → Zn(NO₃)₂ → Zn(OH)₂ → ZnO → ZnSO₄ → [Zn(NH₃)₄]SO₄;

е) Fe → FeSO₄ → Fe(NO₃)₂ → Fe(NO₃)₃ → Fe(OH)₃ → Fe₂O₃ → Fe;

ж) Ag → AgNO₃ → Ag₂CO₃ → Ag₂CrO₄ → Ag₂O → AgCl →
→ [Ag(NH₃)₂]Cl → AgBr → AgI.

Задание 2. Растворимость сульфида железа при некоторой температуре составляет $5,35 \cdot 10^{-9}$ в 100 см³ раствора. Рассчитайте произведение растворимости сульфида железа.

Задание 3. Какой объем раствора азотной кислоты с массовой долей 8 % ($\rho = 1,044$ г/см³) потребуется для растворения меди массой 24 г? Какой объем (н.у.) NO выделяется при этом?

Задание 4. Для рафинирования была взята черновая медь массой 1000 кг, в которой массовая доля примесей составляет 4 %. Какая масса рафинированной меди может быть получена из нее, если выход по току составляет 92 %?

Задание 5. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения совместного гидролиза, происходящего при смешивании растворов:

а) Cr(NO₃)₃ и K₂CO₃;

б) FeCl₃ и Na₂S.

Лабораторная работа «Железо, кобальт, никель, хром, марганец и их соединения»

Цель работы: изучить свойства тяжелых металлов и их соединений на примере железа, хрома, марганца.

Опыт 1. Действие кислот на железо.

Выполнение опыта. Налейте в одну пробирку 1–2 см³ разбавленной соляной кислоты, в другую – 1–2 см³ разбавленной серной кислоты, в третью – 1–2 см³ концентрированной соляной, в четвертую – 1–2 см³ концентрированной серной кислоты. В каждую пробирку опустите по кусочку железа. Какой газ выделяется в первых трех пробирках? Четвертую пробирку слегка нагрейте. Какой газ выделяется при нагревании?

Запись данных опыта. Составьте уравнения реакций растворения железа: в соляной кислоте, в разбавленной и концентрированной серной кислоте.

Опыт 2. Получение гидроксида железа (II).

Выполнение опыта. Налейте в пробирку 1–2 см³ свежеприготовленного раствора FeSO₄ и добавьте такой же объем щелочи. Наблюдайте образование почти белого осадка Fe(OH)₂. Почему его окраска быстро меняется на воздухе от почти белой до красно-бурой?

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций получения гидроксида железа (II) и его окисления на воздухе.

Опыт 3. Получение гидроксида кобальта (II) и его окисление.

Выполнение опыта. Налейте в пробирку 2–3 см³ раствора CoSO₄ и добавьте такой же объем щелочи. Наблюдайте образование почти голубого осадка основной соли (CoOH)₂SO₄. Нагрейте содержимое пробирки. Голубой цвет постепенно переходит в розовый, что указывает на образование гидроксида кобальта (II). Осадок перемешайте стеклянной палочкой и разделите на две пробирки. Одну оставьте на воздухе, а в другую добавьте 1–2 см³ бромной воды. Есть ли изменения в первой пробирке? Происходит ли окисление Co(OH)₂ кислородом воздуха? Что указывает на образование Co(OH)₃ во второй пробирке?

Запись данных опыта. Ответьте на поставленные вопросы. Напишите соответствующие уравнения реакций.

Опыт 4. Получение и свойства гидроксида никеля (II)

Выполнение опыта. Налейте в пробирку 2–3 см³ раствора NiSO₄ и добавьте такой же объем щелочи. Каков цвет образовавшегося осадка? Осадок перемешайте стеклянной палочкой и разделите на две пробирки. Одну оставьте на воздухе, а в другую добавьте 1–2 см³ бромной воды. Есть ли изменения в первой пробирке? Происходит ли окисление Ni(OH)₂ кислородом воздуха? Что происходит во второй пробирке?

