

Министерство образования и науки Российской Федерации

Амурский государственный университет

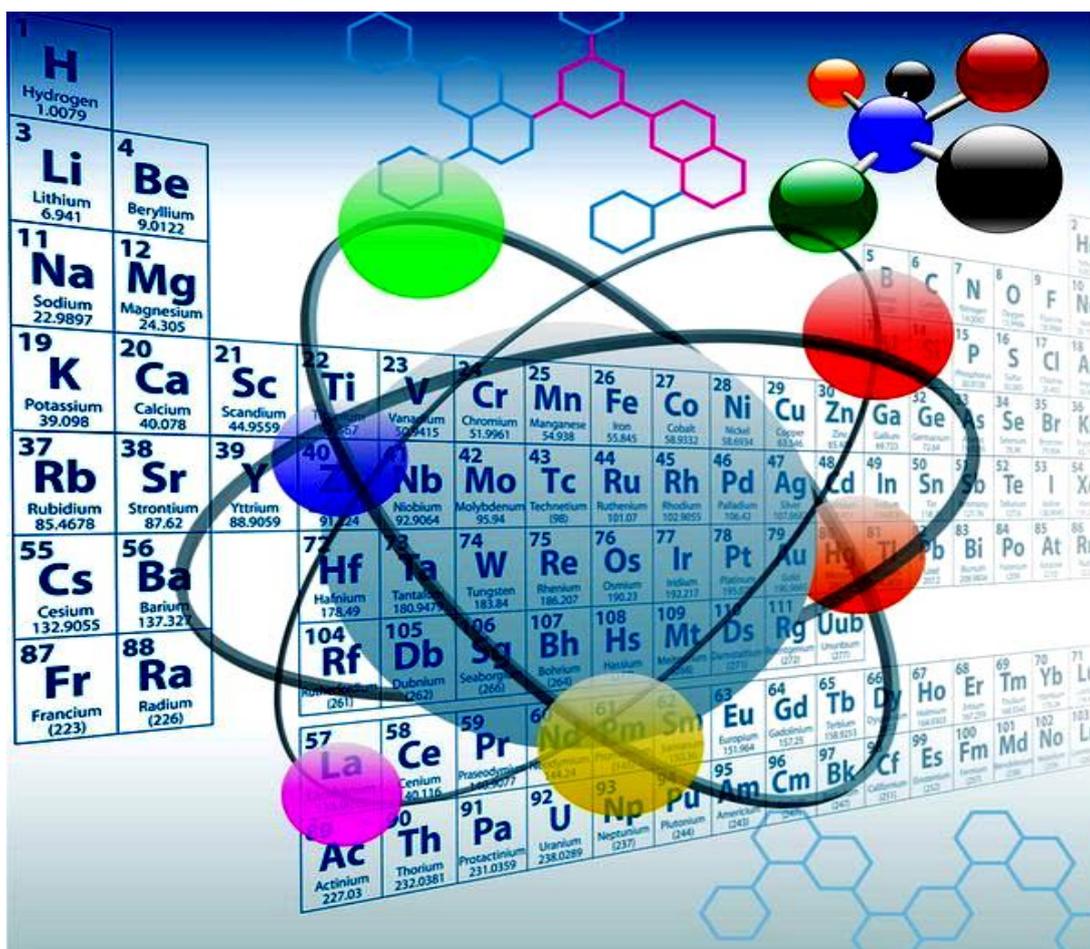
Инженерно-физический факультет

В.И. Митрофанова, С.А. Лескова

ХИМИЯ.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Учебное пособие



Благовещенск

2019

Составители: Митрофанова В.И., Лескова С.А.

Химия. Лабораторный практикум. Учебное пособие. / Благовещенск:
Амурский гос. ун-т, 2019. – 210 с.

Пособие предназначено для студентов направления подготовки 03.03.02 «Физика». Данное учебное пособие представляет собой содержательное руководство к лабораторным занятиям, сочетающее теоретическую часть к каждой теме занятий и описание проведения лабораторных работ.

Теоретическая часть содержит сведения по основным разделам общей и неорганической химии. Экспериментальная часть включает 20 лабораторных работ, выполнение которых позволит студентам закрепить теоретические знания и приобрести практические умения и навыки в работе с реактивами, оборудованием и приборами.

Для закрепления полученных знаний, умений и навыков, для защиты лабораторных работ ко всем разделам пособия предлагаются контрольные вопросы.

В авторской редакции

Рецензенты: Е.В.Корнеева, канд. хим. наук, старший научный сотрудник
Института геологии и природопользования ДВО РАН;
Г.Г.Охотникова, доцент кафедры Химии и естествознания
АмГУ, канд. техн. наук.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	5
Раздел I. Основные химические понятия и законы химии.....	8
1.1. Основные химические понятия.....	8
1.2. Основные классы и номенклатура неорганических соединений...10	
Лабораторная работа № 1. Получение и свойства неорганических соединений.....	19
1.3. Закон эквивалентов.....	22
Раздел II. Строение атома.....	24
Раздел III. Периодический закон и периодическая система химических элементов.....	31
Раздел IV. Химическая связь.....	34
Раздел V. Закономерности протекания химических реакций.....	50
5.1. Основы термодинамики химических реакций.....	50
Лабораторная работа № 2. Тепловые эффекты химических реакций ...	58
5.2. Химическая кинетика. Скорость химических реакций.....	62
5.3. Химическое равновесие.....	65
Лабораторная работа № 3. Скорость химических реакций.....	69
5.4. Фазовые равновесия. Термический анализ.....	73
Лабораторная работа № 4. Термический анализ	78
Раздел VI. Общие свойства растворов.....	80
6.1. Способы выражения концентраций растворов.....	83
Лабораторная работа № 5. Приготовление растворов заданных концентраций.....	84
6.2. Свойства растворов неэлектролитов.....	89
Лабораторная работа № 6. Определение молярной массы неэлектролита по температуре кристаллизации его раствора.....	92
6.3. Свойства растворов электролитов.....	94
Лабораторная работа № 7. Электролитическая диссоциация.....	102
6.4. Гидролиз солей.....	104
Лабораторная работа № 10. Гидролиз солей.....	107

Раздел VII. Окислительно-восстановительные реакции.....	109
Лабораторная работа № 9. Окислительно-восстановительные реакции.....	116
Раздел VIII. Электрохимия.....	118
8.1. Электроды. Электродные потенциалы.....	118
8.2. Гальванический элемент.....	123
8.3. Электролиз.....	125
Раздел IX. Комплексные соединения.....	131
Лабораторная работа № 10. Комплексные соединения.....	135
Раздел X. Коллоидные растворы.....	138
Лабораторная работа № 11. Коллоидные растворы.....	144
Раздел XI. Поверхностные явления. Адсорбция.....	146
Лабораторная работа № 12. Изучение адсорбции уксусной кислоты на угле.....	153
Раздел XII. Общие свойства неметаллов.....	154
Лабораторная работа № 13. Свойства неметаллов.....	158
Лабораторная работа № 14. p-элементы VII группы.....	161
Лабораторная работа № 15. p-элементы VI группы.....	163
Лабораторная работа № 16. p-элементы V группы.....	165
Лабораторная работа № 17. p-элементы IV группы.....	168
Лабораторная работа № 18. p-элементы III группы.....	170
Раздел XIII. Общие свойства металлов.....	172
Лабораторная работа № 19. Химические свойства металлов.....	178
Лабораторная работа № 20. Химические свойства d-элементов.....	179
Библиографический список.....	185
Приложение 1. Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории.....	186
Приложение 2-12. Справочные таблицы.....	191

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие «Химия. Лабораторный практикум» подготовлено в соответствии с программой курса по химии и предназначено для студентов направления подготовки 03.03.02 – Физика, где химия является базовым предметом при подготовке бакалавров этого направления подготовки.

Дисциплина «Химия» необходима для дальнейшего освоения других дисциплин, в частности, методов химического, физического и физико-химического анализа, специальных глав химии, медицинской биохимии и др. В предлагаемом пособии рассмотрены все основные разделы курса общей и неорганической химии. Теоретический материал поможет студентам освоить и закрепить основополагающие химические понятия и законы. Он является теоретической базой при подготовке к лабораторным работам, которые по ряду тем совмещены с семинарскими и практическими занятиями. А контрольные вопросы в конце каждой темы помогут проверить правильность усвоения материала, способность применять полученные знания для решения конкретных задач и для защиты лабораторных работ.

Пособие включает 20 лабораторных работ, выполнение которых способствует формированию у студентов экспериментальных навыков работы с химическим оборудованием, посудой и реактивами, умений правильно проводить наблюдения за химическими экспериментами, закреплению полученных теоретических знаний. Так как лабораторные работы содержат элементы исследований, это позволит студентам одновременно овладевать и исследовательскими навыками, применяя их при подготовке курсовых и других видов практических работ. Перечень тем лабораторных работ обусловлен требованиями подготовки бакалавров данного направления подготовки и программой курса, а также наличием приборного обеспечения, оборудования и реактивов, необходимых для их проведения. Ведущему преподавателю предоставляется определенная свобода выбора экспериментальных работ и заданий, наиболее соответствующих направлению подготовки бакалавров-физиков и материальному обеспечению кафедры.

Пособие снабжено рисунками, таблицами, схемами. Необходимые справочные материалы, таблицы, а также правила поведения и техники безопасности в химической лаборатории приведены в приложении.

Ознакомление с теоретическим материалом и выполнение лабораторных работ будут способствовать не только развитию химической грамотности, но и расширению кругозора будущих бакалавров и более глубокому пониманию основ и возможностей химии.

Целью освоения дисциплины химия является – формирование у будущих специалистов объективного и целостного естественнонаучного мировоззрения; углубление, развитие и систематизация химических знаний, необходимых для освоения ряда изучаемых дисциплин, подготовка специалистов, владеющих основами химических знаний и понимающих суть химических превращений, умеющих практически определять качественный и количественный состав исследуемых соединений.

Задачами дисциплины химия являются:

– углубление и систематизация химических знаний, необходимых студентам для изучения ряда физических дисциплин (физики конденсированного состояния, основ материаловедения и инженерных знаний, физики полупроводников и диэлектриков), а также физико-химических методов анализа, безопасности жизнедеятельности, специальных глав химии/медицинской биохимии, медицинской электроники/биофизики и др.;

– овладение фундаментальными понятиями, законами и теориями химии, необходимых при решении физико-химических проблем в области научных исследований и практической деятельности;

– формирование навыков проведения химического эксперимента, умения выделять конкретное химическое содержание в прикладных задачах учебной и профессиональной деятельности;

– раскрытие роли и места химии в развитии научно-технического прогресса; роли отечественных и зарубежных ученых в развитии химической науки.

В процессе освоения дисциплины химия студенты должны обладать следующими **общепрофессиональными компетенциями** (ОПК):

- способностью использовать в профессиональной деятельности базовые естественнонаучные знания, включая знания о предмете и объектах изучения, методах исследования, современных концепциях, достижениях и ограничениях естественных наук (ОПК-1);

- способностью получить организационно-управленческие навыки при работе в научных группах и других малых коллективах исполнителей (ОПК-9).

Замечания и пожелания по содержанию пособия направлять на кафедру «Химии и естествознания» АмГУ.

1.1. ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ

Химия – наука, изучающая строение и свойства веществ, а также их превращения, сопровождающиеся изменением состава и/или строения. Предметом изучения химии являются химические элементы и их соединения. **Химический элемент** – это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра. **Химическое вещество** – совокупность ионов, атомов, молекул или радикалов определенного состава и строения, образующая однородную фазу. Химические вещества могут находиться в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. Любое вещество состоит из частиц, т.е. имеет прерывное или дискретное строение. Принцип дискретности лежит в основе атомно-молекулярного учения, выдающаяся роль в развитии которого принадлежит М.В. Ломоносову (1741 г.).

Основные положения атомно-молекулярного учения:

1. Все вещества состоят из молекул, атомов или ионов. **Молекула является мельчайшей частицей вещества, сохраняющей его химические свойства.**

2. Молекулы находятся в постоянном движении. С повышением температуры скорость движения (или частота колебаний) молекул возрастает.

3. Молекулы различных веществ различаются размерами, массой, строением и химическими свойствами.

4. Молекулы могут состоять как из атомов одного элемента (простые вещества), так и из атомов разных элементов (сложные вещества).

Атомами называют мельчайшие частицы химического элемента, сохраняющие его химические свойства. Атомы нельзя разложить химическим путем.

Поскольку атомы и молекулы имеют чрезвычайно малые массы, использовать их в химических расчетах неудобно. Так, масса атома

кислорода равна $2,667 \cdot 10^{-26}$ кг, а масса молекулы воды равна $2,992 \cdot 10^{-26}$ кг. Поэтому атомные и молекулярные массы выражают в относительных единицах. В 1961 г принята единая шкала относительных атомных масс, которые измеряют в атомных единицах массы (а.е.м.). За **атомную единицу массы** принимается 1/12 часть массы нуклида ^{12}C (1 а.е.м. = $1,6605 \cdot 10^{-27}$ кг). **Относительная атомная масса** (A_r) – это масса атома, выраженная в атомных единицах массы. **Относительная молекулярная масса** (M_r) – это масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы.

Наряду с единицами массы и объема в химии используется единица количества вещества – моль. **Моль** (n , ν) – это количество вещества, содержащее столько молекул, атомов, ионов или других структурных единиц, сколько атомов содержится в 12 граммах нуклида углерода ^{12}C . Количество частиц в одном моле любого вещества одинаково и равно $6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ (постоянная Авогадро). Масса одного моля вещества называется его **молярной массой**. Она равна отношению массы вещества к его количеству: $M = m/\nu$ (г/моль). Следовательно, массу атома (молекулы) можно найти, как отношение молярной массы элемента (вещества) к постоянной Авогадро. Масса атома (молекулы) также равна произведению относительной атомной (молекулярной) массы на атомную единицу массы. Например, $m(\text{H}_2\text{O}) = 18,016 / (6,02 \cdot 10^{23}) = 18,016 \cdot 1,6605 \cdot 10^{-27} = 2,992 \cdot 10^{-26}$ кг.

Для веществ в газообразном состоянии удобнее пользоваться **молярным объемом** – это объем, который занимает 1 моль газообразного вещества при нормальных условиях (н.у.): $V_m = V/\nu$ (л/моль). Нормальными считаются условия, если $p = 101,325$ кПа, $t = 0$ °С. Так как в 1 моль вещества содержится постоянное число частиц, то любое газообразное вещество при н.у. будет занимать один и тот же объем: $V_m = 22,4$ л/моль.

Контрольные вопросы:

1. Дайте понятия химическому элементу, атому, молекуле.
2. Сформулируйте основные положения атомно-молекулярного учения.
3. Что такое атомная единица массы? Что такое относительная атомная и относительная молекулярная массы?

4. Что такое моль? Чему равна постоянная Авогадро?
5. Что такое молярная масса и молярный объем?
6. Чему равен молярный объем?
7. Какие условия называют нормальными?

1.2. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ И НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Количество неорганических соединений огромно. Современная система классификации делит их на две большие группы – простые и сложные.

Простыми называются вещества, состоящие из атомов только одного элемента: сера, кислород, углерод, магний, железо и др. Простые вещества классифицируются на металлы и неметаллы. К типичным металлам относятся щелочные и щелочноземельные элементы, большинство элементов побочных подгрупп.

К неметаллам относятся водород, бор, углерод, кремний, азот, фосфор, мышьяк, кислород, сера, селен, теллур, галогены и инертные газы.

Металлы отличаются характерным металлическим блеском, ковкостью, тягучестью, могут прокатываться в листы или вытягиваться в проволоку, обладают хорошей теплопроводностью и электропроводностью. При комнатной температуре все металлы, кроме ртути, находятся в твердом состоянии.

Неметаллы не обладают характерным для металлов блеском, хрупкие, очень плохо проводят тепло и электрический ток. При комнатной температуре существуют в твердом, жидком или газообразном состоянии.

Молекулы простых веществ могут быть одноатомными: Fe, Cu, Ne; двухатомными: H₂, O₂, Cl₂, N₂; трехатомными: O₃, многоатомными: P₄, S₈.

Сложные вещества состоят из атомов разных химических элементов. Их можно разделить по составу на 4 класса: оксиды, гидроксиды, кислоты и соли.

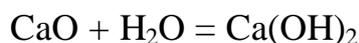
1. Оксиды

Оксидами называют соединения, состоящие из двух элементов, один из которых – кислород в степени окисления -2: Na_2O , CaO , Al_2O_3 , N_2O_5 , CO_2 , SO_3 . Оксиды бывают несолеобразующие и солеобразующие. Несолеобразующие, или безразличные, оксиды не образуют гидратных соединений и солей: NO , CO , N_2O . Солеобразующие оксиды по функциональным признакам делятся на основные, кислотные и амфотерные.

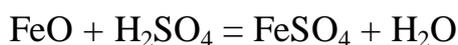
Основными называются оксиды, которые образуют соли при взаимодействии с кислотами или кислотными оксидами. Основным оксидам соответствуют основания. Например, оксиду кальция CaO соответствует основание гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, оксиду кадмия CdO – гидроксид кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Основные оксиды образуют металлы в низкой степени окисления (+1, +2): щелочные и щелочноземельные металлы, медь, железо, марганец, никель, кобальт и др.

Химические свойства основных оксидов

- Оксиды щелочных и щелочноземельных элементов легко взаимодействуют с водой, образуя основания:



- Основные оксиды взаимодействуют с кислотами с образованием солей:



- Основные оксиды взаимодействуют с кислотными оксидами с образованием солей:



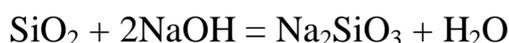
Кислотными называются оксиды, которые при взаимодействии с основаниями или основными оксидами образуют соли. Кислотным оксидам соответствуют кислоты. Например, оксиду хрома(VI) CrO_3 соответствует хромовая кислота H_2CrO_4 , оксиду кремния SiO_2 – кремневая кислота H_2SiO_3 . К кислотным относятся оксиды неметаллов и оксиды металлов в высокой степени окисления (+5, +6, +7): SiO_2 , CO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7 , Mn_2O_7 , V_2O_5 , CrO_3 и др.

Химические свойства кислотных оксидов

- Некоторые кислотные оксиды взаимодействуют с водой с образованием кислот:



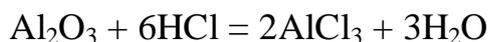
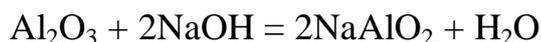
- Кислотные оксиды взаимодействуют с основаниями, образуя соли:



- Кислотные оксиды взаимодействуют с основными оксидами с образованием солей:



Амфотерные оксиды проявляют свойства как кислотных, так и основных оксидов. Они взаимодействуют и с кислотами и с основаниями с образованием солей.



Такие оксиды образуют некоторые металлы в степени окисления +2 (BeO, ZnO, SnO, PbO) и почти все металлы в степени окисления +3 и +4 (Al₂O₃, SnO₂, PbO₂, Sb₂O₃).

Название оксидов образуется из слова "оксид" и русского названия химического элемента в родительном падеже. Для элементов с переменной степенью окисления степень окисления указывают римскими цифрами в круглых скобках. Например, P₂O₅ – оксид фосфора(V), MnO – оксид марганца(II), MnO₂ – оксид марганца(IV). Если элемент проявляет только одну степень окисления, то ее значение можно не указывать. Например, CaO – оксид кальция.

2. Гидроксиды

Гидроксиды – это сложные вещества, в состав которых входят гидроксогруппы OH.

По функциональным признакам гидроксиды делят на основные, кислотные и амфотерные.