Запись данных опыта. Ответьте на поставленные вопросы. Напишите соответствующие уравнения реакций. Сравните восстановительные свойства гидроксидов железа, кобальта, никеля в степени окисления +2.

Опыт 5. Получение и свойства оксида хрома (III).

Выполнение опыта. В сухую пробирку на 1/3 объема насыпьте кристаллический бихромат аммония. Закрепите пробирку в держателе и, держа ее наклонно, направляя отверстие пробирки в сторону от себя и других работающих, осторожно нагрейте верхний слой до начала реакции, после чего нагревание прекратите. Объясните происходящие явления. На полученный зеленый порошок оксида хрома подействуйте водой и разбавленной серной кислотой. Растворяется ли оксид хрома в воде и разбавленных кислотах?

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции разложения, учитывая, что образуется азот и вода. Укажите окислитель и восстановитель. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится данная реакция?

Опыт 6. Получение и свойства гидроксида хрома (III).

Выполнение опыта. В пробирку с раствором сульфата хрома по каплям прибавьте 2н NaOH до образования серо-зеленого осадка гидроксида хрома (III). Полученный осадок разделите на две пробирки. В одну из них прибавьте разбавленную соляную кислоту, а в другую – избыток щелочи до растворения осадка (раствор во второй пробирке сохраните до следующего опыта).

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций: а) получения гидроксида хрома (III); б) взаимодействия гидроксида хрома (III) с кислотой и со щелочью. Сделайте вывод о химическом характере гидроксида хрома (III).

Опыт 7. Восстановительные свойства солей хрома (III).

Выполнение опыта. К полученному в опыте 2 раствору $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ добавьте 1 см^3 щелочи и немного бромной воды. Нагрейте смесь на водяной бане до образования в растворе хромата натрия. На что указывает переход зеленой окраски в желтую?

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции окисления $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ в Na_2CrO_4 . Укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 8. Окислительные свойства солей хрома (VI).

Выполнение опыта.

а) к $1-2 \text{ см}^3$ раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, подкисленного серной кислотой, добавьте $1-2 \text{ см}^3$ раствора KNO_2 . Наблюдайте изменение окраски от оранжевой, обусловленной ионом $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, до зелёной, обусловленной ионом Cr^{3+} ;

б) к $1-2 \text{ см}^3$ раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, подкисленного серной кислотой, добавьте $1-2 \text{ см}^3$ раствора сульфида натрия. Наблюдайте образование серо-зелёного осадка гидроксида хрома (III).

Запись данных опыта. Напишите соответствующие уравнения реакций. Укажите окислитель и восстановитель. Чем (окислителем или восстановителем) в данных реакциях выступает $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и почему?

Опыт 9. Переход хромата калия в бихромат и обратно.

Выполнение опыта:

а) к $1-2 \text{ см}^3$ раствора K_2CrO_4 прибавьте $1-2 \text{ см}^3$ разбавленной серной кислоты. Наблюдайте изменение окраски. Объясните происходящее явление;

б) к $1-2 \text{ см}^3$ раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прилейте $1-2 \text{ см}^3$ раствора щелочи. Наблюдайте изменение окраски. Объясните происходящее явление.

Запись данных опыта. Напишите соответствующие уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

Опыт 10. Получение и свойства гидроксида марганца (II).

Выполнение опыта. К $1-2 \text{ см}^3$ раствора сульфата марганца по каплям прибавьте раствор гидроксида натрия. Образуется белый осадок гидроксида марганца (II). Полученный осадок разделите на три пробирки. Первую пробирку оставьте стоять на воздухе. Осадок постепенно темнеет вследствие окисления марганца (II) до Mn (IV). Во вторую про-

бирку добавьте разбавленную серную кислоту. В третью пробирку – раствор щелочи. В обоих ли случаях происходит растворение осадка?

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций:

а) получения гидроксида марганца (II) и его окисления кислородом воздуха в присутствии воды;

б) взаимодействия гидроксида марганца с серной кислотой в молекулярном и ионном виде.

Опыт 11. Получение сульфида марганца.

Выполнение опыта. К 1–2 см³ раствора сульфата марганца прибавьте раствор сульфида натрия. Что наблюдаете? Исследуйте отношение полученного осадка к действию разбавленных кислот.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде: а) получения сульфида марганца;

б) растворения сульфида марганца в кислоте.

Опыт 12. Восстановительные свойства солей марганца (II).

Выполнение опыта. К 1–2 см³ раствора сульфата марганца прилейте 1–2 см³ раствора едкого натра.

К образовавшемуся осадку добавьте и 1–2 см³ бромной воды. Отметьте изменение цвета осадка.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции, учитывая, что Mn (II) переходит в Mn (IV). Укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 13. Разложение перманганата калия при нагревании.

Выполнение опыта. На дно сухой пробирки поместите немного кристалликов перманганата калия. Пробирку закрепите в держателе, и, держа ее горизонтально, нагрейте до полного разложения перманганата на диоксид марганца, манганат калия и кислород (выделение кислорода и полноту разложения перманганата установите с помощью тлеющей лучинки). После охлаждения пробирки к сухому остатку прибавить 1 см³ воды. Отметьте цвет полученного раствора. Какое вещество находится в растворе, а какое – в осадке?

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции разложения перманганата калия. Укажите окислитель и восстановитель. К какому типу относится данная окислительно-восстановительная реакция?

ЛИТЕРАТУРА

1. Барковский, Е. В. Общая химия: учебное пособие. / Е. В. Барковский, С. В. Ткачев, Л. Г. Петрушенко. – Минск: Вышэйшая школа, 2013. – 639 с.
2. Грибанова, О. В. Общая и неорганическая химия: учебное пособие / О. В. Грибанова. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2013. – 249 с.
3. Общая и неорганическая химия: учебное руководство по курсу для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович, В. А. Красицкий, В. Н. Хвалюк и др.; под ред. И. Е. Шимановича. – 5-е изд. – Минск: РИВШ, 2014. – 114 с.
4. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Я. А. Угай. – 2-е изд., испр. – Москва: Высшая школа, 2000. – 527 с.
5. Ясинская, Н. Н. Химия: лабораторный практикум: учебно-методическое пособие / Н. Н. Ясинская, Е.П. Попко. – Витебск : УО «ВГТУ», 2023. – 237 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