Основные гидроксиды – основания – это вещества, которые при диссоциации в водных растворах образуют в качестве анионов только гидроксид-ионы OH^- . Основания подразделяются на растворимые и нерастворимые. Растворимые в воде основания называют щелочами. К щелочам относятся гидроксиды щелочных металлов – LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH и щелочноземельных металлов – Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2 . Гидроксиды остальных металлов в воде нерастворимы: Mg(OH)_2 , Ni(OH)_2 , Cu(OH)_2 , Fe(OH)_3 , Sn(OH)_2 и др. Кроме того, основания различаются по кислотности. Кислотность основания определяется числом гидроксогрупп в его молекуле. Так, NaOH , KOH – однокислотные основания; Ca(OH)_2 , Cu(OH)_2 – двухкислотные основания; Fe(OH)_3 – трехкислотное основание.

Основания диссоциируют в водных растворах с образованием катиона металла и гидроксид-иона:

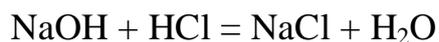


Многокислотные основания диссоциируют ступенчато:

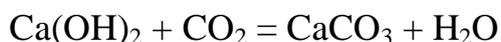


Химические свойства оснований.

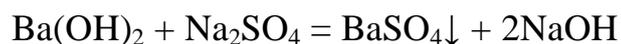
- Основания взаимодействуют с кислотами с образованием солей:



- Основания взаимодействуют с кислотными оксидами с образованием солей:



- Основания взаимодействуют с солями, если в результате образуется нерастворимое соединение:

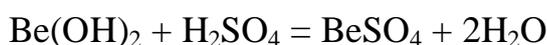


Название оснований образуется из слова “гидроксид” и русского названия химического элемента в родительном падеже. Для элементов с переменной степенью окисления степень окисления указывают римскими цифрами в круглых скобках. Например, Fe(OH)_2 – гидроксид железа(II), Fe(OH)_3 – гидроксид железа(III). Если элемент проявляет только одну

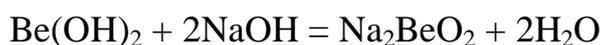
степень окисления, то ее значение можно не указывать. Например, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – гидроксид кальция.

Кислотные гидроксиды – $\text{SO}_2(\text{OH})_2$, $\text{NO}_2(\text{OH})$, $\text{MnO}_3(\text{OH})$, $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ – проявляют свойства кислот. Их названия образуются по правилам, установленным для кислот (см. ниже).

Амфотерные гидроксиды проявляют как основные, так и кислотные свойства. Они соответствуют амфотерным оксидам. Амфотерные гидроксиды ведут себя как основания при взаимодействии с кислотами с образованием солей:



Образуя соли при взаимодействии с основаниями, они проявляют кислотные свойства:



Названия амфотерных гидроксидов образуются по правилам, установленным для оснований. Например, $\text{Be}(\text{OH})_2$ – гидроксид бериллия.

3. Кислоты

Кислоты – это сложные вещества, которые при диссоциации в водных растворах в качестве катионов образуют только катионы водорода H^+ . Анионами в составе кислот являются кислотные остатки. По наличию кислорода в своем составе, кислоты делятся на бескислородные (например, HBr , H_2S) и кислородсодержащие (H_3PO_4 , HNO_3). Число атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться атомами металла, определяет ее основность. По этому признаку различают одноосновные кислоты – HCl , HNO_3 , HMnO_4 ; двухосновные кислоты – H_2SO_4 , H_2CO_3 , H_2S ; трехосновные кислоты – H_3PO_4 и т.д.

Кислоты диссоциируют в водных растворах на катионы водорода и анионы кислотного остатка:

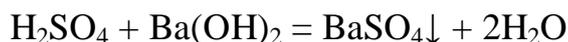


Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:



Химические свойства кислот.

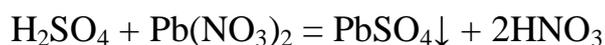
- Кислоты взаимодействуют с основаниями с образованием солей:



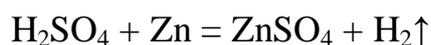
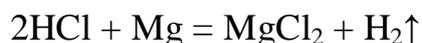
- Кислоты взаимодействуют с основными оксидами с образованием солей:



- Кислоты взаимодействуют с солями, если в результате образуется нерастворимое соединение:



- Кислоты взаимодействуют с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, с выделением водорода:



Названия кислот производят от элемента, образующего кислоту, с добавлением слова “кислота”. В случае бескислородных кислот к названию элемента или группы элементов, образующих кислоту, добавляют суффикс “о” и окончание “водородная” (см. таблицу). Названия кислородсодержащих кислот зависят от степени окисления кислотообразующего элемента. Если элемент находится в высшей или любой единственной степени окисления, то названия кислот оканчивается на “**-ная**”, “**-овая**”, “**-евая**”. Для элемента в промежуточной степени окисления (+5) название кислоты оканчивается на “**-новатая**”; для элемента в промежуточных степенях окисления (+3) и (+4) название кислоты оканчивается на “**-истая**”, “**-овистая**”; для элемента в низшей положительной степени окисления (+1) название кислоты оканчивается на “**-новатистая**”. Если элемент, находясь в одной и той же степени окисления, образует несколько кислот, то название кислоты, содержащей меньшее число атомов кислорода, имеет приставку “**мета-**”, а название кислоты с большим числом атомов кислорода – приставку “**орто-**” (см. таблицу).

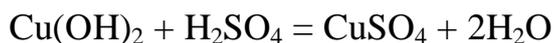
Формула кислоты	Название кислоты	Название кислотного остатка
HF^{-1}	фтороводородная	фторид
HCl^{-1}	хлороводородная	хлорид
HI^{-1}	иодоводородная	иодид
HBr^{-1}	бромоводородная	бромид
H_2S^{-2}	сероводородная	сульфид
HCN^{-1}	циановодородная	цианид
$\text{H}_2\text{Si}^{+4}\text{O}_3$	кремниевая	силикат
$\text{H}_2\text{C}^{+4}\text{O}_3$	угольная	карбонат
$\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$	серная	сульфат
$\text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$	сернистая	сульфит
HN^{+5}O_3	азотная	нитрат
HN^{+3}O_2	азотистая	нитрит
$\text{H}_3\text{As}^{+5}\text{O}_4$	мышьяковая	арсенат
$\text{H}_3\text{As}^{+3}\text{O}_3$	мышьяковистая	арсенит
$\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$	хлорная	перхлорат
$\text{HCl}^{+5}\text{O}_3$	хлорноватая	хлорат
$\text{HCl}^{+3}\text{O}_2$	хлористая	хлорит
HCl^{+1}O	хлорноватистая	гипохлорит
$\text{HMn}^{+7}\text{O}_4$	марганцовая	перманганат
$\text{H}_2\text{Mn}^{+6}\text{O}_4$	марганцовистая	манганат
$\text{H}_3\text{P}^{+5}\text{O}_4$	ортофосфорная	фосфат
HP^{+5}O_3	метафосфорная	метафосфат
$\text{H}_3\text{P}^{+3}\text{O}_3$	фосфористая	фосфит
$\text{H}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$	хромовая	хромат
$\text{H}_2\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7$	двуххромовая	дихромат

Названия кислотных остатков кислот также зависят от степени окисления кислотообразующего элемента. Названия кислотных остатков бескислородных кислот (отрицательная степень окисления элемента) оканчиваются на “-ид”. Если элемент находится в высшей или единственной степени окисления, название кислотного остатка заканчивается на “-ат”. Если элемент может быть в двух степенях окисления – высшей и низшей, то названия кислотных остатков заканчиваются, соответственно, на “-ат” и “-ит”. Названия кислотных остатков, образованных элементами, которые могут проявлять три различные степени окисления, оканчиваются, соответственно для высшей, промежуточной и низшей степени окисления, на “-ат”, “-ит” и “-ит” с приставкой “гипо-”. В названиях анионов с четырьмя различными степенями окисления элемента применяют соответственно

суффиксы “-ат” с приставкой “пер-” (для высшей степени окисления элемента), “-ат”, “-ит” и “-ит” с приставкой “гипо-”. Формулы (с указанием степеней окисления элементов, образующих кислоты) и названия наиболее распространенных кислот, а также соответствующих кислотных остатков приведены в таблице.

4. Соли

Соли – это сложные вещества, состоящие из катионов металла и анионов кислотного остатка. Их можно рассматривать как продукты замещения ионов водорода в молекулах кислоты ионами металла или как продукты замещения гидроксогрупп в молекуле основания кислотными остатками. По составу различают средние соли, кислые и основные. Средние соли образуются при полном замещении ионов водорода в молекуле кислоты ионами металла, например

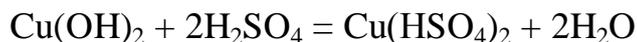


Средние соли диссоциируют на катионы металла и анионы кислотных остатков.

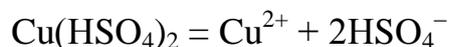


Названия средних солей образуются из названия кислотного остатка (см. таблицу) и русского названия металла в родительном падеже. В случае, если металл может входить в состав соли в различной степени окисления, степень окисления указывают в круглых скобках римскими цифрами. Например, CuSO_4 – сульфат меди(II), $\text{Fe(NO}_3)_2$ – нитрат железа(II).

При неполном замещении ионов водорода в составе кислоты на ионы металла, образуются кислые соли. Они содержат в своем составе, кроме катионов металла катионы водорода. Кислые соли образуют только многоосновные кислоты, например

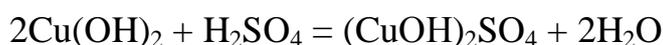


Кислые соли диссоциируют ступенчато.



Названия кислых солей образуются аналогично названиям средних солей. Но к названию кислотного остатка добавляется приставка “гидро-”, указывающая на наличие незамещенных катионов водорода, число которых обозначают греческими числительными (ди-, три- и т.д.). Например, $\text{Cu}(\text{HSO}_4)_2$ – гидросульфат меди, NaH_2PO_4 – дигидрофосфат натрия.

При неполном замещении гидроксогрупп в молекуле основания кислотными остатками образуются основные соли. Они содержат в своем составе одну или несколько гидроксогрупп. Основные соли могут образовывать только многокислотные основания, например



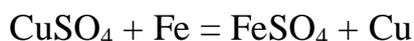
Основные соли диссоциируют ступенчато.



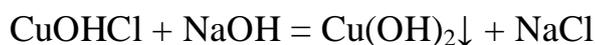
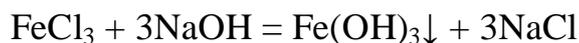
Названия основных солей образуются аналогично названиям средних солей. Но к названию катиона металла добавляется приставка “гидроксо-”, указывающая на наличие незамещенных гидроксогрупп, число которых обозначают греческими числительными (ди-, три- и т.д.). Например, $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ – сульфат гидроксомеди, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ – нитрат дигидроксоалюминия.

Химические свойства солей.

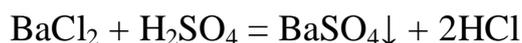
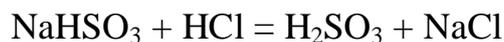
- Растворы солей взаимодействуют с металлами: более активный металл вытесняет из соли менее активный:



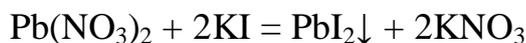
- Растворы солей взаимодействуют с основаниями с образованием новой соли и нерастворимого основания:



- Растворы солей взаимодействуют с кислотами с образованием новой кислоты и новой соли, если образуется нерастворимое соединение или слабый электролит:



• Соли взаимодействуют с растворами других солей, если в результате образуется нерастворимая соль:



Контрольные вопросы:

1. Дайте понятие простым и сложным веществам, приведите примеры.
2. По каким признакам и как классифицируются сложные вещества?
3. Что такое оксиды, основания, кислоты, соли? Приведите примеры.
4. Приведите примеры реакций, характеризующих химические свойства оксидов, оснований, кислот и солей.
5. Каковы правила номенклатуры основных классов неорганических соединений? Приведите примеры.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Получение и свойства неорганических соединений

Цель работы: ознакомиться с основными правилами техники безопасности в химической лаборатории; познакомиться с некоторыми методами получения неорганических соединений и их химическими свойствами.

Оборудование: штативы с пробирками, ложки для сжигания, спиртовки, аппарат Киппа, конусовидные колбы на 200 мл, держалки, фарфоровые ложечки.

Реактивы: сухой карбонат гидроксомеди, сера порошковая, сульфат меди 1 н, гидроксид натрия 1 н и 2 н, оксид кальция, оксид фосфора (V), известковая вода (гидроксид кальция), раствор хлорида алюминия (III), раствор серной кислоты 1 н, цинк металлический гранулированный, раствор хлорида бария 0,1 н, растворы индикаторов лакмуса и фенолфталеина, дистиллированная вода.

Ход работы:

Опыт № 1. Получение и свойства оксидов

а) В сухую пробирку поместите немного сухого карбоната гидроксомеди $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Держа пробирку в наклонном положении, нагрейте до полного разложения соли. Наблюдайте какого цвета вещество остается в пробирке? Что выделяется на холодных стенках пробирки? Напишите уравнение реакции. Полученный оксид сохраните для другого опыта.

б) В металлическую ложку поместите немного порошка серы и нагрейте в пламени горелки. Как только сера загорится, внесите ложку в колбу, не касаясь стенок и дна. Когда сера сгорит, ложку выньте, а в колбу налейте немного дистиллированной воды. Испытайте раствор лакмусом. Составьте уравнение реакции.

в) Действуя на раствор сульфата меди избытком раствора щелочи, получите гидроксид меди. Полученный осадок нагрейте. Объясните почернение осадка и напишите уравнение реакции.

г) В пробирке к небольшому количеству оксида кальция прилейте воды. Испытайте раствор фенолфталеином. Наблюдайте изменение цвета раствора. Сделайте вывод и напишите уравнение реакции.

д) В пробирке к небольшому количеству оксида фосфора (V) прилейте воды. Взболтайте содержимое. Испытайте раствор лакмусом. Составьте уравнение реакции.

е) Налейте в пробирку немного известковой воды (гидроксида кальция). Из аппарата Киппа пропускайте углекислый газ до образования осадка. Составьте уравнение реакции. Продолжая пропуска углекислый газ, наблюдайте растворение осадка. Напишите уравнение реакции.

Опыт № 2. Получение и свойства гидроксидов

а) К раствору соли алюминия прилейте (Осторожно по каплям!) раствор гидроксида натрия до образования белого студенистого осадка. Напишите уравнение реакции.

Разделите осадок на две пробирки. В одну прилейте раствор серной кислоты, а в другую – избыток гидроксида натрия. Что наблюдаете?

Составьте уравнение реакции. Сделайте вывод о кислотных и основных свойства гидроксида алюминия.

б) К раствору гидроксида натрия прилейте несколько капель фенолфталеина. Обратите внимание на окраску. Прибавляйте по каплям раствор серной кислоты до исчезновения окраски. Напишите уравнение реакции.

Опыт № 3. Получение и свойства кислот

а) В пробирку с раствором серной кислоты опустите кусочек цинка. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

б) К раствору соли бария прилейте равный объем раствора серной кислоты. По какому признаку эту реакцию считают качественной в определении как ионов бария (Ba^{2+}), так и сульфат-анионов (SO_4^{2-})? Напишите уравнение реакции.

Опыт № 4. Получение основных солей

К раствору сульфата меди прилейте по каплям раствор едкого натра до образования осадка. Жидкость с осадком нагрейте (Осторожно!). Напишите уравнение реакции, имея в виду, что при недостатке щелочи образуется основная соль.

Сделайте вывод, исходя из проведенных опытов, с какими веществами взаимодействуют соли.

По окончании работы сделайте общий вывод о свойствах изученных классов неорганических соединений.

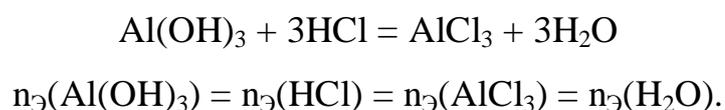
1.3. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Химические элементы, входящие в состав соединений, находятся в определенных и постоянных отношениях. Взаимодействие элементов в определенных количественных соотношениях происходит в соответствие с законом эквивалентов. **Закон эквивалентов** имеет несколько формулировок:

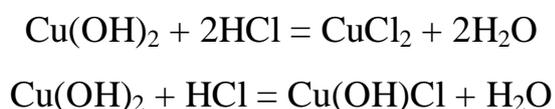
- Если массы двух элементов реагируют без остатка с одной и той же массой третьего вещества, то они реагируют без остатка и между собой.

- Количества эквивалентов всех веществ, участвующих в реакции, одинаковы.
- Вещества реагируют между собой в эквивалентных соотношениях.

Эквивалентом элемента называется такое его количество, которое в химической реакции может замещать или присоединять 1 моль атомов водорода или 1/2 моль атомов кислорода. Количество эквивалентов – $n_{\text{Э}}$ – есть количество вещества и выражается в молях. В любой химической реакции, согласно закону эквивалентов, количества эквивалентов веществ равны. Например, для реакции



Масса одного эквивалента вещества (г/моль) называется *его молярной массой эквивалента* $M_{\text{Э}}$. Она равна отношению массы вещества к количеству эквивалентов $M_{\text{Э}} = m/n_{\text{Э}}$. Молярная масса эквивалента вещества может быть найдена по **фактору эквивалентности** – $f_{\text{ЭКВ}}$, который показывает, какая часть реальной молекулы вещества соответствует одному эквиваленту. Для простого вещества $f_{\text{ЭКВ}} = 1/\text{валентность}$. Так как валентность элемента может быть переменной, то и фактор эквивалентности будет иметь разные значения. Например, железо в соединениях может проявлять валентность 2 и 3 и, соответственно, $f_{\text{ЭКВ}} = 1/2$ и $f_{\text{ЭКВ}} = 1/3$. Для кислоты $f_{\text{ЭКВ}} = 1/\text{основность}$, для основания $f_{\text{ЭКВ}} = 1/\text{кислотность}$, для соли $f_{\text{ЭКВ}} = 1/\text{общая валентность металла}$. Например, фактор эквивалентности соляной кислоты, HCl, равен 1/1, а серной кислоты, H₂SO₄, – равен 1/2. Для оснований Ca(OH)₂ и Al(OH)₃ факторы эквивалентности будут соответственно равны 1/2 и 1/3, а для солей FeCl₃ и Na₂SO₄ – 1/3 и 1/2. Факторы эквивалентности веществ, вступающих в химическое взаимодействие, рассчитывают, исходя из конкретной химической реакции. Так, для реакций



факторы эквивалентности гидроксида меди различны. В первой реакции $f_{\text{ЭКВ}} = 1/2$, так как гидроксид меди ведет себя как двухкислотное основание и замещает две гидроксогруппы, а во второй реакции $f_{\text{ЭКВ}} = 1/1$, так как гидроксид меди ведет себя как однокислотное основание и замещает одну гидроксогруппу. Величина молярной массы эквивалента равна произведению молярной массы вещества на фактор эквивалентности $M_{\text{Э}} = M \cdot f_{\text{ЭКВ}}$. Для решения задач часто используют значения молярных масс эквивалента водорода $M_{\text{Э}} = 1$ г/моль и кислорода $M_{\text{Э}} = 8$ г/моль.

Кроме величины молярной массы эквивалента удобно использовать величину *молярного объема эквивалента*, $V_{\text{Э}}$ – это объем, который занимает при данных условиях 1 эквивалент газообразного вещества. Молярный объем эквивалента равен произведению молярного объема на фактор эквивалентности $V_{\text{Э}} = V_{\text{м}} \cdot f_{\text{ЭКВ}}$. Например, при нормальных условиях молярный объем эквивалента водорода $V_{\text{Э}} = 11,2$ л/моль, а кислорода $V_{\text{Э}} = 5,6$ л/моль.

Контрольные вопросы:

1. Сформулируйте закон эквивалентов, запишите его математическое выражение.
2. Что такое молярная масса эквивалента, молярный объем эквивалента?
3. Как найти фактор эквивалентности простого вещества, сложного вещества – кислоты, основания, соли?