Период	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII				
I	(H)						H ¹ Водород 1,00797	He ² Гелий 4,0026			Li ³ Литий 6,939	Атомный номер
II	Li ³ Литий 6,939	Be ⁴ Бериллий 9,0122	B ⁵ Бор 10,811	C ⁶ Углерод 12,01115	N ⁷ Азот 14,0067	O ⁸ Кислород 15,9994	F ⁹ Фтор 18,9984	Ne ¹⁰ Неон 20,179				
III	Na ¹¹ Натрий 22,9898	Mg ¹² Магний 24,305	Al ¹³ Алюминий 26,9815	Si ¹⁴ Кремний 28,086	P ¹⁵ Фосфор 30,9738	S ¹⁶ Сера 32,064	Cl ¹⁷ Хлор 35,453	Ar ¹⁸ Аргон 39,948				Относительная атомная масса
IV	K ¹⁹ Калий 39,102	Ca ²⁰ Кальций 40,08	Sc ²¹ Скандий 44,956	Ti ²² Титан 47,90	V ²³ Ванадий 50,942	Cr ²⁴ Хром 51,996	Mn ²⁵ Марганец 54,9380	Fe ²⁶ Железо 55,847	Co ²⁷ Кобальт 58,9330	Ni ²⁸ Никель 58,71		
	Cu ²⁹ Медь 63,546	Zn ³⁰ Цинк 65,37	Ga ³¹ Галлий 69,72	Ge ³² Германий 72,59	As ³³ Мышьяк 74,9216	Se ³⁴ Селен 78,96	Br ³⁵ Бром 79,904	Kr ³⁶ Криптон 83,80				
V	Rb ³⁷ Рубидий 85,47	Sr ³⁸ Стронций 87,62	Y ³⁹ Иттрий 88,905	Zr ⁴⁰ Цирконий 91,22	Nb ⁴¹ Ниобий 92,906	Mo ⁴² Молибден 95,94	Tc ⁴³ Технеций [99]	Ru ⁴⁴ Рутений 101,07	Rh ⁴⁵ Родий 102,905	Pd ⁴⁶ Палладий 106,4		
	Ag ⁴⁷ Серебро 107,868	Cd ⁴⁸ Кадмий 112,40	In ⁴⁹ Индий 114,82	Sn ⁵⁰ Олово 118,69	Sb ⁵¹ Сурьма 121,75	Te ⁵² Теллур 127,60	I ⁵³ Иод 126,9044	Xe ⁵⁴ Ксенон 131,30				
VI	Cs ⁵⁵ Цезий 132,905	Ba ⁵⁶ Барий 137,34	La ⁵⁷ Лантан 138,91	Hf ⁷² Гафний 178,49	Ta ⁷³ Тантал 180,948	W ⁷⁴ Вольфрам 183,85	Re ⁷⁵ Рений 186,2	Os ⁷⁶ Осмий 190,2	Ir ⁷⁷ Иридий 192,2	Pt ⁷⁸ Платина 195,09		
	Au ⁷⁹ Золото 196,967	Hg ⁸⁰ Ртуть 200,59	Tl ⁸¹ Таллий 204,37	Pb ⁸² Свинец 207,19	Bi ⁸³ Висмут 208,980	Po ⁸⁴ Полоний [210]*	At ⁸⁵ Астат [210]	Rn ⁸⁶ Радон [222]				
VII	Fr ⁸⁷ Франций [223]	Ra ⁸⁸ Радий [226]	Ac** ⁸⁹ Актиний [227]	Rf ¹⁰⁴ Резерфордий [261]	Db ¹⁰⁵ Дубний [262]	Sg ¹⁰⁶ Сиборгий [263]	Bh ¹⁰⁷ Борий [262]	Hs ¹⁰⁸ Хассий [265]	Mt ¹⁰⁹ Мейтнерий [266]			
* Лантаны	Ce ⁵⁸ Церий 140,12	Nd ⁶⁰ Неодим 144,24	Pm ⁶¹ Прометий [147]*	Eu ⁶³ Европий 151,96	Gd ⁶⁴ Гадолиний 157,25	Tb ⁶⁵ Тербий 158,924	Dy ⁶⁶ Диспрозий 162,50	Ho ⁶⁷ Гольмий 164,930	Er ⁶⁸ Эрбий 167,26	Tm ⁶⁹ Тулий 168,934	Yb ⁷⁰ Иттербий 173,04	Lu ⁷¹ Лютеций 174,97
	Th ⁹⁰ Торий 232,038	U ⁹² Уран 238,03	Np ⁹³ Нептуний [237]	Am ⁹⁵ Америций [243]	Cm ⁹⁶ Кюрий [247]	Bk ⁹⁷ Берклий [247]	Cf ⁹⁸ Калифорний [251]*	Es ⁹⁹ Эйнштейний [254]	Fm ¹⁰⁰ Фермий [257]	Md ¹⁰¹ Менделевий [257]	No ¹⁰² Нобелий [259]	Lr ¹⁰³ Лоренсий [261]

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Названия и формулы кислот и их кислотных остатков

Название кислоты	Формула кислоты	Кислотный остаток	Название кислотного остатка
Азотная	HNO_3	NO_3^-	нитрат
Азотистая	HNO_2	NO_2^-	нитрит
Бромоводородная	HBr	Br^-	бромид
Йодоводородная	HI	I^-	йодид
Кремниевая	H_2SiO_3	SiO_3^{2-}	силикат
Марганцовая	HMnO_4	MnO_4^-	перманганат
Марганцовистая	H_2MnO_4	MnO_4^{2-}	манганат
Метафосфорная	HPO_3	PO_3^-	метафосфат
Мышьяковая	H_3AsO_4	AsO_4^{3-}	арсенат
Мышьяковистая	H_3AsO_3	AsO_3^{3-}	арсенит
Ортофосфорная	H_3PO_4	PO_4^{3-}	ортофосфат (фосфат)
Пирофосфорная	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	пирофосфат (дифосфат)
Двухромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	дихромат
Родановодородная	HCNS	CNS^-	роданид
Серная	H_2SO_4	SO_4^{2-}	сульфат
Сернистая	H_2SO_3	SO_3^{2-}	сульфит
Сероводородная	H_2S	S^{2-}	сульфид
Угльная	H_2CO_3	CO_3^{2-}	карбонат
Фосфористая	H_3PO_3	PO_3^{3-}	фосфит
Фтороводородная (плавиковая)	HF	F^-	фторид
Хлороводородная (соляная)	HCl	Cl^-	хлорид
Хлорная	HClO_4	ClO_4^-	перхлорат
Хлорноватая	HClO_3	ClO_3^-	хлорат
Хлористая	HClO_2	ClO_2^-	хлорит
Хлорноватистая	HClO	ClO^-	гипохлорит
Хромовая	H_2CrO_4	CrO_4^{2-}	хромат
Циановодородная (синильная)	HCN	CN^-	цианид

ПРИЛОЖЕНИЕ В

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ

Анионы	КАТИОНЫ														H ⁺		
	K ⁺	Na ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Pb ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Al ³⁺		Cr ³⁺	Fe ³⁺
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Н	Р	Р	Р	-	Н	Р	Р	-	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Н	М	Р	М	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Н	Н	Р	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	-	-	Р
F ⁻	Р	Р	М	Н	Р	Р	Н	Н	Р	М	Р	Р	-	М	Р	М	Р
NO ₂ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	-	-	-	-	-	-	-	-	Р
HCOO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
PO ₄ ³⁻	Р	Р	Н	Н	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Н	Н	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	-	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	М	Р	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	-	Р
SiO ₃ ²⁻	Р	Р	Н	Н	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	-	-	Н
ОН ⁻	Р	Р	Р	М	Р	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	Н	Н	Н

Сильные основания Слабые основания не существуют в водном растворе

-растворимые
 -малорастворимые
 -нерастворимые

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Термодинамические характеристики некоторых веществ

Вещество	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль·К)
$Ag_{(к.)}$	0	0	42,69
$AgBr_{(к.)}$	- 99,16	- 94,90	107,10
$AgCl_{(к.)}$	-127,07	- 109,70	96,11
$Ag_2O_{(к.)}$	- 30,56	- 10,82	121,81
$Al_{(к.)}$	0	0	28,32
$Al_4C_3_{(к.)}$	- 209,0	- 196,0	88,95
$Al_2O_3_{(корунд)}$	-1676,0	- 1580,0	50,94
$Al(OH)_3_{(к.)}$	- 985,0	- 923,5	70,1
$Br_{2(ж.)}$	0	0	152,3
$Br_{2(г.)}$	30,92	3,14	245,35
$C_{(алмаз)}$	1,83	2,85	2,38
$C_{(графит)}$	0	0	5,74
$CO_{(г.)}$	- 110,5	- 137,14	197,54
$CO_{2(г.)}$	- 393,51	- 394,38	213,68
$CS_{2(ж.)}$	88,7	64,4	151,0
$CH_4_{(г.)}$	- 74,85	- 50,79	186,19
$C_2H_2_{(г.)}$	226,75	209,2	200,8
$C_2H_4_{(г.)}$	52,28	68,11	219,4
$C_2H_6_{(г.)}$	- 84,68	- 32,89	229,5
$C_3H_8_{(г.)}$	- 103,85	- 23,49	269,9
$C_6H_6_{(ж.)}$	- 49,0	- 124,5	172,8
$CH_3OH_{(ж.)}$	- 238,6	- 166,23	126,8
$C_2H_5OH_{(ж.)}$	- 277,7	- 174,76	160,7
$Ca_{(к.)}$	0	0	41,42
$CaCO_3_{(кальцит)}$	-1207,1	- 1128,76	92,88
$CaO_{(к.)}$	- 635,5	- 604,2	39,7
$Ca(OH)_2_{(к.)}$	- 986,2	- 898,5	83,4
$Ca_3(PO_4)_2_{(к.)}$	- 4137,6	- 3899,5	236,0
$CaSO_4_{(к.)}$	- 1424	- 1318,3	106,7
$CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(к.)}$	- 2021,1	- 1795,7	193,97
$Cl_{2(г.)}$	0	0	222,96