Задание для самостоятельной работы: подготовьте конспекты по плану самостоятельной работы на тему «Основные стехиометрические законы химии».

Долгое время в науке господствовало представление о неизменности и неделимости атомов. Однако в конце XIX века были сделаны открытия, свидетельствующие о сложном строении атомов и о возможности их взаимопревращений. К ним относятся открытие явления радиоактивности в 1896 г. французским физиком А. Беккерелем и открытие электрона английским физиком Дж. Томсоном в 1897 г. Эти открытия послужили основой для глубокого теоретического и экспериментального изучения строения атома.

Первая модель атома была предложена **Томсоном** в 1903 г., согласно которой атом представляет собой массивную сферу положительного заряда, в поверхностном слое которой равномерно распределены электроны. Позднее, в 1909 г. американский ученый Р.Э. Милликен определил заряд электрона и вычислил его массу. Заряд электрона $\bar{e} = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл – это наименьший в природе отрицательный заряд. Масса электрона $m_e = 9,1095 \cdot 10^{-28}$ г, что в 1837 раз меньше массы атома водорода.

Для проверки модели Томсона в 1910 г. в лаборатории известного английского физика **Э. Резерфорда** были проведены опыты по рассеянию α -частиц на золотой фольге. На основании полученных данных он в 1911 г. предложил планетарную модель атома, согласно которой атом состоит из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него электронов. Положительный заряд ядра нейтрализуется суммарным отрицательным зарядом электронов, так что в целом атом электронейтрален. Возникающая в результате вращения электронов центробежная сила уравнивается силой электростатического притяжения электронов к ядру. Размеры ядра очень малы по сравнению с размерами атома: диаметр атома – величина порядка 10^{-8} см, а диаметр ядра – порядка $10^{-12} - 10^{-13}$ см. Поэтому практически вся масса атома сосредоточена в ядре, плотность которого очень велика – порядка 10^{14} г/см³. Развита Резерфордом модель атома стала крупным шагом в познании строения атома. Однако в некоторых случаях она

противоречила экспериментальным фактам. Модель не могла объяснить устойчивость атомов и линейчатый характер их спектров.

Выдающийся датский физик **Н. Бор** преодолел недостатки, свойственные планетарной модели. Он использовал представления Резерфорда и созданную немецким физиком **М. Планком** (1900 г.) квантовую теорию для создания в 1913 г. теории атома водорода и первой квантовой модели атома. Теория Бора может быть представлена в виде трех постулатов:

1. Электрон в атоме вращается вокруг ядра только по определенным стационарным орбитам.

2. Находясь на стационарной орбите, электрон не излучает и не поглощает энергию.

3. Излучение и поглощение энергии происходит при переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую.

Количество поглощенной или излученной энергии можно рассчитать по уравнению Планка: $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$, где E_2 и E_1 – энергии электрона на соответствующих орбитах, h – постоянная Планка ($h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж•с), ν – частота излучения. Бор рассчитал радиус орбиты электрона $r = 0,529n^2 \text{ \AA}$, где n – номер орбиты. Энергия электрона также зависит от номера орбиты и равна $E = -13,6/n^2$ эВ. Модель Бора объяснила устойчивость атома и линейчатый характер его спектра. Теоретический спектр, рассчитанный для атома водорода, полностью совпал с экспериментальным. Но теория оказалась применима только для атома одного элемента – водорода. Попытки приложить ее к спектру даже такого простого атома, как атом гелия, привели к полной неудаче. Поэтому теория Бора должна была уступить место новым воззрениям, учитывающим волновые свойства элементарных частиц.

В 1924 г. французский ученый **Л. де Бройль** обосновал двойственную природу элементарных частиц, в частности электрона. Распространив представления о двойственной природе света на все движущиеся микрочастицы, де Бройль постулировал, что поток электронов наряду с корпускулярным характером обладает и волновыми свойствами. При этом

справедливо соотношение $\lambda = h/mV$, где λ – длина волны, h – постоянная Планка, m и V – масса и скорость частицы. Предположение де Бройля в дальнейшем подтвердилось экспериментально. В 1927 г. американские ученые Джермер и Девиссон обнаружили дифракционную картину для электронов, при этом длина волны, найденная экспериментально, полностью совпала с длиной волны, вычисленной по уравнению де Бройля.

Исходя из учения о корпускулярно-волновой природе элементарных частиц, в 1927 г. была разработана теория движения микрочастиц – волновая механика, которая привела к созданию квантово-механической модели атома. Представления квантовой механики базируются на принципе неопределенности **В. Гейзенберга** (1927 г.) и волновом уравнении **Э. Шредингера** (1927 г.). Волновое уравнение Шредингера играет в квантовой механике ту же роль, что и законы Ньютона в классической механике. Состояние электрона в атоме описывается волновой функцией Ψ . Квадрат волновой функции Ψ^2 имеет определенный физический смысл – характеризует вероятность нахождения частицы в данном пространстве вокруг ядра.

Квантовая механика показывает, что электрон может находиться в любой точке атома, но вероятность его нахождения в различных областях пространства не одинакова. Он чаще бывает в одних местах и реже в других. Поэтому вместо термина “орбита” используют понятие “**атомной орбитали**” (АО), под которой понимают совокупность положений электрона в атоме, где вероятно его нахождение. Для графического изображения электронного облака чаще используют полярные диаграммы, представляющие квадрат волновой функции (рис. 1).

Решение уравнения Шредингера приводит к появлению квантовых чисел, которые характеризуют состояние электрона в атоме и важны для понимания свойств веществ и природы химической связи.

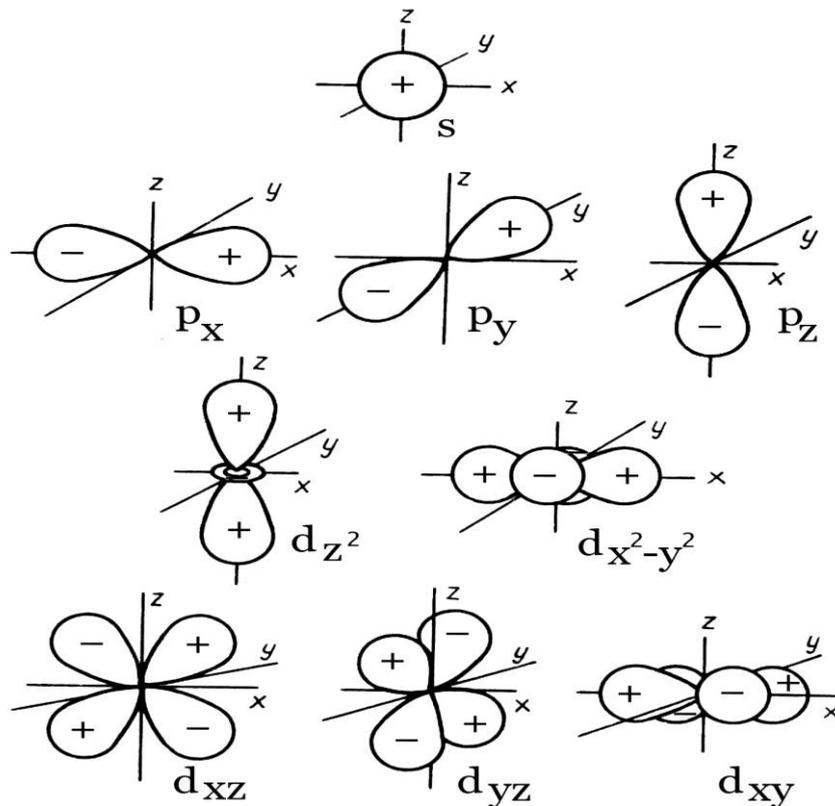


Рис. 1. Форма атомных орбиталей (+ и – отмечают знаки волновой функции).

1. Главное квантовое число

Главное квантовое число n определяет наиболее вероятное удаление электрона от ядра. Электроны с одинаковым значением n образуют энергетический уровень. Главное квантовое число принимает целочисленные значения, каждому из которых соответствует буквенное обозначение:

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$$

$$K, L, M, N, O, P, Q$$

Главное квантовое число определяет размер атомной орбитали и энергию электрона на энергетическом уровне.

2. Орбитальное (азимутальное) квантовое число

Орбитальное квантовое число l определяет величину орбитального момента количества движения электрона. Электроны с одинаковым значением l образуют энергетический подуровень. Орбитальное квантовое число принимает значения от 0 до $(n-1)$, каждому значению соответствует буквенное обозначение:

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5$$

s, p, d, f, g, h

Орбитальное квантовое число характеризует форму электронного облака (рис. 1) и энергию электрона на энергетическом подуровне.

3. Магнитное квантовое число

Магнитное квантовое число m_l характеризует поведение электронов во внешнем магнитном поле. Оно принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая 0. Магнитное квантовое число определяет ориентацию атомных орбиталей в пространстве и количество атомных орбиталей в пределах энергетического подуровня.

Главное квантовое число, n	Орбитальное квантовое число, l	Магнитное квантовое число, m	Число АО с данным значением l	Число АО с данным значением n
1 (K)	0 (s)	0	1	1
2 (L)	0 (s)	0	1	4
	1 (p)	-1,0,+1	3	
3 (M)	0 (s)	0	1	9
	1 (p)	-1,0,+1	3	
	2 (d)	-2,-1,0,+1,+2	5	
4 (N)	0 (s)	0	1	16
	1 (p)	-1,0,+1	3	
	2 (d)	-2,-1,0,+1,+2	5	
	3 (f)	-3,-2,-1,0,+1,+2,+3	7	

4. Спиновое квантовое число

Спиновое квантовое число m_s (S) характеризует наличие у электрона собственного момента количества движения. Упрощенно эту ситуацию можно представить вращением электрона вокруг своей оси по часовой или против часовой стрелки. Поэтому спиновое квантовое число принимает два значения, соответствующих направлениям движения: $-1/2$ и $+1/2$.

Таким образом, четыре квантовых числа полностью определяют состояние электрона в атоме.

Если атом не подвергается внешнему воздействию, то его электроны находятся в состояниях с минимальной энергией. Такое состояние называется основным состоянием атома. При поглощении атомом энергии

один или несколько его электронов могут перейти на более высокий энергетический уровень, в результате чего атом переходит в возбужденное состояние. В возбужденном состоянии атом находится очень короткое время, после чего электрон переходит на более низкий уровень энергии и атом снова переходит в основное состояние.

Правила заполнения атомных орбиталей

Заполнение атомных орбиталей в невозбужденном состоянии подчиняется следующим правилам.

1. Принцип наименьшей энергии

Из всех возможных состояний электрон занимает состояние, которому соответствует наименьшая энергия. Этому состоянию соответствуют следующие значения квантовых чисел: $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$, $S = 1/2$. Но все электроны атома не могут находиться в этом состоянии одновременно. Распределение электронов по возможным энергетическим состояниям определяется принципом Паули.

2. Принцип Паули

В атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором четырёх квантовых чисел. Это значит, что если у электронов значения трех квантовых чисел одинаковы: n , l и m ($n = 1$, $l = 0$, $m = 0$), то спины у них должны быть противоположны – $S = -1/2$ и $S = +1/2$. Отсюда следует, что на одной атомной орбитали не может находиться более двух электронов с противоположно ориентированными спинами. Исходя из принципа Паули, можно определить емкость энергетических уровней и подуровней. Так, на s-подуровне может разместиться 2 электрона; на p-подуровне – 6 электронов; на d-подуровне – 10 электронов и на f-подуровне – 14 электронов. Максимальное число электронов на энергетическом подуровне равно $2(2l + 1)$, а максимальное число электронов на энергетическом уровне равно $2n^2$.

3. Правило Хунда

Наиболее устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при

котором их суммарный спин максимальный. При заполнении p-, d-, f-подуровней электроны заселяют атомные орбитали сначала по одному, и только при отсутствии свободных орбиталей – по второму.

4. Правило Клечковского В.М.

Заполнение атомных орбиталей происходит в порядке увеличения суммы главного и орбитального квантовых чисел (n+l). При равенстве суммы (n+l) заполнение атомных орбиталей происходит в направлении увеличения значения главного квантового числа. Без учета “провала” электронов последовательность заполнения атомных орбиталей по мере возрастания их энергии, следующая:

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d < 4f < 6p < 7s < 6d < 5f < 7p$

Пользуясь этой последовательностью, можно составить электронную формулу любого атома.

Контрольные вопросы:

1. Экспериментальное обоснование представлений об атоме, как о сложной системе. Открытие радиоактивности, открытие электрона. Модель атома Томсона.
2. Модель атома Резерфорда, ее достоинства и недостатки.
3. Теория Планка. Корпускулярно-волновой дуализм излучения.
4. Теория Бора. Достоинства и недостатки модели Бора.
5. Корпускулярно-волновой дуализм микрочастиц. Волны де Бройля.
6. Принцип неопределенности Гейзенберга.
7. Квантовомеханическое описание строения атома. Волновое уравнение Шредингера. Атомная орбиталь.
8. Квантовые числа, их физический смысл.
9. Правила заполнения электронных оболочек атомов: принцип наименьшей энергии, принцип Паули, правило Хунда, правило Клечковского.

Периодический закон химических элементов был открыт русским ученым **Д.И. Менделеевым** 1 марта 1869 г. Д.И. Менделеев расположил известные тогда химические элементы в таблице, получившей название Периодической системы, в порядке возрастания их атомных масс. Периодический закон, сформулированный Менделеевым, звучал следующим образом: *свойства химических элементов, а также свойства простых и сложных тел, образованных ими, находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов*. Однако в 1913 году английский ученый **Мозли** сделал важное открытие, которое привело к совершенствованию периодического закона. Мозли обнаружил, что длины волн главных линий рентгеновского спектра закономерно изменяются от одного элемента к другому. Расставив все элементы в ряд соответственно длинам волн линий спектра, Мозли присвоил каждому элементу порядковый номер. При этом положение элементов в периодической системе не изменилось, а порядковый номер совпал с зарядом ядра атома элемента. Это открытие привело к появлению современной формулировки периодического закона.

Свойства химических элементов, а также свойства их соединений, находятся в периодической зависимости от зарядов их атомных ядер.

Периодическая система состоит из 7 периодов и 8 групп.

Периоды – это горизонтальные ряды, каждый из которых (кроме первого) начинается щелочным металлом и заканчивается благородным газом. Первый, второй и третий периоды называются малыми. В первом периоде расположено 2 элемента, а во втором и третьем – по 8 элементов. Остальные периоды большие. В четвертом и пятом периоде располагается по 18 элементов, в шестом – 32 элемента, седьмой период не закончен.

Группы – это вертикальные столбцы, в которых располагаются элементы со сходными химическими свойствами. Каждая группа делится на две подгруппы – главную и побочную. В главной подгруппе находятся элементы как малых, так и больших периодов, а в побочной – только элементы больших периодов.

Положение химических элементов в периодической системе связано со строением их атомов и порядком заполнения атомных орбиталей. Начало периода совпадает с началом заполнения нового электронного уровня. Каждый период заканчивается благородным газом, у которого (кроме гелия) наружный слой состоит из 8 электронов и имеет электронную конфигурацию ns^2np^6 . Элементы главных и побочных подгрупп отличаются по заполнению электронных подуровней.

У элементов главных подгрупп I и II групп последними заполняются атомные s-орбитали внешнего электронного уровня, т.е. ns-орбитали. Эти элементы называются **s-элементами** или элементами s-электронного семейства.

У элементов главных подгрупп с III по VIII группу последними заполняются атомные p-орбитали внешнего электронного уровня, т.е. p-орбитали. Эти элементы называются **p-элементами** или элементами p-электронного семейства.

У элементов побочных подгрупп всех групп последними заполняются атомные d-орбитали предвнешнего электронного уровня, т.е. (n-1)d-орбитали. Эти элементы называются **d-элементами** или элементами d-электронного семейства.

У элементов второй побочной подгруппы III группы (лантаноиды и актиноиды) последними заполняются атомные f-орбитали еще более глубокого (n-2) энергетического уровня, т.е. (n-2)f-орбитали. Эти элементы называются **f-элементами** или элементами f-электронного семейства.

Положение химических элементов в периодической системе определяет их свойства. В зависимости от заряда ядра периодически

изменяются такие характеристики элементов, как атомный радиус, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность.

Атомный радиус – расстояние от центра атома до наружного электронного слоя. Измеряется в нанометрах, нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). В периодах с ростом заряда ядра сила притяжения электронов к ядру возрастает, а количество электронных слоев остается неизменным. Поэтому в периодах слева направо атомные радиусы уменьшаются. В группах сверху вниз с ростом заряда ядра возрастает количество электронных слоев и атомные радиусы увеличиваются.

Энергия ионизации – количество энергии, необходимое для отрыва электрона от нейтрального атома и превращения атома в положительно заряженный ион (выражается в кДж/моль либо в Эв). Многоэлектронные атомы характеризуются несколькими энергиями ионизации: I_1 , I_2 , I_3 и т.д., что соответствует отрыву первого, второго, третьего и последующих электронов. При этом $I_1 < I_2 < I_3$, так как первый электрон отрывается от электрически нейтрального атома, тогда как следующие – от ионов с последовательно возрастающим положительным зарядом. В периодах слева направо энергия ионизации увеличивается, а в группах сверху вниз – уменьшается.

Сродство к электрону – это количество энергии, которое выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому с превращением последнего в отрицательно заряженный ион. Выражается в кДж/моль либо в Эв. Присоединение более, чем одного электрона к атому не происходит вследствие действия сил отталкивания между одноименно заряженными электроном и анионом. Поэтому существование простых многозарядных анионов (S^{2-} , O^{2-} , N^{3-}) невозможно. В периодах слева направо сродство к электрону увеличивается, а в группах сверху вниз – уменьшается.

Электроотрицательность – мера способности атома к оттягиванию на себя электронной плотности. Количественно электроотрицательность определяется как полусумма энергии ионизации и сродства к электрону. Чем больше величина электроотрицательности, тем легче атом элемента

оттягивает на себя электронную плотность. В периодах электроотрицательность возрастает слева направо, а в группах уменьшается сверху вниз.

Контрольные вопросы:

1. Открытие периодического закона. Формулировка периодического закона.
2. Строение периодической системы химических элементов.
3. Закон Мозли. Порядковый номер химического элемента. Современная формулировка периодического закона.
4. Связь положения элемента в периодической системе с его электронным строением.
5. Электронные семейства элементов.
6. Зависимость свойств химических элементов от их положения в периодической системе (атомный радиус, энергия ионизации, энергия сродства к электрону, электроотрицательность).

РАЗДЕЛ IV.

| ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Химическая связь – результат взаимодействия атомов, приводящий к образованию устойчивой многоатомной системы: молекулы, иона или радикала.

Химическая связь характеризуется длиной связи и энергией связи.

Под **длиной связи** понимается расстояние между центрами взаимодействующих атомов (измеряется в нм). Длина связи зависит от природы атомов, их количества, кратности (порядка) связи между атомами. В ряду однотипных соединений длина связи изменяется закономерно, что обусловлено закономерным изменением радиусов атомов в периодической системе:

Соединение	H-F	H-Cl	H-Br	H-I
Длина связи, нм	0,092	0,128	0,142	0,162

Энергия связи – параметр, количественно характеризующий прочность связи. Численно он равен количеству энергии, необходимому для разрыва связи (измеряется в кДж/моль). Энергия химической связи лежит в диапазоне 100–1000 кДж/моль. Энергия связи зависит от природы атомов, их количества, кратности (порядка) связи между ними.

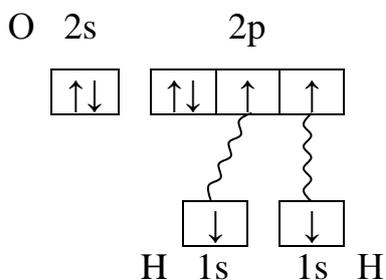
Основные виды химической связи: ковалентная, ионная, металлическая.