Продолжение приложения Г

Вещество	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль·К)
Cr _(к.)	0	0	23,76
Cr ₂ O _{3(к.)}	- 1141	- 1058	81,1
CrO _{3(к.)}	- 594,5	- 505,8	72,0
CuCl _{2(к.)}	- 172,4	- 131,4	118,8
CuO _(к.)	- 165,0	- 127,0	42,64
F _{2(г.)}	0	0	202,9
Fe _(к.)	0	0	27,15
FeCl _{2(к.)}	- 341,0	- 301,7	120,1
FeCl _{3(к.)}	- 390,8	- 328,7	154,4
FeO _(к.)	- 263,7	- 244,3	58,79
Fe ₂ O _{3(к.)}	- 822,16	- 740,98	89,96
Fe ₃ O _{4(к.)}	- 1117,7	- 1014,2	146,4
H _{2(г.)}	0	0	130,58
HBr _(г.)	- 35,98	- 53,5	198,5
HCl _(г.)	- 92,3	- 95,27	186,69
HCl _(р.)	-166,9	- 131,2	56,5
HF _(г.)	- 268,61	- 270,7	173,51
HI _(г.)	25,94	1,3	206,3
HNO _{3(ж.)}	- 174,7	- 80,3	156,6
H ₂ O _(г.)	- 241,82	- 228,61	188,7
H ₂ O _(ж.)	-285,84	-237,2	70,8
H ₂ O _{2(ж.)}	-187,8	- 120,4	109,6
H ₂ S _(г.)	- 20,17	- 33,01	205,6
I _{2(к.)}	0	0	116,73
I _{2(г.)}	62,34	19,4	260,58
KCl _(к.)	- 435,9	- 408,3	82,7
KOH _(к.)	- 425,8	- 380,2	59,41
LiOH _(к.)	- 487,8	- 443,9	42,7
Li ₂ O _(к.)	- 598,7	- 562,1	37,9
Mg _(к.)	0	0	32,55
MgCl _{2(к.)}	- 641,6	- 592,1	89,6
MgO _(к.)	- 601,24	- 569,4	26,94
Mg(OH) _{2(к.)}	- 924,7	- 833,8	63,14

Продолжение приложения Г

Вещество	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/(моль·К)
$MnO_{2(к.)}$	- 519,4	- 464,8	53,14
$N_{2(г.)}$	0	0	191,5
$NH_{3(г.)}$	- 46,19	- 16,66	192,5
$NH_4OH_{(р.)}$	- 361,2	- 254,2	165,4
$NH_4Cl_{(к.)}$	- 314,4	- 203,0	94,6
$NH_4NO_{3(к.)}$	- 365,4	- 183,8	151
$N_2O_{(г.)}$	82,0	104,1	219,9
$NO_{(г.)}$	90,37	86,71	210,62
$NO_{2(г.)}$	33,50	51,8	240,45
$N_2O_{4(г.)}$	9,66	98,28	304,3
$NaCl_{(к.)}$	- 410,9	- 384,0	72,33
$NaOH_{(к.)}$	- 427,8	- 381,1	64,18
$Na_2SO_{4(к.)}$	- 1384,6	- 1266,8	149,4
$Na_2SiO_{3(к.)}$	-1525,4	- 1427,0	113,8
$Na_2CO_{3(к.)}$	- 1130,9	- 1047,7	136,0
$NaNO_{3(р.)}$	- 446,2	- 372,4	207,0
$Ni_{(к.)}$	0	0	29,86
$NiO_{(к.)}$	- 239,7	- 211,7	38,0
$O_{2(г.)}$	0	0	205,04
$O_{3(г.)}$	142,3	163,4	238,8
$P_{(белый)}$	0	0	41,1
$P_2O_{5(к.)}$	- 1492	- 1348,8	114,5
$Pb_{(к.)}$	0	0	64,9
$PbSO_{4(к.)}$	- 918,1	- 811,2	147,28
$PbO_{(к.)}$	- 219,3	- 189,1	66,1
$PbO_{2(к.)}$	- 276,6	- 219,0	76,44
$S_{(ромб.)}$	0	0	31,88
$SO_{2(г.)}$	- 296,9	- 300,4	248,1
$SO_{3(г.)}$	- 395,2	- 370,4	256,23
$SiO_{2(а-кварц)}$	- 859,3	-805,0	41,8
$Ti_{(к.)}$	0	0	30,6
$TiO_{2(к.)}$	- 943,9	- 888,6	50,3
$Zn_{(к.)}$	0	0	41,59
$ZnCl_{2(к.)}$	- 415,9	- 369,2	108,4
$ZnO_{(к.)}$	- 349,0	- 318,2	43,5

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

**Константы диссоциации некоторых слабых электролитов при 25 °С
(для электролитов, диссоциирующих ступенчато, приведены величины, соответствующие первой ступени диссоциации)**

Соединение	К	Соединение	К
H ₂ SO ₃	1,7 · 10 ⁻²	H ₂ S	1,1 · 10 ⁻⁷
H ₃ PO ₄	7,1 · 10 ⁻³	HCN	7 · 10 ⁻¹⁰
HClO ₂	5 · 10 ⁻³	C ₆ H ₅ OH	1,0 · 10 ⁻¹⁰
CH ₂ ClCOOH	1,4 · 10 ⁻³	NH ₄ OH	1,8 · 10 ⁻⁵
H ₃ AsO ₄	5,9 · 10 ⁻³	AgOH	1,1 · 10 ⁻⁴
HF	6,6 · 10 ⁻⁴	Zn(OH) ₂	1,3 · 10 ⁻³
HNO ₂	4 · 10 ⁻⁴	Cu(OH) ₂	2,6 · 10 ⁻⁵
HCOOH	1,8 · 10 ⁻⁴	H ₂ SiO ₃	2,2 · 10 ⁻¹⁰
CH ₃ COOH	1,8 · 10 ⁻⁵	H ₂ B ₄ O ₇	1,8 · 10 ⁻⁴
H ₂ CO ₃	4,5 · 10 ⁻⁷	Fe(OH) ₃	1,7 · 10 ⁻⁹
HClO	4 · 10 ⁻⁸	Fe(OH) ₂	6,3 · 10 ⁻³

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

**Произведения растворимости некоторых
труднорастворимых в воде соединений при 25 °С**

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgBr	5,0 · 10 ⁻¹³	NiS	3,0 · 10 ⁻²¹
AgBrO ₃	5,8 · 10 ⁻⁵	LiF	3,8 · 10 ⁻³
AgI	2,3 · 10 ⁻¹⁶	Li ₂ CO ₃	1,9 · 10 ⁻³
BaC ₂ O ₄	1,1 · 10 ⁻⁷	Li ₃ PO ₄	3,2 · 10 ⁻⁹
CaSO ₄	3,7 · 10 ⁻⁵	Mg(OH) ₂	6,8 · 10 ⁻¹²
Cd(OH) ₂	4,3 · 10 ⁻¹⁵	MnS	1,1 · 10 ⁻¹³
CsIO ₃	1,0 · 10 ⁻²	Pb ₃ (AsO ₄) ₂	4,0 · 10 ⁻³⁶
CsMnO ₄	9,1 · 10 ⁻⁵	PbC ₂ O ₄	7,3 · 10 ⁻¹¹
Fe(OH) ₂	7,9 · 10 ⁻¹⁶	SrCrO ₄	2,7 · 10 ⁻⁵
FeS	3,4 · 10 ⁻¹⁷	ZnS	7,9 · 10 ⁻²⁴
KClO ₄	1,0 · 10 ⁻²		