Ковалентная связь – это связь, образованная за счет общих электронных пар. При описании природы ковалентной связи используется два подхода: теория валентных связей (ТВС) и теория молекулярных орбиталей (ТМО).

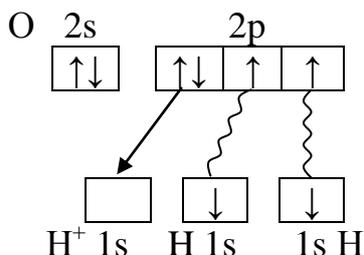
В основе теории валентных связей лежит концепция *локализованных электронных пар*. Возникновение одинарной химической связи является результатом локализации пары электронов с противоположными спинами в межъядерном пространстве атомов, участвующих в ее образовании. Эта отрицательно заряженная область с повышенной электронной плотностью притягивает ядра и стабилизирует их в равновесных положениях. В результате общая энергия рассматриваемой системы понижается и образуется химическая связь. Таким образом, в ТВС химическая связь является двухцентрковой и двухэлектронной.

В теории ВС рассматривается два механизма образования ковалентных связей: обменный и донорно-акцепторный.

С позиций обменного механизма обобществленная электронная пара формируется из неспаренных электронов двух атомов в результате перекрывания двух одноэлектронных облаков. Например, две ковалентные связи в молекуле воды H_2O , образуются по обменному механизму за счет перекрывания одноэлектронных облаков двух атомов водорода ($1s$ -электроны) и атома кислорода ($2p$ -электроны).



При образовании химической связи по донорно-акцепторному механизму пару электронов предоставляет одна из взаимодействующих частиц – донор, тогда как вторая – акцептор имеет вакантную атомную орбиталь (АО). Химическая связь возникает при заселении неподеленной пары электронов донора на вакантную АО акцептора. Например, в ионе гидроксония H_3O^+ две связи образуются по обменному механизму, а третья – по донорно-акцепторному:



Однако следует иметь в виду, что химические связи, образующиеся по обменному и донорно-акцепторному механизму, неразличимы. Поэтому все три связи О-Н в ионе гидроксония равноценны.

Типы связи и кратность связи. В зависимости от способа перекрывания одноэлектронных облаков различают σ -, p - и δ -связи. σ -связи образуются если область перекрывания лежит на прямой, соединяющей ядра. Способность к образованию σ -связей проявляют все типы одноэлектронных облаков (рис. 2).

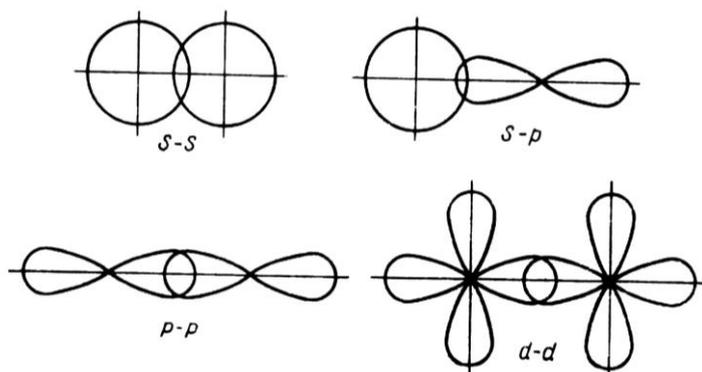


Рис. 2. Схема образования σ -связи

Наличие областей перекрывания по обе стороны от прямой, соединяющей ядра, свидетельствует о формировании π -связи. π -Связи образуются при участии p - и d -электронных облаков (рис. 3).

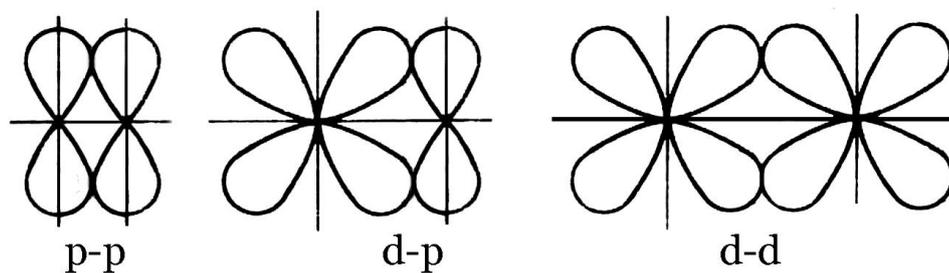


Рис. 3. Схема образования π -связи

И наконец, взаимное перекрывание d -электронных облаков всеми четырьмя лепестками приводит к образованию δ -связи (рис. 4).

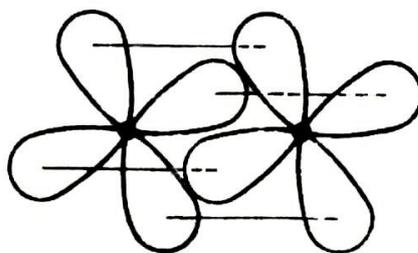


Рис. 4. Схема образования δ -связи

Химическая связь, образованная одной электронной парой, называется одинарной или σ -связью. При участии большего числа электронных пар формируются связи, называемые кратными. Обсуждаемые связи могут быть двойными, тройными и иметь более высокую кратность. В формирование кратных связей вклад вносят σ -, p - и даже δ -связи. При этом максимальное число π -связей между двумя атомами равно двум и они располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях. Максимально возможное количество δ -связей также равно двум. Таким образом, кратность связи определяется числом общих электронных пар, участвующих в ее образовании между двумя атомами.

Ковалентная связь характеризуется такими свойствами как полярность, поляризуемость, насыщенность и направленность.

1. **Полярность связи** обусловлена асимметричным распределением электронной плотности между атомами. Ковалентная связь может быть полярной и неполярной. Связь между атомами одного и того же элемента всегда неполярна, так как электронное облако общей электронной пары распределено симметрично относительно двух ядер (Cl_2 , H_2 , N_2 и др.). Смещение электронной плотности общей электронной пары происходит вследствие разной электроотрицательности элементов. При этом атом более электроотрицательного элемента в большей степени оттягивает на себя общую электронную пару, в результате электронная плотность распределяется несимметрично. Например, в молекуле хлороводорода HCl электронная плотность смещается к атому более электроотрицательного элемента – хлора, вследствие чего на атоме хлоре возникает частичный отрицательный заряд. По этой же причине на атоме водорода возникает численно равный частичный положительный заряд. Таким образом, обсуждаемая ковалентная связь полярна, а молекула представляет собой диполь: $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{Cl}^{\delta-}$.

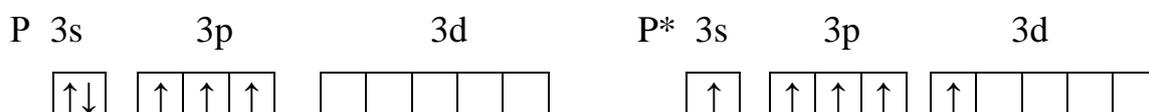
2. **Поляризуемость** – это свойство ковалентной связи становится полярной под действием внешнего электрического поля. Поляризующим действием обладают ионы или полярные молекулы. Поляризуемость зависит главным образом от энергии внешних электронов (чем выше энергия, тем выше поляризуемость), а также от числа электронов в атоме. Поляризуемость π -связи выше, чем σ -связи. Чем больше электронов в атоме, тем поляризуемость выше. Поэтому атомы d-элементов и атомы p-элементов с заполненным d-подуровнем обладают высокой поляризуемостью.

3. **Насыщаемость**. Это свойство характеризует способность атома элемента образовывать определенное количество связей. Вследствие насыщаемости связи молекулы имеют определенный состав и существуют в виде дискретных частиц. Способность атома образовывать связи с определенным числом атомов другого элемента характеризуется валентностью. С позиций ТВС значение валентности соответствует числу ковалентных связей, образуемых атомом. При образовании связи по

обменному механизму валентность определяется числом неспаренных электронов. Однако число неспаренных электронов может увеличиваться в результате перехода атома в возбужденное состояние. Так, в основном состоянии у атома углерода имеется два неспаренных электрона, но при поглощении дополнительной энергии один электрон с s-подуровня переходит на вакантную p-орбиталь и атом углерода проявляет валентность равную четырем:



В атоме фосфора переход в возбужденное состояние сопровождается переходом электрона с s-подуровня на вакантную d-орбиталь:



Кроме обменного механизма образование ковалентных связей возможно и по донорно-акцепторному механизму. Поэтому максимальная валентность, проявляемая атомом элемента, зависит не только от количества неспаренных электронов, но и от числа вакантных атомных орбиталей, а также числа неподеленных электронных пар. Так, например, максимальная валентность атома азота равна четырем и обусловлена наличием трех неспаренных электронов и одной неподеленной электронной пары.

5. Направленность. Поскольку атомные орбитали, участвующие в образовании связи, определенным образом ориентированы в пространстве, химическая связь также обладает направленностью. Угол между направлениями связей называется валентным углом. Благодаря направленности связи и разнообразным значениям валентных углов, молекулы веществ характеризуются пространственным строением и имеют различную геометрическую конфигурацию: линейную, треугольную, ромбическую, пирамидальную и т.д. Пространственное строение молекулярных образований и характерные значения валентных углов можно объяснить с позиций теории гибридизации атомных орбиталей, которая была предложена в 1931 г. американским ученым **Л. Полингом**.

Гибридизация – процесс выравнивания атомных орбиталей по форме и по энергии. В результате образуются гибридные атомные орбитали одинаковой формы и энергии, при этом их симметрия по сравнению с исходными АО понижается. Число образующихся гибридных орбиталей равно числу исходных атомных орбиталей. Процесс гибридизации требует затраты энергии, которая компенсируется энергетическим выигрышем за счет образования более прочных связей при участии гибридных орбиталей. По сравнению с исходными АО, гибридные орбитали характеризуются наличием единственного направления, в котором отмечается преимущественное концентрирование электронной плотности. Поэтому, при образовании химической связи гибридная орбиталь может более эффективно перекрываться с орбиталями других атомов. С другой стороны, наличие единственной области с повышенным зарядом приводит к тому, что гибридные орбитали стремятся минимизировать проявление сил отталкивания между ними и поэтому взаимно располагаются под углами 180° (две sp -гибридные орбитали), 120° (три sp^2 -гибридные орбитали), $109,5^\circ$ (четыре sp^3 -гибридные орбитали) и т.д. Последнее позволяет объяснить с позиций ТВС геометрию молекулярных образований. Существует множество типов гибридизации, рассмотрим более подробно три из них – sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридные состояния

При формировании sp -гибридных орбиталей участвуют одна s - (в форме шара) и одна p -АО (в форме правильной объемной восьмерки).

В результате образуются две sp -гибридные орбитали, имеющие форму неправильной восьмерки и взаимно ориентированные под углом 180° (рис. 5).

Такой тип гибридизации характерен для линейных молекул $BeCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $HgCl_2$ и др.

Геометрически правильные структуры реализуются только в том случае, когда все гибридные орбитали использованы для образования связей, и кратность всех связей одинакова. При несоблюдении этих условий структуры искажаются.

Теория валентных связей имеет свои достоинства и недостатки. Достоинства заключаются в том, что она дает возможность наглядного описания строения молекул с помощью валентных схем; позволяет рассматривать химические свойства молекул и дает возможность прогнозировать геометрическую форму молекул. Но теория валентных связей не может объяснить магнитные свойства молекул; не рассматривает возбужденное состояние молекул, т.е. не объясняет спектральные характеристики; не может объяснить существование молекулярных ионов и химическую связь в электроно-дефицитных молекулах. Все это является недостатками теории. Кроме того, идея о локализации электронных пар противоречит квантовой механике, в основе которой лежит представление о делокализации электронной плотности в пространстве.

В основе теории молекулярных орбиталей лежит представление о молекуле, как единой системе ядер и электронов. Каждый электрон в такой системе испытывает притяжение со стороны всех ядер и отталкивание со стороны всех электронов. Для описания состояния молекулы используется способ, в котором линейные комбинации волновых функций электронов в атомах представляют собой молекулярные волновые функции (метод МО ЛКАО). Таким образом, каждый электрон в молекуле находится на молекулярной орбитали (МО), которая характеризуется определенной энергией и набором квантовых чисел. Молекулярная орбиталь является многоцентровой, т.е. в основе лежит идея о делокализации электронной плотности, что соответствует принципам квантовой механики.

Молекулярные орбитали формируются из атомных орбиталей. Чтобы внести заметный вклад в молекулярную орбиталь, атомные орбитали должны перекрываться в заметной степени и иметь подходящую симметрию, поэтому при их расчете обычно ограничиваются валентными орбиталями атомов.

Атомные орбитали могут перекрываться по σ и π -типу; в результате возникают σ и π -МО. Различные типы комбинаций двух АО приводят к двум МО с различной энергией: одна – с низкой, а другая – с более высокой. Если электрон займет орбиталь с низкой энергией, то полная энергия системы уменьшится, возникнет более устойчивое состояние – химическая связь. Поэтому такая МО называется *связывающей*. Переход электрона на МО с большей энергией увеличивает энергию системы. Система становится менее устойчивой и химическая связь не образуется. Такая МО называется *разрыхляющей*.

Молекулярные орбитали, образованные в результате комбинации s-АО, обозначаются как σ_s ; при перекрывании p_z -АО – σ_z ; а при перекрывании p_x -АО или p_y -АО – π_x или π_y , соответственно. Правила заполнения молекулярных орбиталей те же, что и при заполнении атомных орбиталей. Заполнение МО электронами изображают в виде энергетических диаграмм.

При образовании молекулы водорода молекулярные орбитали образуются при линейной комбинации двух $1s$ -орбиталей. В результате возникает две МО: одна с низкой энергией $\sigma_s^{\text{связ}}$, другая – с более высокой энергией $\sigma_s^{\text{разр}}$ (или σ_s^*). В молекуле водорода оба электрона занимают связывающую МО (рис 8).

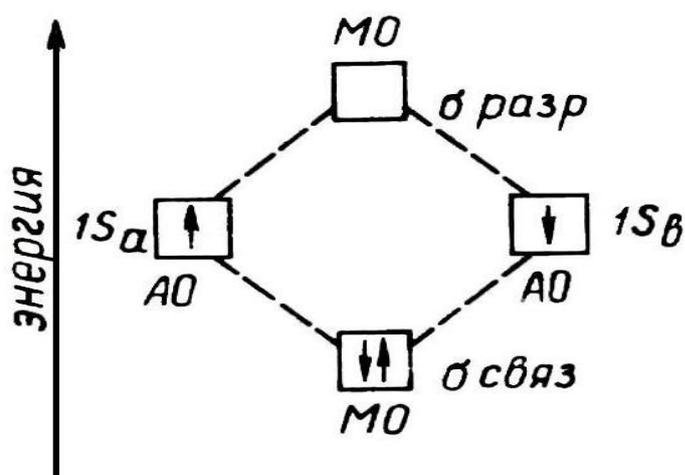


Рис. 8. Энергетическая диаграмма образования МО при взаимодействии $1s$ -орбиталей двух атомов водорода

У элементов второго периода валентными являются $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ АО. Поэтому при образовании двухатомных молекул базис МО включает 8 орбиталей: $\sigma_s^{\text{связ.}}$, σ_s^* , $\sigma_z^{\text{связ.}}$, σ_z^* , $p_x^{\text{связ.}}$, $p_y^{\text{связ.}}$, p_x^* , p_y^* . Энергия $\pi_x^{\text{связ.}}$ и $\pi_y^{\text{связ.}}$ орбиталей одинакова, также как и энергия π_x^* и π_y^* . Так как энергия $2s$ -орбиталей ниже, чем энергия $2p$ -орбиталей, то $\sigma_s^{\text{связ.}}$ и σ_s^* МО будут располагаться ниже МО, образованных при участии p -орбиталей. Дальнейший порядок заполнения для разных молекул различен.

Для молекул $\text{Li}_2\text{-N}_2$: $\sigma_s^{\text{связ.}}$; σ_s^* ; $p_x^{\text{связ.}}$; $p_y^{\text{связ.}}$; $\sigma_z^{\text{связ.}}$; p_x^* ; p_y^* ; σ_z^* (рис. 9).

Для молекул $\text{O}_2\text{-Ne}_2$: $\sigma_s^{\text{связ.}}$; σ_s^* ; $\sigma_z^{\text{связ.}}$; $p_x^{\text{связ.}}$; $p_y^{\text{связ.}}$; p_x^* ; p_y^* ; σ_z^* (рис. 10).

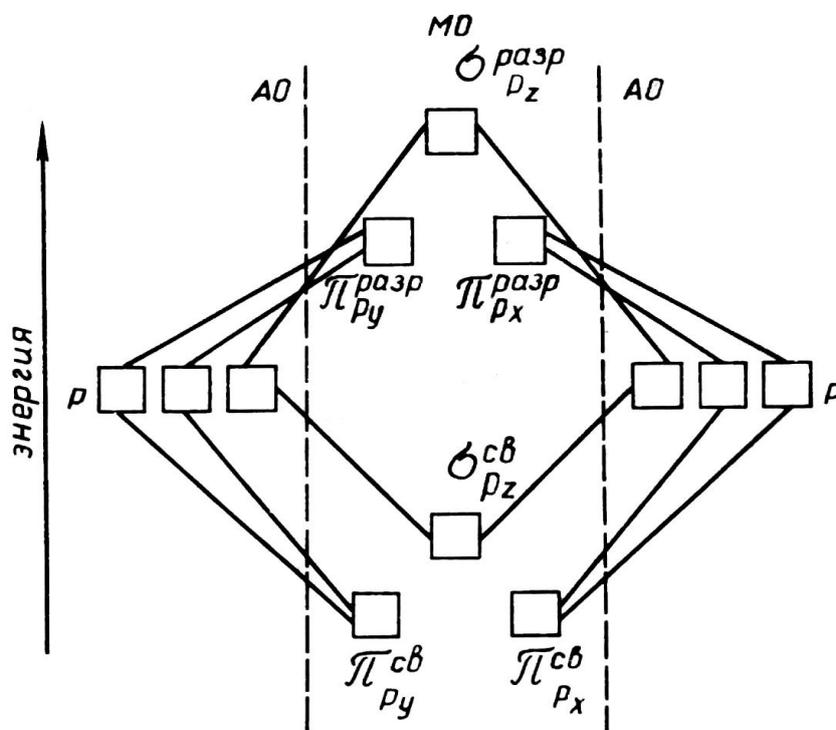


Рис. 9. Энергетическая диаграмма заполнения МО для молекул $\text{Li}_2 - \text{N}_2$

Для сравнительной характеристики прочности связи в ТМО используется понятие порядка связи (ПС). Порядок связи численно равен полуразности электронов, заселяющих связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали:

$$\text{ПС} = \frac{\Sigma_{\text{связыв. электронов}} - \Sigma_{\text{разрых. электронов}}}{2}$$

Для двухатомных молекулярных образований понятие порядка связи и кратности связи (в ТВС) совпадают.