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплексный ион	$K_{\text{нест}}$	Комплексный ион	$K_{\text{нест}}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,3 \cdot 10^{-8}$	$[\text{HgCl}]^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$8,0 \cdot 10^{-22}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,5 \cdot 10^{-30}$
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$1,4 \cdot 10^{-20}$	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$5,9 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$3,1 \cdot 10^{-33}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$5,0 \cdot 10^{-39}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
$[\text{AuBr}_2]^-$	$3,5 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]$	$3,6 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,0 \cdot 10^{-27}$	$[\text{ZnCl}_4]^{2-}$	1
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-28}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1,0 \cdot 10^{-24}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{CuI}_2]^-$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$[\text{FeCl}_4]^-$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$		

ПРИЛОЖЕНИЕ И

Стандартные электродные потенциалы металлов при 25 °С

Электрод	Электродная реакция	φ^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ ↔ Li	-3,045
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ ↔ K	-2,925
Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + e ⁻ ↔ Rb	-2,925
Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + e ⁻ ↔ Cs	-2,923
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Ba	-2,906
Sr ²⁺ /Sr	Sr ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Sr	-2,890
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ ↔ Na	-2,714
La ³⁺ /La	La ³⁺ + 3e ⁻ ↔ La	-2,522
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Mg	-2,363
Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Be	-1,847
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Al	-1,662
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Ti	-1,628
V ²⁺ /V	V ²⁺ + 2e ⁻ ↔ V	-1,186
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Mn	-1,179
Cr ²⁺ /Cr	Cr ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cr	0,913
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Cr	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cd	-0,403

Электрод	Электродная реакция	φ^0 , В
Tl ⁺ /Tl	Tl ⁺ + e ⁻ ↔ Tl	-0,335
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Ni	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Pb	-0,126
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Fe	-0,036
2H⁺/H₂	2H⁺ + 2e⁻ ↔ H₂	0,000
Sn ⁴⁺ /Sn	Sn ⁴⁺ + 4e ⁻ ↔ Sn	+0,050
Sb ³⁺ /Sb	Sb ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Sb	+0,020
Bi ³⁺ /Bi	Bi ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Bi	+0,230
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cu	+0,337
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e ⁻ ↔ Cu	+0,520
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ ↔ Fe ²⁺	+0,770
Hg ₂ ²⁺ /2Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ ↔ 2Hg	+0,788
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ ↔ Ag	+0,799
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Hg	+0,854
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Pd	+0,987
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Pt	+1,200
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Au	+1,498
Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e ⁻ ↔ Au	+1,691

Учебное издание

ХИМИЯ

Лабораторный практикум

Составители:

Попко Елена Павловна
Ясинская Наталья Николаевна

Редактор *Р.А. Никифорова*

Корректор *А.С. Прокопюк*

Компьютерная верстка *Ю.И. Марущак*

Подписано к печати 11.04.2025. Формат 60x90¹/₁₆. Усл. печ. листов 9,3.
Уч.-изд. листов 11,8. Тираж 40 экз. Заказ № 87.

Учреждение образования

«Витебский государственный технологический университет»
210038, г. Витебск, Московский пр-т, 72.

Отпечатано на ризографе учреждения образования

«Витебский государственный технологический университет»

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/172 от 12 февраля 2014 г.

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 3/1497 от 30 мая 2017 г.