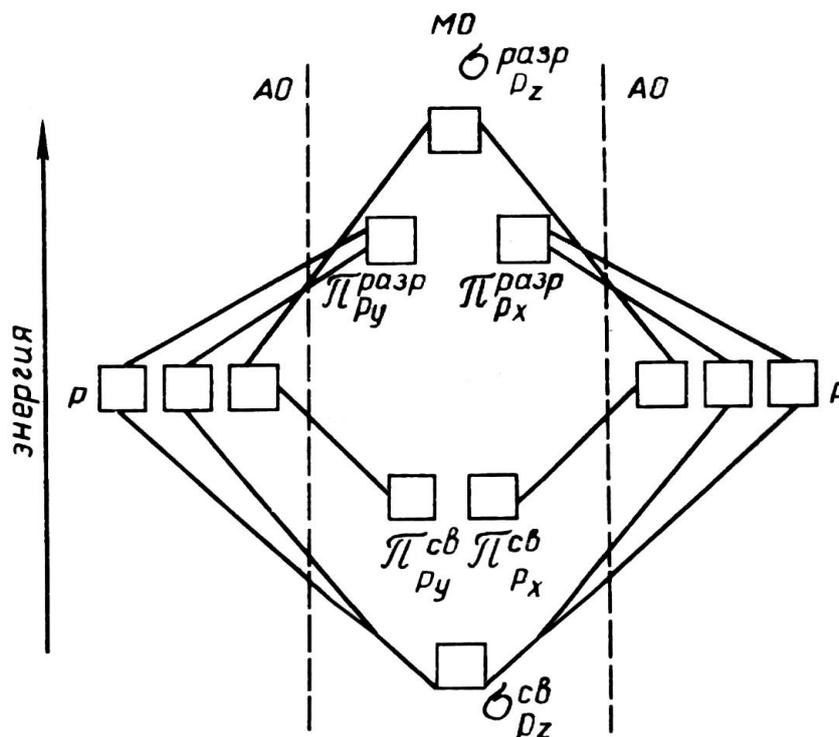


Рис. 10. Энергетическая диаграмма заполнения МО для молекул O_2-Ne_2

Также как и ТВС, ТМО является приближенным методом. Достоинство теории молекулярных орбиталей заключается в том, что она позволяет с объяснить существование молекулярных ионов, соотношения между энергиями ионизации атомов и молекул, сравнительную прочность и геометрию молекул и молекулярных ионов, а также их оптические и магнитные свойства. ТВС и ТМО взаимно дополняют друг друга и оба используются в современной химии для описания ковалентной химической связи.

Ионная связь возникает между атомами, сильно отличающимися по электроотрицательности, например, между типичными металлами и типичными неметаллами. Вследствие значительной электроотрицательности атомов неметаллов, электронная плотность в пределе полностью смещается к более электроотрицательному атому, так что силы, действующие на частицы, можно считать чисто электростатическими:





Поэтому для соединений данного типа характерны ионные кристаллы, в которых катионы и анионы располагаются упорядоченно в узлах кристаллической решетки.

Соединений с ионным типом химической связи существует ограниченное количество. Это объясняется тем, что одноатомные катионы могут иметь заряд только +1 или +2 (так как энергии ионизации при отрыве третьего электрона очень велики). Одноатомные анионы могут иметь заряд только -1 (поскольку присоединение второго электрона к аниону невозможно, одноатомные анионы с зарядом -2 и -3 не существуют). Поэтому ионные соединения образуют только щелочные и щелочноземельные металлы и галогены. Остальные соединения, образуемые металлами и неметаллами и рассматриваемые как ионные, характеризуются примесью ковалентного взаимодействия.

В отличие от ковалентной связи, ионная связь обладает **ненаправленностью** и **ненасыщенностью**. Ненаправленность ионной связи объясняется тем, что электрическое поле, создаваемое ионом, распространяется равномерно по всем направлениям. Причина ненасыщенности ионной связи в том, что электрическое поле данного иона действует на все ионы противоположного знака. Вследствие ненасыщенности и ненаправленности ионные соединения образуют не молекулы, а ионные кристаллы. Количество ионов противоположного знака, которые окружают данный ион в кристаллической решетке, называется координационным числом.

Понятие **металлическая связь** подчеркивает специфику проявления химической связи в металлах, когда относительно небольшое число электронов связывает все ионы, находящиеся в узлах кристаллической решетки и образующие кристаллический остов металла. Возможность свободного перемещения части электронов по всему объему металлического кристалла объясняет основные свойства металлов – металлический блеск, теплопроводность и электропроводность. Металлы являются электроно-

дефицитными структурами с делокализованными связями, которые можно рассматривать с позиций теории молекулярных орбиталей. ТМО в применении к кристаллу представляет собой зонную теорию кристаллов.

В кристалле из N атомов каждое атомное состояние расщепляется на N молекулярных состояний, образующих энергетическую зону. В пределах зоны различия в энергии состояний чрезвычайно малы, поэтому зону можно считать непрерывной. Переход электронов между состояниями одной зоны происходит легко. Зона, занятая валентными электронами, называется валентной зоной. Вакантная зона, расположенная по энергии выше валентной зоны, называется зоной проводимости. Между валентной зоной и зоной проводимости может располагаться запрещенная зона, в которой нет разрешенных уровней (рис. 11). Если ширина запрещенной зоны ΔE превышает 3 эВ, кристалл является диэлектриком; если $\Delta E = 0,1 - 3$ эВ, кристалл является полупроводником. При отсутствии запрещенной зоны, т.е. при перекрывании валентной зоны и зоны проводимости, кристалл является проводником и обладает металлическими свойствами.

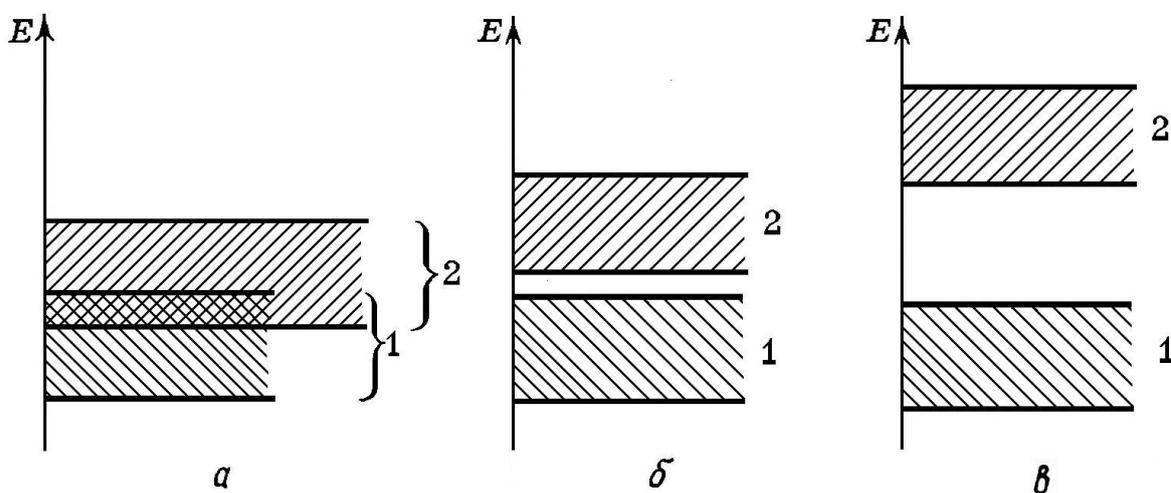


Рис. 11. Расположение валентной зоны (1) и зоны проводимости (2) в проводниках (а), полупроводниках (б) и диэлектриках (в)

Межмолекулярные взаимодействия осуществляются благодаря действию между молекулами сил Ван-дер-Ваальса. Эти силы названы так потому, что впервые межмолекулярное взаимодействие стал учитывать голландский физик **Ван-дер-Ваальс** (1873 г.) для объяснения свойств газов и жидкостей. Силы Ван-дер-Ваальса начинают проявляться на расстоянии

около 1 нм. По сравнению с химическими силами, это взаимодействие очень слабое, его энергия составляет 6-30 кДж/моль. Межмолекулярное взаимодействие нейтральных частиц вещества (атомов, молекул) имеет электростатическую природу и заключается в электростатическом притяжении между полярными или неполярными частицами. Различают ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействие в зависимости от особенностей молекул.

Ориентационное взаимодействие (диполь – диполь) осуществляется между полярными молекулами. Полярные молекулы ориентируются по отношению друг к другу так, что их разноименные полюса притягиваются.

Индукционное взаимодействие (диполь – индуцированный диполь) осуществляется между полярными и неполярными молекулами. Полярная молекула, создавая электрическое поле, поляризует неполярную молекулу, т.е. индуцирует диполь. Индуцированный диполь притягивается к соответствующему полюсу полярной молекулы.

Дисперсионное взаимодействие возникает в результате притяжения мгновенных диполей. Эти силы универсальны и проявляются для любых частиц. Мгновенные диполи возникают вследствие движения электронов в атомах и молекулах и обуславливают взаимное влияние частиц друг на друга.

Важную роль в проявлении межмолекулярных взаимодействий играет **донорно-акцепторная связь**. Результатом взаимодействия молекул по донорно-акцепторному механизму является формирование устойчивых межмолекулярных комплексов. В этом случае энергия межмолекулярного взаимодействия приближается к энергии ковалентной химической связи – до 200-250 кДж/моль.

Водородная связь возникает между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и сильно электроотрицательным атомом (F, O, N) другой молекулы. Атомы водорода в молекулах обсуждаемого типа несут частичный положительный заряд δ^+ и поэтому за счет сил электростатического взаимодействия образуют связь с δ^- -заряженными

атомами (O, F, N) соседних молекул. Такая межмолекулярная связь получила название водородной связи. Силы, действующие при образовании водородной связи, носят преимущественно электростатический характер. Однако малые размеры положительно поляризованного атома водорода позволяют ему глубоко внедряться в электронную оболочку отрицательно поляризованных атомов. Поэтому, кроме электростатического, в водородную связь вносит вклад и донорно-акцепторное взаимодействие.



Энергия водородной связи невелика и составляет 8 – 40 кДж/моль. Это значительно меньше, чем энергия ковалентной связи. Но, так как количество водородных связей велико, они оказывают существенное влияние на свойства веществ. Вещества с водородными связями имеют высокие температуры кипения и плавления, хорошо растворимы в воде. Образование водородных связей характерно для воды, фтороводорода, жидкого аммиака. Водородные связи обеспечивают образование вторичной структуры белков, нуклеиновых кислот, повышают прочность полимерных материалов, химических волокон.

Контрольные вопросы:

1. Понятие химической связи. Типы химической связи. Общие свойства химической связи (длина связи, энергия связи).
2. Ковалентная связь. Квантово-механическое описание ковалентной связи.
3. Основные положения теории ВС. Механизмы образования ковалентной связи.
4. Свойства ковалентной связи (полярность, поляризуемость, кратность, насыщенность, направленность).
5. Гибридизация атомных орбиталей. Типы гибридизации и геометрия молекул.
6. Положения теории МО. Энергетические диаграммы двухатомных молекул элементов первого и второго периодов.
7. Ионная связь. Механизм образования. Свойства ионной связи.

8. Водородная связь, образование, свойства. Влияние водородной связи на свойства веществ.

9. Металлическая связь. Механизм образования. Свойства металлической связи.

10. Силы межмолекулярного взаимодействия.

РАЗДЕЛ V.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

5.1. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическая термодинамика изучает: переход энергии из одной формы в другую; энергетические эффекты, сопровождающие физические и химические процессы; возможность и направление самопроизвольного протекания процессов.

Объектом изучения термодинамики является термодинамическая **система** – это тело или группа тел, фактически или мысленно выделенная из окружающей среды. Взаимодействие системы с внешней средой связано с передачей теплоты или совершением работы. В зависимости от характера такого взаимодействия различают системы:

- изолированные – не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией;
- закрытые – не обмениваются с окружающей средой веществом;
- открытые – обмениваются с окружающей средой и веществом, и энергией.

Система может быть гомогенной и гетерогенной. Гомогенная система состоит из одной фазы, гетерогенная система состоит из нескольких фаз. **Фаза** – это часть системы, отделенная поверхностью раздела, и имеющая одинаковые физические свойства во всех ее точках.

Совокупность всех физических и химических свойств системы называется состоянием системы. Состояние системы характеризуется

термодинамическими параметрами. Параметры, которые поддаются непосредственному измерению (интенсивные свойства системы, не зависящие от массы – температура, давление, плотность, концентрация и др.) называются *основными параметрами состояния*. Параметры, которые не поддаются непосредственному измерению (экстенсивные свойства, зависящие от массы – внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, термодинамические потенциалы) рассматриваются как *функции основных параметров состояния*.

Термодинамические параметры системы характеризуют лишь данное ее состояние, никак не отражая предшествующих состояний. Поэтому при переходе системы из одного состояния в другое, изменение ее свойств не зависит от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным ее состоянием.

Всякое изменение параметров состояния системы называется **процессом**. Все процессы, встречающиеся в природе можно разделить на самопроизвольные и несамопроизвольные. Самопроизвольными называются процессы, которые не требуют затрат энергии извне (например, переход теплоты от горячего тела к холодному). Несамопроизвольные процессы требуют для своего протекания затрат энергии извне.

Если самопроизвольный процесс протекает в изолированной системе, то он доходит до состояния равновесия. Под равновесным понимают такое состояние системы, которое не изменяется во времени и не поддерживается какими-либо внешними факторами. Равновесному процессу свойственны максимальная работа и обратимость. Обратимым называется равновесный процесс, при котором система может возвратиться в первоначальное состояние без каких-либо энергетических изменений в окружающей среде или в самой системе под влиянием бесконечно малой силы.

Любая термодинамическая система состоит из атомов и молекул, находящихся в непрерывном движении. Количественной характеристикой движения является энергия. **Внутренняя энергия** (U) характеризует общий запас энергии системы. Она включает все виды энергии движения и

взаимодействия частиц, составляющих систему: кинетическую энергию движения молекул, энергию межмолекулярных взаимодействий, энергию химических связей, энергию внутриядерных сил – т.е. все виды энергии, кроме кинетической энергии системы, как целого, и потенциальной энергии ее положения. Величина внутренней энергии зависит от природы вещества, его массы и параметров состояния системы. Обычно внутреннюю энергию относят к 1 моль вещества и выражают в кДж/моль. Определение полного запаса внутренней энергии системы невозможно, так как нельзя перевести систему в состояние, лишенное внутренней энергии. Поэтому в термодинамике рассматривают изменение внутренней энергии (ΔU), которое представляет собой разность величин внутренней энергии системы в конечном и начальном состояниях:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Величину ΔU считают положительной, если внутренняя энергия системы при протекании процесса возрастает, и отрицательной – если убывает.

Передача энергии от системы к окружающей среде и обратно осуществляется в виде теплоты Q и работы A . **Теплота** – форма передачи энергии от части системы к другой вследствие хаотического движения частиц. Положительной называется теплота, которую система получает из окружающей среды, а отрицательной – которую передает в окружающую среду. **Работа** – форма передачи энергии в результате упорядоченного движения частиц под действием определенной силы. Если работа переходит в теплоту, то направленное, организованное движение молекул становится неупорядоченным.

Теплота и работа связаны с процессом, а не с состоянием системы, поэтому теплота и работа не являются функциями состояния и зависят от пути процесса.

Взаимосвязь между количеством теплоты, полученной или выделенной в процессе, количеством произведенной работы и изменением внутренней

энергии устанавливает первый закон термодинамики, который связан с законом сохранения энергии.

Первый закон термодинамики имеет несколько формулировок:

- ***Энергия изолированной системы постоянна***

Если бы энергия изолированной системы могла увеличиваться без взаимодействия с окружающей средой, то можно было бы сконструировать вечный двигатель первого рода, т.е. машину, производящую работу без затрат энергии.

- ***Вечный двигатель первого рода невозможен***

Постоянство энергии изолированной системы не исключает возможность перехода одного вида энергии в другой. При таких переходах энергия не теряется и не создается вновь.

- ***Энергия не исчезает бесследно и не создается из ничего, переход ее из одной формы в другую происходит в строго эквивалентных количествах.***

Если некоторая система за счет поглощения теплоты Q переходит из состояния 1 в состояние 2, то в общем случае эта теплота расходуется на изменение внутренней энергии системы ΔU и совершение работы против внешних сил A .

$$\Delta Q = \Delta U + A$$

Это уравнение является математическим выражением первого закона термодинамики. Для большинства систем единственная совершаемая работа – это работа расширения. Практическое значение имеет работа расширения газа, поэтому для изобарного процесса ($p = \text{const}$) $A = p\Delta V$, тогда

$$\Delta Q = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) - p(V_2 - V_1) \text{ или}$$

$$\Delta Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Величину $(U + pV)$ обозначают H и называют энтальпией. Тогда

$$\Delta Q = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Таким образом, теплота, подведенная к системе при постоянном давлении, расходуется на изменение энтальпии.

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния системы. Изменение энтальпии не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы. Величину ΔH выражают в кДж/моль и принимают положительной, если при протекании процесса энтальпия системы возрастает. Энтальпия имеет важное значение в химии, так как большинство химических процессов протекают при постоянном давлении.

Количество теплоты, поглощаемой или выделяемой при протекании химической реакции, называется тепловым эффектом реакции. Тепловые эффекты реакций определяют как экспериментально, так и с помощью термохимических расчетов. Изучением тепловых эффектов химических процессов занимается *термохимия*. По тепловому эффекту химические реакции бывают *экзотермические*, протекающие с выделением теплоты, и *эндотермические*, протекающие с поглощением теплоты.

Для того, чтобы можно было сравнивать энергетические эффекты различных реакций, термохимические расчеты обычно относят к 1 моль вещества и условиям, принятым за стандартные: $P = 101$ кПа, $T = 298$ К. Энтальпии, измеренные при таких условиях, называют стандартными и обозначают ΔH°_{298} .

Химические уравнения, в которых указан тепловой эффект реакции, называются *термохимическими*. В термохимических уравнениях обязательно указывают фазовое состояние веществ. Тепловой эффект ΔH считают положительным для эндотермических процессов и отрицательным – для экзотермических процессов.

В основе термохимических расчетов лежит закон, сформулированный русским химиком **Г.И. Гессом** (1840 г.): тепловой эффект процесса зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути процесса. Закон Гесса справедлив для процессов, протекающих при постоянном давлении или постоянном объеме. Из закона Гесса вытекают два следствия:

Первое следствие. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{x.p.} = \sum i \Delta H_f^{\circ}(\text{прод.}) - \sum j \Delta H_f^{\circ}(\text{исх.})$$

Под **теплотой образования**, ΔH_f° , понимают тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества из простых веществ. Для многих веществ стандартные теплоты образования известны и сведены в таблицы (табл. 4). Стандартные энтальпии образования простых веществ принимают равными нулю. Значения энтальпий образования позволяет расчетным путем установить энергетические эффекты различных процессов: растворения, фазовых переходов, диссоциации; энергию кристаллической решетки; энергию химической связи и др.

Второе следствие. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{x.p.} = \sum i \Delta H_c^{\circ}(\text{исх.}) - \sum j \Delta H_c^{\circ}(\text{прод.})$$

Под **теплотой сгорания**, ΔH_c° , понимают тепловой эффект реакции сгорания 1 моль вещества до высших оксидов.

Большинство процессов представляют собой два одновременно происходящих явления: передачу энергии и изменение в упорядоченности расположения частиц. Частицам присуще стремление к беспорядочному движению, поэтому система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное. Количественной мерой беспорядка является **энтропия**, S .

Переход системы из менее упорядоченного состояния в более упорядоченное связан с уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$). К таким процессам относятся конденсация, кристаллизация, образование осадка. При переходе системы из более упорядоченного в менее упорядоченное состояние энтропия системы возрастает ($\Delta S > 0$). Это происходит в процессах диссоциации, испарения, растворения, плавления.

Изменение энтропии в химических реакциях и в фазовых переходах вычисляют по закону Гесса:

$$\Delta S_{x.p.} = \sum i \Delta S^{\circ}(\text{прод.}) - \sum j \Delta S^{\circ}(\text{исх.})$$

Так же, как и энтальпии, энтропии принято относить к стандартным условиям, значения которых приведены в таблицах (табл. 4). Энтропия измеряется в Дж/(моль•К). Для простых веществ значение энтропии не равно нулю.

Возрастание энтропии в системе называется энтропийным фактором. Этот фактор проявляется тем выше, чем выше температура. Количественно энтропийный фактор можно оценить произведением $T\Delta S$.

Понижение энергии системы называют энтальпийным фактором. Количественно выражается через тепловой эффект ΔH .

В химическом процессе одновременно действуют оба этих фактора: стремление частиц объединиться за счет образования прочных связей, что приводит к уменьшению энтальпии; и стремление частиц разъединиться, что приводит к увеличению энтропии.

Суммарный эффект двух противоположных тенденций в процессах, протекающих при постоянном давлении и температуре, отражает изменение энергии Гиббса, G – изобарно-изотермический потенциал:

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

Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности или невозможности протекания самопроизвольного процесса. Условием принципиальной осуществимости процесса является уменьшение энергии Гиббса: $\Delta G < 0$. Чем больше химическое сродство реагентов, тем сильнее стремление к протеканию процесса, тем больше убыль ΔG . Увеличение энергии Гиббса, $\Delta G > 0$, свидетельствует о невозможности осуществления процесса в данных условиях. Если $\Delta G = 0$, то система находится в состоянии равновесия.

Таким образом, уменьшение энергии Гиббса является критерием протекания процесса, мерой химического сродства. Это движущая сила процесса. Чем меньше нуля ΔG , тем дальше система от состояния равновесия

и тем более она реакционноспособна. Энергия Гиббса характеризует работоспособность системы, т.е. определяет ту часть энергии, которая в изобарно-изотермическом процессе превращается в работу.

В соответствие с уравнением Гиббса самопроизвольному протеканию процесса способствует уменьшение энтальпии и увеличение энтропии системы, когда $\Delta H < 0$, а $\Delta S > 0$. При других сочетаниях характера изменений энтальпии и энтропии возможность процесса определяет либо энтальпийный, либо энтропийный фактор.

Изменение энергии Гиббса, так же, как и изменение энтальпии и энтропии, не зависит от пути процесса и определяется по закону Гесса:

$$\Delta G_{x.p.} = \sum i \Delta G_f^{\circ} (\text{прод.}) - \sum j \Delta G_f^{\circ} (\text{исх.})$$

Стандартные энергии Гиббса образования веществ приведены в таблицах (Прил. 4). Для простых веществ стандартные энергии Гиббса образования принимают равными нулю.

Контрольные вопросы:

1. Что изучает термодинамика?
2. Дайте определения основных понятий в термодинамике: система, фаза, процесс, параметры состояния, функции параметров состояния, теплота, работа.
3. Что такое внутренняя энергия системы? Можно ли определить ее абсолютное значение?
4. Что такое энтальпия реакции; стандартная энтальпия; стандартная энтальпия образования?
5. Какие условия в термодинамике считаются стандартными?
6. Сформулируйте закон Гесса и следствия из него.
7. Что такое энтропия? Приведите примеры процессов, сопровождающихся увеличением и уменьшением энтропии системы.
8. Какая термодинамическая величина характеризует возможность и направление протекания самопроизвольного процесса?
9. Запишите уравнение Гиббса. Какова роль энтальпийного и энтропийного факторов в определении возможности протекания процесса?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Тепловые эффекты химических реакций

Цель работы: изучить изменения энтальпии при экзо- и эндотермических процессах; научиться вычислять энтальпию процесса, используя закон Гесса.

Оборудование: калориметрическая установка; мерные цилиндры на 200 мл; техно-химические весы.

Реактивы: сульфат натрия безводный и сульфат натрия кристаллогидрат; карбонат натрия безводный и карбонат натрия кристаллогидрат. Растворы кислот: соляной кислоты (1 н), азотной кислоты (1 н), едкого натра (1 н) и едкого кали (1 н).

Опыты по определению энтальпии химических реакций проводятся в калориметрах различных конструкций, например на рис. 12, состоящий из двух стаканов: наружного 1 емкостью 500 мл и внутреннего 3 реакционного емкостью 250 мл, заполненного калориметрической жидкостью 5. Внутренний стакан помещается на подставку из органического стекла или пробки. Сверху реакционный сосуд закрывается крышкой из оргстекла с тремя отверстиями: для воронки 6, проволочной мешалки 4 и термометра 2 с ценой деления 0,1 °С. Мешалка может быть ручной или присоединена к электромотору. Внутренний стакан может быть выполнен также из нержавеющей стали.

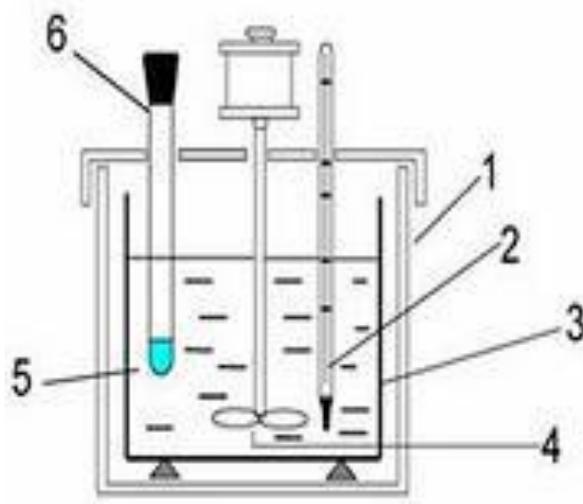


Рис. 12. Калориметр

Количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся в калориметре, определяется по формуле:

$$Q = (t_k - t_n) \Sigma_c,$$

где t_k – конечная температура; t_n – начальная температура; Σ_c – теплоемкость системы, слагающаяся из теплоемкости калориметрического сосуда, калориметрической жидкости и вещества.

Теплоемкость системы Σ_c равна $c_1 m_1 + c_2 m_2$, где c_1 и m_1 – удельные теплоемкости и масса реакционного сосуда; c_2 и m_2 – те же величины для жидкости, находящейся в калориметре (сумма массы воды и массы растворенного вещества). При использовании стеклянного реакционного сосуда теплоемкостью калориметрического сосуда можно пренебречь из-за его малой теплопроводности, а при использовании сосуда из стали следует взвесить реакционный сосуд на теххимических весах (m_1), а теплоемкость (c_1) принять равной 0,42 кДж/(кг·К). Удельную теплоемкость растворов и их плотность можно принять равными этим величинам для воды, т.е. 4,2 кДж/(кг·К).

Тогда уравнение примет вид: для стеклянного сосуда $Q = (t_k - t_n) \cdot m_2$ и для стального сосуда $Q = (t_k - t_n) (0,1 m_1 + m_2)$.

Пересчет теплового эффекта на 1 моль вещества (ΔH) производится по формуле $\Delta H = - Q \cdot M / m$, где M – мольная масса растворяемого вещества; m – навеска вещества, г.

Все работы по определению энтальпии химических процессов необходимо проводить в определенной последовательности:

Поместить в реакционный сосуд измеренный мерным цилиндром объем воды или раствора и дождаться выравнивания температуры калориметра и окружающей среды, для чего, выждав предварительно 3-5 мин, записывать показания термометра в течение 3 мин с интервалом в 1 мин. Убедившись, что температура практически не меняется, принять ее за величину t_n .

Результаты наблюдений заносятся в таблицу:

Время от начала опыта, мин.	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
Температура, °С										

Затем внести через сухую воронку взвешенное количество реагирующего вещества и, непрерывно помешивая раствор мешалкой, производить замеры температуры через 30 с до плавного изменения температуры или ее постоянства (обычно 3-4 мин). После этого продолжать измерения через 1 мин в течение еще 3 мин.

Построить график изменения температуры со временем (на миллиметровке), отложив на оси ординат температуру, а на оси абсцисс – время в минутах. Произвести экстраполяцию плавного линейного хода температуры конечного периода к моменту начала реакции. Эта величина представляет собой t_k – конечную температуру процесса с учетом теплообмена калориметра с окружающей средой. Таким образом определяется необходимая для всех расчетов величина $\Delta t = t_k - t_n$.

Ход работы:

Опыт № 1. Определение энтальпии реакции присоединения кристаллизационной воды к безводной соли (энтальпии гидратации)

Энтальпию реакции присоединения кристаллизационной воды к безводной соли можно определить из данных по энтальпиям растворения безводной соли и ее кристаллогидрата, пользуясь законом Гесса. Студенты получают разные соли и должны определить, какая соль им была дана, сравнивая полученную в опыте величину с табличными данными, приведенными в конце работы.

Выполнение эксперимента. Налить мерным цилиндром 200 мл дистиллированной воды в реакционный стакан (предварительно его взвесить на теххимических весах если он стальной – это m_1 , если сосуд стеклянный этого делать не надо). Взвесить на листе бумаги с точностью до 0,02 г 7 г безводной соли и быстро всыпать соль в калориметрический сосуд. Затем

провести опыт как описано в теоретической части. Такой же опыт провести с кристаллогидратом данной соли.

Занесение данных опыта и расчеты.

Навеска безводной соли, $m_{\text{соли}}$.

Масса воды, $m_{\text{воды}}$.

Начальная температура, $t_{\text{н}}$.

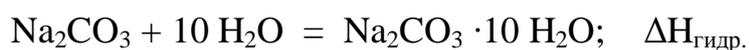
Конечная температура, $t_{\text{к}}$.

$$t_{\text{к}} - t_{\text{н}} = \Delta t$$

Вычислить энтальпию растворения одного моля безводной соли ΔH_1 по формуле $Q = (t_{\text{к}} - t_{\text{н}}) \cdot m_2$, принимая $c_1 = c_2 = 1$.

Аналогично сделать запись и расчет энтальпии растворения одного моля кристаллогидрата ΔH_2 .

Рассчитать энтальпию гидратации безводной соли $\Delta H_{\text{гидр.}}$, исходя из следующих соображений. Энтальпия растворения безводной соли ΔH_1 является суммарной энтальпией гидратации безводной соли $\Delta H_{\text{гидр.}}$ и растворения полученного кристаллогидрата ΔH_2 . Процесс гидратации и процесс растворения образовавшегося кристаллогидрата можно выразить двумя термохимическими уравнениями (например, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$):



По закону Гесса $\Delta H_1 = \Delta H_{\text{гидр.}} + \Delta H_2$.

Вычислить $\Delta H_{\text{гидр.}}$ безводной соли и, сравнив полученную величину с приводимыми ниже табличными данными, решить, теплота гидратации какой соли определить, гидратация какой соли определялась в данной работе.

Формула кристаллогидрата	$\Delta H_{\text{гидр.}}$, кДж/моль
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	- 91,2
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	- 95,0
$\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	- 78,7
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	- 80,5
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	- 119,3

Найти отклонение полученной опытной величины $\Delta H_{\text{гидр}}$ от ее табличного значения.

Опыт № 2. Определение энтальпии нейтрализации

Определение энтальпии нейтрализации провести для соляной и азотной кислот растворами едкого натра и едкого кали и сравнить полученные таким образом четыре значения.

Выполнение эксперимента. Во внутренний стакан калориметра налить отмеренные мерным цилиндром 50 мл 1 н. раствора кислоты и поставить стакан в калориметр. Во второй стакан налить отмеренные другим мерным цилиндром 50 мл 1 н. раствора щелочи и поставить на 3-4 мин для выравнивания температуры рядом с калориметром. Определить начальную температуру калориметра, влить через воронку щелочь в кислоту и при перемешивании вести эксперимент, как в опыте № 1.

Вычисленная по уравнению $Q = (t_k - t_n) \cdot m_2$ энтальпия относится к нейтрализации 0,05 моль кислоты. Рассчитать энтальпию нейтрализации в кДж/моль. Сравнить значения, полученные всеми студентами, вычислить среднюю величину и сравнить ее с табличным значением энтальпии нейтрализации, равным 57,22 кДж/моль при образовании 1 моль H_2O .

По завершении эксперимента вычислить относительную погрешность опыта и сделать общий вывод по проделанной работе.

5.2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА.

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Как и любые другие процессы, химические реакции протекают во времени и поэтому характеризуются скоростью. Раздел химии, изучающий скорость химических реакций и факторы, влияющие на нее, называется химической кинетикой.

Химические реакции могут протекать в гомогенной или гетерогенной среде. Гомогенная реакция протекает во всем объеме системы равномерно, в то время как гетерогенная реакция протекает на поверхности раздела фаз.

Скоростью гомогенной реакции называется изменение количества вещества реагирующих веществ или продуктов реакции за единицу времени в единице объема:

$$v_{\text{ГОМ.}} = \Delta n / (V \cdot \Delta t)$$

Скоростью гетерогенной реакции называется изменение количества вещества реагирующих веществ или продуктов реакции за единицу времени на единице площади раздела фаз:

$$v_{\text{ГЕТ.}} = \Delta n / (S \cdot \Delta t)$$

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, концентрации веществ, давления, температуры, поверхности раздела фаз, катализатора.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ определяется **законом действующих масс** (Гульдберг, Вааге, 1867 г.): *скорость гомогенной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведённых в степень их стехиометрических коэффициентов.*

Для реакции $aA + bB = dD$, математическое выражение закона действующих масс записывается: $v = k C_A^a C_B^b$.

Коэффициент пропорциональности, **k**, называется константой скорости реакции. **Константа скорости** равна скорости химической реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л (физический смысл). Константа скорости зависит от температуры и природы реагирующих веществ, но не зависит от концентрации.

В отличие от гомогенных систем, где реакция протекает во всем объеме, в гетерогенных системах реакция протекает на поверхности реагирующих фаз. При этом концентрация твёрдой фазы не влияет на скорость реакции и не входит в выражение скорости.

Для гетерогенных реакций важное значение имеет степень измельченности твердой фазы. Вещества, находящиеся в твердом или жидком состоянии, реагируют медленно вследствие малого контакта между

ними. Этот контакт может быть увеличен путем диспергирования (дробления, измельчения) веществ. Чем меньше размеры частиц твердой фазы, тем больше поверхность раздела фаз и тем выше скорость гетерогенной реакции.

Скорость реакции зависит от температуры. Эта зависимость определяется эмпирическим **правилом Вант – Гоффа** (1884 г.): повышение температуры на каждые 10 градусов увеличивает скорость реакции в 2-4 раза:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10}, \text{ где}$$

v_1 – скорость реакции при температуре t_1 ;

v_2 – скорость реакции при температуре t_2 ;

Δt – разность температур;

γ – температурный коэффициент

Температурный коэффициент показывает, во сколько раз увеличится скорость химической реакции при увеличении температуры на 10° .

Влияние температуры на скорость химической реакции объясняет теория активных столкновений (теория активации). Основные положения этой теории:

- не каждое столкновение приводит к акту химического взаимодействия;
- к химическому взаимодействию приводят только те столкновения, в которых участвуют частицы, обладающие энергией, необходимой для данного взаимодействия (энергией активации);
- при соударении частицы должны обладать благоприятной взаимной ориентацией.

Энергия активации – это минимальная энергия взаимодействующих частиц, достаточная для того, чтобы все частицы вступили в химическую реакцию.

При повышении температуры увеличивается число активных молекул, способных к взаимодействию, и скорость реакции возрастает.

Однако, увеличить скорость реакции можно не только увеличив число активных частиц, но и снизив энергетический барьер на пути реакции. Это достигается применением специальных веществ – катализаторов.

Катализатором называется вещество, изменяющее скорость химической реакции, но остающееся химически неизменным в ее результате. Катализаторы, увеличивающие скорость реакции, называются положительными. Катализаторы, замедляющие реакции, называются отрицательными. Отрицательные катализаторы применяют для уменьшения скорости вредных реакций.

Снижение энергии активации процесса и увеличение скорости реакции под влиянием катализатора связано с изменением механизма реакции. Например, реакция $A + B = AB$, в присутствии катализатора идет по другому пути: $A + K = AK$, $AK + B = AB + K$.

Кроме того, катализатор влияет на пространственное расположение частиц и устраняет стерические препятствия на пути реакции.

В отличие от катализаторов, ингибиторы уменьшают скорость реакции, вступая во взаимодействие с каким-нибудь промежуточным веществом, и, тем самым препятствуют протеканию процесса.

Действие катализаторов (ингибиторов) специфично, они обладают высокой активностью, поэтому вводятся в реакцию в ничтожно малых количествах по отношению к массе реагирующих веществ.

5.3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химические реакции бывают обратимыми и необратимыми. Необратимыми называются реакции, которые протекают только в одном направлении и до конца.

Большинство реакций являются обратимыми. Это процессы, в которых одновременно протекают две взаимно противоположные реакции – прямая и обратная. Такие реакции до конца не доходят и характеризуются установлением химического равновесия.

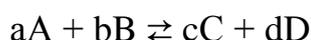
В самом начале процесса скорость прямой реакции максимальна, а скорость обратной вообще незаметна. По мере уменьшения концентрации исходных веществ, скорость прямой реакции уменьшается. Одновременно, по мере накопления продуктов прямой реакции, начинает развиваться обратная реакция. Через некоторое время наступает состояние, когда обе реакции - прямая и обратная – протекают с одинаковыми скоростями. Такое состояние системы называется **химическим равновесием**.

Концентрации всех веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются равновесными концентрациями.

Химическое равновесие имеет следующие особенности:

- динамический характер химического равновесия – прямая и обратная реакции не прекращаются, а протекают с равными скоростями;
- постоянство состояния химического равновесия во времени – при неизменных внешних условиях состав равновесной системы не меняется;
- подвижность равновесия – при изменении внешних условий происходит смещение химического равновесия, т.е. установление новых равновесных концентраций всех реагирующих веществ;
- возможность подхода к состоянию равновесия с двух сторон – как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции.

Представим обратимую реакцию в общем виде:



На основании закона действующих масс выразим скорость прямой и обратной реакций:

$$v_1 = k_1[A]^a[B]^b$$

$$v_2 = k_2[C]^c[D]^d,$$

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

В состоянии равновесия $v_1 = v_2$, а значит:

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Поскольку k_1 и k_2 для данной системы являются величинами постоянными, их отношение также будет величиной постоянной. Обозначив $k_1/k_2 = K_C$, получим:

$$K_C = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

где: K_C – константа химического равновесия. Она зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентраций веществ. Константа равновесия показывает, во сколько раз константа скорости прямой реакции больше (или меньше) константы скорости обратной реакции, если концентрация исходных веществ и продуктов равны единице (1 моль/л). В этом заключается физический смысл константы равновесия.

Константа химического равновесия обратимого процесса равна отношению произведения равновесных концентраций конечных продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам перед формулами соответствующих веществ в уравнении химической реакции.

Смещение равновесия (увеличение скорости прямой или обратной реакции) в зависимости от изменения внешних условий – концентрации реагирующих веществ, температуры, давления (в случае газовых реакций) в общем виде определяется **принципом Ле Шателье**: *если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается внешнее воздействие, равновесие сместится в направлении, уменьшающем это воздействие.*

Увеличение концентрации веществ приводит к смещению равновесия в сторону их расходования, а уменьшение концентрации веществ – в сторону их образования.

Изменение давления оказывает влияние только на вещества в газообразном состоянии. При повышении давления равновесие смещается в сторону уменьшения числа молей газообразных веществ, при понижении давления – в сторону увеличения числа молей газообразных веществ.

Изменение температуры влияет на реакции, сопровождающиеся тепловыми эффектами. Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермического процесса, понижение температуры – в сторону экзотермического процесса.

Катализатор не вызывает смещения химического равновесия, а только ускоряет его наступление, т.к. одинаково ускоряет прямую и обратную реакции обратимого процесса.

Контрольные вопросы:

1. Что изучает химическая кинетика?
2. Дайте определение скорости реакции в гомогенных и гетерогенных системах.
3. Приведите формулировку закона действующих масс. Запишите математическое выражение этого закона.
4. Что определяет константа скорости реакции? Какие факторы влияют на ее величину?
5. Как и почему меняется скорость химических реакций при изменении температуры? Приведите выражение уравнения Вант – Гоффа.
6. Что такое энергия активации?
7. Как влияет природа и состояние реагирующих веществ на скорость химической реакции?
8. Что такое катализатор, катализ? На чем основано влияние катализатора на изменение скорости реакции?
9. Какие реакции называются обратимыми и необратимыми?
10. Какое состояние называется химическим равновесием? Почему химическое равновесие называется динамическим и подвижным?
11. В чем состоит физический смысл константы химического равновесия?
12. Сформулируйте принцип Ле Шателье.
13. Как влияет на смещение равновесия изменение концентраций веществ, температура, давление, катализатор?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Скорость химических реакций

Цель работы: определить зависимость скорости реакции от различных факторов (концентрации, температуры, площади поверхности твердой фазы, катализатора), а также влияние внешних факторов на смещение химического равновесия.

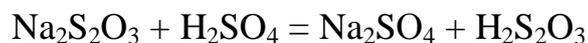
Оборудование: штатив с пробирками, мерные пробирки, секундомеры, три стакана емкостью 200-250 мл, термометры на 50 °С, стеклянные палочки, пипетки, асбестовая сетка, фильтровальная бумага, шпатели, прибор для изучения смещения химического равновесия в газообразной системе, горячая вода.

Реактивы: мрамор в порошке и кусочками по 0,5 г, порошок алюминия, порошок иода, кристаллический хлорид аммония. Растворы: тиосульфата натрия (1 н), серной кислоты (1 н), соляной кислоты (2 н), хлорида железа(III) (0,1 н; насыщенный), роданида аммония (0,1 н; насыщенный), дистиллированная вода.

Ход работы:

Опыт 1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Реакция тиосульфата натрия с серной кислотой протекает по уравнению:



Предварительно сделайте качественный опыт, для чего в пробирку внесите 1,5 мл 1 н раствора тиосульфата натрия и 1,5 мл 1 н раствора серной кислоты. Наблюдайте появление слабой опалесценции и дальнейшее помутнение раствора от выпавшей свободной серы. Помутнение раствора происходит не сразу после сливания реактивов, а спустя некоторое время. Поэтому, определив время, необходимое для появления признаков протекания реакции, можно охарактеризовать скорость реакции.

В три пробирки налейте по 6 мл 1 н раствора серной кислоты. В другие три пробирки налейте 1 н раствор тиосульфата натрия: в первую – 2 мл, во вторую – 4 мл, в третью – 6 мл. Затем в первую пробирку с тиосульфатом натрия добавьте 4 мл дистиллированной воды, а во вторую пробирку – 2 мл дистиллированной воды, с тем, чтобы объемы растворов во всех пробирках были одинаковы. Таким образом, концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ будет: в пробирке № 1 – **1С**, в пробирке № 2 – **2С**, в пробирке № 3 – **3С**.

Слейте первую пару пробирок серной кислотой и тиосульфатом натрия и тотчас включите секундомер. Заметьте время от момента добавления кислоты до появления в растворе заметной опалесценции. Также слейте вторую и третью пары пробирок, отмечая время секундомером до появления опалесценции.

Данные опыта занесите в таблицу:

№ пробирки	V H_2SO_4 , мл	V $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	V H_2O , мл	Общ. V, мл	Условная конц-я	Время, τ , сек.	Условная скорость, $1/\tau$
1	6	2	4	12	1С		
2	6	4	2	12	2С		
3	6	6	–	12	3С		

Начертите график зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. На оси абсцисс отложите относительные концентрации тиосульфата натрия, на оси ординат – соответствующие им скорости $\nu = 1/\tau$. Сделайте вывод о влиянии концентрации на скорость реакции.

Опыт 2. Влияние температуры на скорость реакции

В три пробирки налейте по 5 мл раствора тиосульфата натрия. В три другие пробирки налейте по 5 мл раствора серной кислоты. Первую пару пробирок соль-кислота слейте при комнатной температуре, включив сразу секундомер. Отметьте по секундомеру время, когда появится легкая опалесценция (чем по времени раньше отмечено появление голубоватого помутнения, тем точнее результат опыта).

Вторую пару пробирок, не сливая, нагрейте предварительно в стакане с горячей водой до температуры на 10 градусов выше комнатной. Смешайте содержимое обеих пробирок, отметьте время секундомером до появления опалесценции. Третью пару пробирок также предварительно нагрейте до температуры на 20 градусов выше комнатной и снова слейте, отметив время секундомером до появления опалесценции.

Постройте график зависимости скорости реакции от температуры, откладывая по оси абсцисс температуру, по оси ординат – условную скорость реакции.

Результаты опыта занесите в таблицу:

№ пробирки	V H ₂ SO ₄ , мл	V Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	Температура, t °С	Время, τ, сек.	Условная скорость	Температурный коэффициент, γ
1	5	5	t			
2	5	5	t + 10			
3	5	5	t + 20			

Сделайте вывод о влиянии температура на скорость реакции. Вычислите среднюю величину температурного коэффициента этой реакции. Как данные опыта согласуются с правилом Вант-Гоффа?

Опыт 3. Влияние величины поверхности реагирующих веществ на скорость химической реакции

Реакции в гетерогенной системе, в отличие от гомогенной, проходят не во всем объёме, а лишь на поверхности раздела фаз. Для гетерогенной системы, состоящей из двух фаз, одна из которых твёрдая, скорость химического взаимодействия сильно зависит от степени измельчения твёрдого вещества, т. е. степени дисперсности.

Поместите в одну пробирку кусочек мрамора, а в другую – порошок мрамора. Массы кусочка и порошка мрамора составляют по 0,5 г. Затем в каждую пробирку налейте по 5 мл 2 н раствора соляной кислоты. Что наблюдаете? Сравните время растворения мрамора в каждой пробирке.

Составьте уравнение реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде. Сделайте вывод о влиянии величины поверхности твердого вещества на скорость химической реакции.

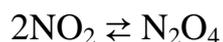
Опыт 4. Влияние катализатора на скорость химической реакции (групповой опыт)

На асбестовую сетку насыпьте немного порошка алюминия и в 10 раз меньшее количество мелко растёртого сухого йода. Тщательно перемешайте. Отметьте, что реакция практически не идёт. Добавьте пипеткой 1-2 капли воды. Что наблюдаете? Как влияет вода на скорость реакции?

Напишите уравнение реакции. Отметьте все наблюдения. Сделайте вывод о влиянии катализатора на скорость химической реакции.

Опыт 5. Влияние температуры на смещение химического равновесия

Прибор для наблюдения сдвига химического равновесия заполнен диоксидом азота NO_2 бурого цвета. Измерения молекулярной массы диоксида азота показали, что газ при температуре выше 140°C состоит исключительно из молекул NO_2 , ниже этой температуры происходит частичная димеризация оксида азота(IV) по уравнению:

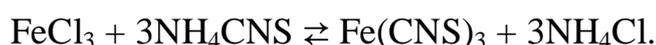


Газ NO_2 имеет бурый цвет, а N_2O_4 – бесцветная жидкость. Один шар прибора поместите в стакан с горячей водой, другой – в сосуд, наполненный водой со льдом. Наблюдайте изменение цвета в каждом сосуде.

На основании принципа Ле Шателье объясните изменения, происходящие в приборе. Сделайте вывод о влиянии температуры на смещение химического равновесия.

Опыт 6. Влияние концентрации реагирующих веществ на смещение химического равновесия

Исследование проводится на примере реакции:



Красное окрашивание роданида железа $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ позволяет фиксировать смещение химического равновесия при изменении концентрации реагирующих веществ.

Налейте в пробирку 5 мл 0,1 н раствора хлорида железа(III) и добавьте 5 мл 0,1 н раствора роданида аммония. Полученный раствор разделите на четыре части. Одну пробирку оставьте в качестве контрольной для сравнения. Ко второй пробирке прилейте несколько капель концентрированного раствора роданида аммония, к третьей – несколько капель концентрированного раствора хлорида железа(III). В четвёртую пробирку присыпьте кристаллического хлорида аммония NH_4Cl . Встряхните пробирку, чтобы усилить растворение соли.

Результаты наблюдений занесите в таблицу:

№ пробирки	Добавленный реактив	Интенсивность окраски	Смещение равновесия
1	Контрольная		
2	FeCl_3		
3	NH_4CNS		
4	NH_4Cl		

Сравните окраску растворов в пробирках с окраской контрольной пробирки и объясните происшедшие изменения, исходя из принципа Ле Шателье. Запишите выражение константы равновесия для данной реакции. Изменилось ли значение константы? Сделайте вывод о влиянии концентрации на смещение химического равновесия.

5.4. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Фазовое равновесие означает одновременное существование термодинамически равновесных фаз в гетерогенной системе, например, жидкость со своим насыщенным паром (система ж – г), воды и льда при $T_{\text{пл}}$. (система ж – тв.), двух несмешивающихся жидкостей (система ж – ж). Фазовое равновесие в зависимости от состава и параметров системы определяется правилом фаз Гиббса.

Переход хотя бы одного компонента системы из одной фазы в др. при изменении одного или нескольких параметров системы называют **фазовым переходом**. **Фаза (Ф)** – часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующуюся в отсутствие внешнего поля сил одинаковыми химическими, физическими и термодинамическими свойствами во всех своих точках.

По числу фаз системы делят на однофазные, двухфазные, трехфазные и многофазные.

Система может состоять из одного или нескольких компонентов, где компонент – индивидуальное химическое вещество, являющееся составной частью системы, которое может быть выделено из нее и существовать самостоятельно.

Числом компонентов (К) называют наименьшее число индивидуальных химических веществ (компонентов), необходимое для образования всех фаз термодинамической системы и математического выражения состава любой фазы.

По числу компонентов системы различают однокомпонентные системы, двухкомпонентные и многокомпонентные.

Число степеней свободы (С) – это число термодинамических параметров, определяющих состояние системы, которое можно произвольно изменять без изменения числа фаз в системе. К таким параметрам относят внешние факторы (температура, давление) и внутренние (концентрация компонентов). По числу степеней свободы системы подразделяют на инвариантные ($C = 0$), моновариантные ($C = 1$), бивариантные ($C = 2$) и т.д.

При изменении внешних параметров (P , T) равновесие в системе нарушается, при этом изменяются концентрации компонентов или исчезают старые и появляются новые фазы. Изменения в системе происходят до установления нового равновесия. Расчет степеней свободы в системе в зависимости от числа компонентов и от изменения внешних параметров производят с помощью правила фаз Гиббса (1876 г.):

Число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс два.

Число степеней свободы не может быть отрицательным. Математическое выражение правила фаз Гиббса может быть представлено следующим уравнением:

$$C = K - \Phi + 2 \quad \text{или} \quad C = K - \Phi + n \quad (\text{где } n = 1 - 2)$$

Различают 6 видов фазовых переходов: 1 – затвердевание, 2 – плавление, 3 – испарение, 4 – конденсация, 5 – сублимация (возгонка), 6 – десублимация (рис. 13)



Рис. 13. Схема фазовых переходов

Графическое изображение зависимости давления от температуры (или давления от состава и температуры от состава) **называют диаграммой состояния**. Анализ диаграмм состояния позволяет определить число фаз, границы их существования, характер взаимодействия компонентов, наличие образующихся соединений и их состав. Диаграмма позволяет проводить анализ без выделения индивидуальных компонентов.

Одним из важных фазовых переходов является плавление. **Плавление** – это переход вещества из твердого кристаллического состояния в жидкое при нагревании. Плавление – фазовый переход первого рода, происходящий с поглощением теплоты. Если состав плавящегося вещества не изменяется, плавление называют конгруэнтным, если изменяется – инконгруэнтным.

Плавлению предшествует интенсивное разупорядочивание кристаллов вещества (так называемое предплавление), проявление жидких

микроучастков на поверхности кристаллов и вблизи межкристаллических границ. По мере нагревания микроучастки укрупняются и сливаются, формируя жидкую фазу, а кристаллы рассыпаются на фрагменты и веществу при уменьшаются в размерах, до полного исчезновения. Теплота, подводимая при плавлении, расходуется в основном на разрыв межатомных связей, а не на его нагревание. Поэтому плавление для чистых веществ совершается при постоянной температуре, которая называется *температурой плавления*.

Температурой плавления считают температуру, при которой вещество переходит в условиях равновесия в жидкое состояние ($T_{пл.}$).

Температура плавления определяется природой вещества и зависит от внешнего давления. Она является характеристикой тел, находящихся только в твердом состоянии и для высокомолекулярных соединений.

Плавление сопровождается поглощением тепла, таким образом, теплотой плавления ($L_{пл.}$) называется количество энергии, необходимое для плавления вещества при постоянной температуре, - как правило, ее относят к одному молю вещества. Зависимость температуры плавления от давления (P) определяется уравнением Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_0(V_{ж} - V_{т})}{L_{пл.}}$$

где T_0 – температура плавления при нормальном атмосферном давлении;

$V_{ж}$ – удельный объем жидкости;

$V_{т}$ – удельный объем твёрдого тела.

Из этого уравнения следует, что если $V_{ж} > V_{т}$, то с ростом давления температура плавления повышается, а при $V_{ж} < V_{т}$ температура плавления понижается. Рост удельного объема при плавлении ($V_{ж} > V_{т}$) характерен для большинства твердых тел, тогда как уменьшение удельного объёма ($V_{ж} < V_{т}$) свойственно лишь некоторым твердым телам. К числу которых относятся обычный лед, магний, висмут, сурьма, галлий и некоторые сплавы, например, некоторые марки чугуна. Для таких тел с ростом давления температура плавления увеличивается.

Для чистого кристаллического вещества температурный интервал от момента начала плавления до полного расплавления обычно не превышает $0,5^{\circ}\text{C}$. Вещества, содержащие примеси, не обладают резкой температурой плавления и обычно плавятся в пределах нескольких градусов. Поэтому по температуре плавления можно судить о чистоте вещества (наличие примесей). Это неприменимо к полимерам. Кристаллические полимеры плавятся в интервале температур, который определяется молекулярно-массовым распределением и размерами кристаллитов полимеров.

Неорганические простые вещества плавятся при температурах от минус 271°C (гелий) до плюс 3380°C (вольфрам).

Органические вещества плавятся при температурах от минус 190°C до плюс 280°C .

Наиболее низкой температурой плавления обладают вещества, имеющие молекулярную кристаллическую решетку, так как связь между этими частицами наиболее слабая (водород – минус 259°C , вода – 0°C , аммиак – плюс 78°C , серная кислота – плюс $10,3^{\circ}\text{C}$). Таким образом, молекулярные кристаллы с температурой плавления выше 300°C почти отсутствуют. У веществ, имеющих кристаллическую решетку, обусловленную ионной или ковалентной связью, как правило, нет температур плавления ниже 300°C (хлорид серебра – плюс 455°C , оксид магния – плюс 2825°C и т.д.).

В молекулярных кристаллах неполярных веществ температура плавления, в общем, повышается с увеличением размера молекул, хотя и не всегда плавно. С увеличением полярности молекул, а в особенности с образованием водородной связи в кристаллах температура плавления повышается. Ионные кристаллы, состоящие из двухзарядных ионов, обладают более высокой температурой плавления (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}), чем кристаллы, состоящие из однозарядных ионов (Na^{+} , K^{+} , Cu^{+}).

Наиболее высокими температурами плавления обладают некоторые группы соединений с атомной кристаллической решеткой (алмаз – 3500°C , карбиды металлов, например, карбид гафния 3890°C ; нитриды, например,

нитрид титана 3220 °С; бориды d-металлов не имеют температур плавления ниже 2000 °С).

Большинство металлов обладает высокими температурами плавления (кальций – 849 °С, железо – 1536 °С, калий – 63,2 °С, натрий – 97,8 °С, магний – 651 °С и т.д.). Плавление металлов всегда происходит при той температуре, при которой тепловое движение частиц усиливается, т.е. температуры плавления металлов сильно различаются в значениях и коррелируются с их способностью расширяться при нагревании.

Следует сказать, что не все модификации кристаллических веществ могут переходить в жидкое состояние. Известен ряд веществ, которые ни при каких условиях не удается нагреть до температуры плавления, вследствие их разложения при более низких температурах.

Контрольные вопросы:

1. Что называют плавлением?
2. Что такое температура плавления?
3. Что называется теплотой плавления?
4. На что расходуется теплота плавления?
5. Как зависит температура плавления от давления?
6. Как плавятся чистые кристаллические вещества?
7. Как плавятся кристаллические полимеры?
8. Как плавятся вещества в зависимости от типа кристаллической решетки?
9. Как плавятся неорганические и органические вещества?
10. Какое плавление называется конгруэнтным? Инконгруэнтным?
11. Что такое возгонка (сублимация)?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

Определение температуры плавления

Цель работы: познакомиться на практике с процессом плавления, научиться определять температуру плавления твердых веществ в капилляре,

устанавливать степень чистоты исследуемых веществ по определяемой константе.

Оборудование: электроплиты с асбестовыми сетками; круглые колбы (либо круглодонные с удлиненным горлом), наполненные глицерином; металлические штативы; термометры ($0\text{ }^{\circ}\text{C} - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), вставленные в пробки с прорезями; большие пробирки; капилляры.

Реактивы: бензойная и малоновая кислота, нафталин или другие кристаллические вещества по выбору преподавателя.

Ход работы:

Температуру плавления кристаллического вещества обычно определяют в капилляре, который вытягивают из тщательно вымытой и высушенной тонкостенной стеклянной трубки диаметром около 10 мм. Внутренний диаметр капилляра должен быть около 1 мм, длина 40-50 мм. Капилляры запаивают с одного конца.

Исследуемое вещество разотрите в ступке в тонкий порошок. Для заполнения капилляра его открытый конец погрузите в кучку порошка, при этом некоторое количество вещества попадает в верхнюю часть капилляра. Далее переверните капилляр открытым концом вверх, возьмите узкую длинную стеклянную трубку (длиной 30 - 40 см), поставьте вертикально на стол и опустите капилляр в ее верхнее отверстие. В результате удара капилляра наполненным концом о стол вещество уплотняется. Повторяя этот прием несколько раз, добейтесь получения плотного слоя вещества на дне капилляра. Высота плотного слоя должна быть 2-3 мм. Следует наполнить два капилляра. Капилляр прикрепите к термометру колечком из резиновой трубки (шириной 1-2 мм) – так, чтобы столбик вещества находился на уровне середины ртутного шарика термометра.

Определение температуры плавления проведите в приборе (рис. 13), состоящим из круглой колбы с глицерином (1), пробирки, вставленной в колбу (2), термометра, укрепленного в пробирке при помощи пробки с прорезом (3) и капилляра, закрепленного резиновым кольцом на ртутной части термометра (4).

Нагревание ведите обязательно на асбестовой сетке – так, чтобы температура повышалась медленно. Перед плавлением вещество обычно «съезживается», отстав от стенок капилляра, а затем в самом низу последнего появляется капля жидкости. В этот момент следует отметить на термометре температуру плавления. Первый капилляр употребляют для ориентировочного опыта. Положим, что при этом температура плавления была отмечена в пределах 75-80 °С.

После охлаждения прибора укрепляют второй капилляр, нагревают до 65 °С, а затем уменьшают нагрев так, чтобы скорость нагрева не превышала одного градуса в минуту. Отмечают температуру начала плавления вещества.

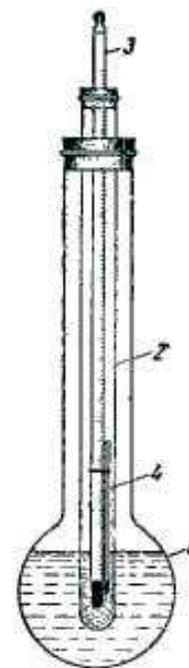


Рис. 13 Прибор для определения $T_{пл}$

По заданию преподавателя получите неизвестное кристаллическое вещество, определите его температуру плавления и по справочным таблицам определите, какое именно это вещество.

При установлении вида вещества сделайте вывод о его чистоте, а также общий вывод по выполненной работе.

РАЗДЕЛ VI.

| ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Растворы – это однородные гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов. Растворы могут находиться в любом агрегатном состоянии: твердом, жидком или газообразном. Общим признаком для них является однофазность. Компонентами раствора являются растворитель и растворенное вещество, равномерно распределенное в растворителе в виде молекул, атомов или ионов. Под растворителем обычно понимают то вещество, агрегатное состояние которого совпадает с агрегатным состоянием всего раствора. Если агрегатное состояние веществ, составляющих раствор, одинаково, то растворителем считают то вещество, которого больше. Для растворов электролитов растворителем всегда считается вода, даже если ее очень мало.

В целом понятие “растворитель” и “растворенное вещество” применимо к разбавленным растворам.

К концу XIX в. сформировались две противоположные точки зрения на природу растворов – физическая и химическая. Согласно физической теории (С. Аррениус, В. Оствальд, Я. Вант-Гофф), процесс растворения рассматривают как результат равномерного распределения частиц растворенного вещества по всему объему растворителя без их химического взаимодействия. Свойства растворов зависят только от числа частиц вещества в данном объеме раствора, т.е. от его концентрации.

Химическая теория, разработанная Д.И. Менделеевым в 1887 г. (И.А. Каблуков, Н.С. Курнаков), рассматривает процесс образования раствора как химическое взаимодействие растворенного вещества с растворителем за счет водородных связей или сил электростатического взаимодействия.

Современная теория растворов представляет собой синтез физической и химической теорий. Процесс растворения сопровождается тепловыми эффектами, изменением объема, что является следствием образования неустойчивых продуктов взаимодействия частиц вещества с молекулами растворителя. В общем случае такие соединения называются сольватами, а процесс их образования – сольватацией. Если растворителем является вода, то соединения называют гидратами, а процесс их образования – гидратацией. В некоторых случаях образующиеся продукты бывают настолько устойчивы, что при выделении растворенного вещества из раствора растворитель входит в состав кристаллов. Кристаллы, в состав которых входят молекулы воды, называются кристаллогидратами, а содержащаяся в них вода – кристаллизационной. Кристаллогидраты сохраняют окраску, характерную для соответствующего раствора, например, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – голубую, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – зеленую.

По количеству растворенного вещества растворы можно разделить на разбавленные и концентрированные. К разбавленным растворам относят растворы, содержащие менее 1 моль вещества в 1 литре раствора.

По характеру устанавливающегося в растворе равновесия растворы бывают ненасыщенные, насыщенные и пересыщенные. Раствор, содержание вещества в котором меньше, чем в насыщенном при данной температуре растворе, называют *ненасыщенным*. В ненасыщенном растворе еще может раствориться какое-то количества вещества.

Насыщенным называется раствор, который находится в динамическом равновесии с осадком растворенного вещества при определенной температуре. В насыщенном растворе при данной температуре не может раствориться больше вещества. Насыщенные растворы могут быть и очень концентрированными и очень разбавленными. Например, насыщенный при 20 °С раствор AgNO_3 содержит 68 % соли, а раствор AgI – $3 \cdot 10^{-6}$ %.

Пересыщенные растворы содержат больше растворенного вещества, чем насыщенные при данной температуре. Их можно получить при медленном и осторожном охлаждении насыщенных растворов. Пересыщенные растворы являются неустойчивыми и при любом внешнем воздействии выделяют избыток растворенного вещества в виде осадка, переходя в насыщенные растворы.

Растворимостью вещества называют его способность образовывать с другим веществом, выполняющим функцию растворителя, однородную систему. Мерой растворимости вещества при данных условиях является его содержание в насыщенном растворе. Растворимость выражают *коэффициентом растворимости* – массой безводного вещества, способной раствориться при данной температуре в 100 г растворителя. Например, при 20 °С коэффициент растворимости NaCl равен 36. Это значит, что при данной температуре в 100 г воды может раствориться 36 г NaCl .

Растворимость веществ зависит от температуры. В зависимости от теплового эффекта растворения влияние температуры определяется принципом Ле Шателье. Но для большинства веществ с повышением температуры растворимость увеличивается. Зависимость растворимости твердых веществ от температуры изображается графически в виде кривых растворимости.

Растворимость газов в жидкостях различна. В большинстве случаев газы мало растворимы в воде. На их растворимость оказывают влияние температура и давление. При повышении температуры растворимость газов уменьшается, а при кипячении газ практически полностью удаляется из раствора. Зависимость растворимости газов от давления определяется **законом Генри**: масса газа, растворяющаяся в данном объеме жидкости при определенной температуре, прямо пропорциональна его давлению.

$$C = k \cdot P, \text{ где}$$

C – массовая концентрация газа,

k – константа Генри,

P – давление газа.

Закон Генри справедлив только для газов, не вступающих с растворителем в химическое взаимодействие.

6.1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ

Для количественного выражения состава раствора применяют различные виды концентраций: массовая доля вещества в растворе или процентная концентрация ω (%); молярная концентрация C_M (моль/л); эквивалентная или нормальная концентрация C_N (моль/л). Состав раствора можно также выразить через его плотность ρ (г/см³ или г/мл).

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

$$\omega(\%) = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{раствора})} \cdot 100 \%$$

2. **Молярная концентрация** C_M (моль/л) показывает количество молей растворенного вещества в 1 литре раствора.

$$C_M = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}, \text{ где}$$

m – масса растворенного вещества, г;

M – его молярная масса, г/моль;

V – объем раствора, л.

3. **Эквивалентная или нормальная концентрация** C_N (моль/л) показывает число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 литре раствора.

$$C_N = \frac{n_{\text{Э}}}{V} = \frac{m}{M_{\text{Э}} \cdot V} = \frac{m}{M \cdot f_{\text{ЭКВ}} \cdot V}, \text{ где}$$

m – масса растворенного вещества, г;

$M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента (эквивалентная масса), г/моль;

M – его молярная масса, г/моль;

$f_{\text{ЭКВ}}$ – фактор эквивалентности вещества;

V – объем раствора, л.

4. **Моляльная концентрация** C_m (моль/кг) показывает количество молей растворенного вещества в 1 кг растворителя.

$$C_m = \frac{g}{M \cdot G}, \text{ где}$$

g – масса растворенного вещества, г;

M – его молярная масса, г/моль;

G – масса растворителя, кг.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

Приготовление растворов заданных концентраций

Цель работы: освоить методы приготовления растворов заданных концентраций, научиться производить расчеты всех видов концентраций.

Оборудование: аналитические весы; теххимические весы; набор ареометров; мерные колбы на 50, 100, 200, 250 мл; мерные цилиндры емкостью на 50, 100, 250 мл; стаканы емкостью на 100 и 250 мл; воронки; пустые склянки для растворов; стеклянные палочки; шпатели и капсуляторки; резиновые груши; пипетки; стаканчики для взвешивания; фильтры.

Реактивы: дистиллированная вода; кристаллические соли $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , NaCl , $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;

$\text{NiCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; ZnCl_2 ; твердый NaOH ; концентрированные растворы HCl , CH_3COOH , H_2SO_4 .

Ход работы:

Приготовление растворов предполагает не только умение выполнять необходимые расчеты, но и знание приемов работы с измерительной и мерной посудой, аналитическими и теххимическими весами, ареометрами.

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

Для приготовления определенного объема раствора заданной молярной концентрации рассчитывают только массу растворяемого вещества и взвешивают ее на аналитических весах. Навеску помещают в мерную колбу соответствующего объема, вливают в нее небольшой объем воды, в которой растворяют навеску. Затем в колбу доливают воду до метки, закрывают пробкой и перемешивают.

Растворы заданной нормальной концентрации готовят аналогично молярным, но при определении массы растворенного вещества для расчета используют не молярную массу вещества, а молярную массу его эквивалента.

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

Для быстрого, но приближенного определения плотности жидкости служит *ареометр*. Он представляет собой поплавок с дробью или ртутью и узким отростком – трубкой, в которой находится шкала с делениями. Ареометр погружается в различных жидкостях на различную глубину. При этом он вытесняет объемы этих жидкостей одной и той же массы, равной массе ареометра, а, следовательно, обратно пропорциональные их плотности.

Для определения плотности раствор наливают в высокий цилиндр и опускают ареометр так, чтобы он не касался стенок сосуда. То деление

шкалы, до которого ареометр погружается в жидкость, показывает плотность этой жидкости. Показания ареометра отмечают по нижнему краю мениска.

Существуют и специально градуированные ареометры для измерения серной кислоты, спирта, нефтепродуктов, молока и т. д.

От плотности раствора можно перейти к его составу, пользуясь таблицами. Если в таблице нет величины, отвечающей значению на шкале ареометра, а есть близкие значения, то массовую долю вычисляют методом интерполяции (определение промежуточной величины по двум известным крайним).

Пример расчета концентрации раствора по его плотности

1. Измеряют плотность раствора ареометром. Например, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,200 \text{ г/см}^3$.

2. Находят в таблице (табл. 5, 6) значения плотностей, в интервале которых находится экспериментальное значение, и соответствующие им концентрации ω (%).

$$\rho_1 = 1,174 \text{ г/см}^3, \omega_1 = 24 \%$$

$$\rho_2 = 1,205 \text{ г/см}^3, \omega_2 = 28 \%$$

3. Считают, что в этих интервалах концентрация раствора изменяется прямо пропорционально изменению плотности раствора. Находят разницу концентраций для соответствующей разницы плотностей:

$$\Delta_1 = \rho_2 - \rho_1 = 1,205 - 1,174 = 0,031 \text{ г/см}^3$$

$$\Delta_2 = \omega_2 - \omega_1 = 28 - 24 = 4 \%$$

4. Находят разницу между плотностью данного раствора и меньшей табличной величиной:

$$\Delta_3 = \rho - \rho_1 = 1,200 - 1,174 = 0,026 \text{ г/см}^3$$

5. На основании пропорции находят поправку к концентрации раствора:

$$\Delta_4 = \frac{\Delta_3 \cdot \Delta_2}{\Delta_1} = \frac{0,026 \cdot 4}{0,031} = 3,35 \%$$

Находят истинную концентрацию раствора:

$$\omega (\%) = \omega_1 + \Delta_4 = 24 + 3,35 = 27,35 \%$$

Задание:

1. Выполните расчеты по предложенным вариантам.
2. Приготовьте растворы указанных концентраций по указанию преподавателя.

Вариант № 1

- а) Приготовить 100 г 5 %-ного раствора сульфата кобальта CoSO_4 из кристаллогидрата.
- б) Приготовить 100 мл 2 М раствора гидроксида натрия NaOH из твердого основания.
- в) Приготовить 100 мл 1 н раствора соляной кислоты HCl из концентрированного раствора.

Вариант № 2

- а) Приготовить 100 г 10 %-ного раствора гексацианоферрата(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ из твердой соли.
- б) Приготовить 100 мл 1 н раствора сульфата меди CuSO_4 из кристаллогидрата.
- в) Приготовить 100 мл 1 М раствора уксусной кислоты CH_3COOH из концентрированного раствора.

Вариант № 3

- а) Приготовить 100 г 10 %-ного раствора гексацианоферрата(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ из кристаллогидрата.
- б) Приготовить 100 мл 1 н раствора серной кислоты H_2SO_4 из концентрированного раствора.
- в) Приготовить 100 мл 1 М раствора хлорида натрия NaCl из твердой соли.

Вариант № 4

- а) Приготовить 100 г 5 %-ного раствора сульфата меди CuSO_4 из кристаллогидрата.
- б) Приготовить 100 мл 2 М раствора гидроксида натрия NaOH из твердого основания.

в) Приготовить 50 мл 2 н раствора серной кислоты H_2SO_4 из концентрированного раствора.

Вариант № 5.

а) Приготовить 90 г 5 %-ного раствора карбоната натрия Na_2CO_3 из твердой соли.

б) Приготовить 100 мл 1 М раствора сульфата никеля $NiSO_4$ из кристаллогидрата.

в) Приготовить 50 мл 0,1 н раствора соляной кислоты HCl из концентрированного раствора.

Вариант № 6

а) Приготовить 80 г 5 %-ного раствора карбоната натрия Na_2CO_3 из кристаллогидрата соли.

б) Приготовить 50 мл 1 н раствора соляной кислоты HCl из концентрированного раствора.

в) Приготовить 100 мл 1 М раствора хлорида натрия $NaCl$ из твердой соли.

Вариант № 7

а) Приготовить 80 г 5 %-ного раствора сульфата кобальта $CoSO_4$ из кристаллогидрата.

б) Приготовить 50 мл 1 М раствора уксусной кислоты CH_3COOH из концентрированного раствора.

в) Приготовить 100 мл 2 н раствора гидроксида натрия $NaOH$ из твердого основания.

Вариант № 8

а) Приготовить 80 г 5 %-ного раствора сульфата меди $CuSO_4$ из кристаллогидрата.

б) Приготовить 100 мл 1 М раствора уксусной кислоты CH_3COOH из концентрированного раствора.

в) Приготовить 50 мл 1 н раствора сульфата кобальта $CoSO_4$ из кристаллогидрата.

Вариант № 9

а) Приготовить 75 г 5 %-ного раствора карбоната натрия Na_2CO_3 из кристаллогидрата соли.

б) Приготовить 100 мл 1 М раствора серной кислоты H_2SO_4 из концентрированного раствора.

в) Приготовить 50 мл 2 н раствора хлорида натрия NaCl из твердой соли.

Вариант № 10

а) Приготовить 85 г 3 %-ного раствора хлорида натрия NaCl из твердой соли.

б) Приготовить 100 мл 1 М раствора соляной кислоты HCl из концентрированного раствора.

в) Приготовить 50 мл 1 н раствора сульфата никеля NiSO_4 из кристаллогидрата.

6.2. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Свойства растворов всегда отличаются от свойств каждого из его компонентов. Это связано с характером взаимодействия между компонентами и с уменьшением концентрации молекул каждого вещества при распределении в нем другого вещества. Поэтому большой интерес представляют очень разбавленные растворы, в которых взаимодействием частиц можно пренебречь. Разбавленные растворы приближаются к идеальным растворам и их свойства описываются более простыми уравнениями.

1. Давление пара над раствором

При данной температуре давление насыщенного пара над жидкостью – величина постоянная. При растворении в жидкости какого-либо вещества концентрация растворителя понижается, что приводит к понижению давления пара над раствором. Это понижение будет тем больше, чем выше концентрация растворенного вещества. В 1887 г. французский физик Рауль установил закон, связывающий понижение давления пара над раствором с

его концентрацией. Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.

$$(P_0 - P)/P_0 = N, \text{ где}$$

P_0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем;

P – давление насыщенного пара над раствором;

N – мольная доля растворенного вещества.

2. Температуры кипения и замерзания растворов

Индивидуальные вещества характеризуются строго определенными температурами кипения и замерзания. Присутствие растворенного вещества повышает температуру кипения и понижает температуру замерзания раствора, и тем сильнее, чем выше концентрация раствора.

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E \cdot C_m$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K \cdot C_m, \text{ где}$$

$\Delta T_{\text{кип.}}$ – повышение температуры кипения;

$\Delta T_{\text{зам.}}$ – понижение температуры замерзания;

E – эбуллиоскопическая константа;

K – криоскопическая константа;

C_m – моляльная концентрация раствора.

Эбуллиоскопическую и криоскопическую константы определяют экспериментально (табл. 9). Они не зависят от природы растворенного вещества и характеризуют только растворитель.

Осмотическое давление

В растворе частицы растворенного вещества находятся в беспорядочном тепловом движении и равномерно распределены в растворе. Если к концентрированному раствору любого вещества добавить растворитель, то через некоторое время концентрации в любой точке раствора сравняются, что является следствием диффузии. При этом частицы движутся из области с большей концентрацией в область с низкой концентрацией. Если два раствора с различными концентрациями разделить полупроницаемой мембраной, которая пропускает только растворитель, то начнется процесс самопроизвольного перехода растворителя через

полупроницаемую мембрану, называемый осмосом. Давление, которое нужно приложить, чтобы осмос прекратился, называется осмотическим давлением. Осмотическое давление разбавленных растворов не зависит от природы компонентов, и возрастает пропорционально концентрации растворенного вещества и абсолютной температуре, причем коэффициентом пропорциональности является универсальная газовая постоянная R .

$$P_{\text{осм.}} = C \cdot R \cdot T$$

Если подставить в это уравнение выражение для молярной концентрации, то уравнение примет вид:

$$P_{\text{осм.}} \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Это уравнение совпадает с уравнением состояния идеального газа. Это позволило **Вант-Гоффу** (1887 г.) сформулировать закон:

Осмотическое давление разбавленного раствора численно равно тому давлению, которое производило бы данное количество растворенного вещества, занимая в виде газа при данной температуре объем, равный объему раствора.

Осмотические явления широко распространены в природе и технике. Благодаря осмосу осуществляется подъем воды по стеблям растений, питание клеток. Осмос применяется для очистки сточных вод, опреснения морской воды.

Контрольные вопросы:

1. Что такое растворы? Каков механизм процесса растворения?
2. Что такое растворимость, коэффициент растворимости?
3. По каким признакам классифицируются растворы твердых веществ?
4. От чего зависит растворимость газов в жидкости? Сформулируйте закон Генри.
5. Какие способы выражения концентраций применяют для выражения состава раствора?
6. Охарактеризуйте свойства разбавленных растворов неэлектролитов: давление пара над раствором, температуры кипения и замерзания, осмотическое давление.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

Определение молярной массы неэлектролита по температуре кристаллизации его раствора

Цель работы: определить температуры кристаллизации чистого растворителя (вода) и раствора неэлектролита и рассчитать его молярную массу.

Оборудование: приборы для криоскопических исследований с термометром Бекмана; мерные цилиндры на 10 мл; пипетки на 10 мл; химические стаканы на 100 мл; шпатели и секундомеры.

Реактивы: твердые вещества – глюкоза ($C_6H_{12}O_6$), хлорид натрия (NaCl), хлорид калия (KCl), лед.

Опыт 1. Определение температуры кристаллизации воды

Соберите прибор для криоскопических исследований (рис. 14). Затем приготовьте охлаждающую смесь из примерно трех частей толченого льда и одной части хлорида натрия. Смесь поместите в сосуд, в котором размещаются внешняя и внутренняя пробирка.

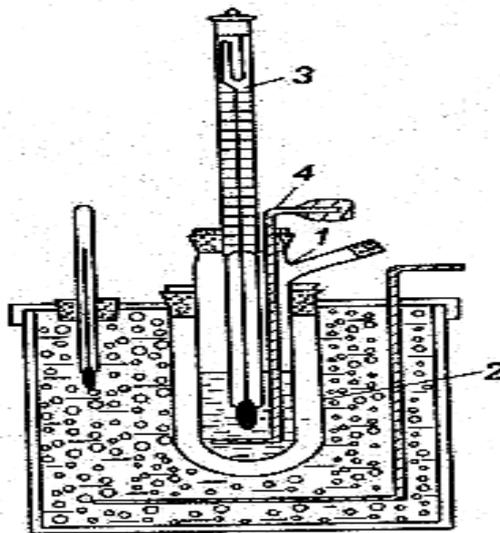


Рис. 14. Прибор для криоскопических исследований:

1 – внешняя пробирка; 2 – внутренняя пробирка; 3 – термометр Бекмана; 4 – мешалка

Измерьте температуру смеси термометром. Если температура выше $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, добавьте в смесь соль, если ниже $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$, добавьте воду.

Отмерьте пипеткой дистиллированной воды 10 мл и внесите ее во внутреннюю пробирку в охлаждающей смеси, не допуская кристаллизации воды. Поместите внутреннюю пробирку во внешнюю и погрузите обе в сосуд с охлаждающей смесью.

Через каждые 20 с записывайте показания термометра и наблюдайте за изменениями в пробирке.

Когда температура достигнет примерно $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.е. жидкая вода будет переохлаждена, начните перемешивать воду мешалкой, поднимая ее и опуская (Осторожно! Не повредите термометр).

При перемешивании воды выпадут первые кристаллы льда и температура начнет подниматься (следите за изменениями по столбику термометра). Продолжайте ее измерять через каждые 15 с.

Отметьте температуру, до которой поднимется столбик ртути – это и есть температура кристаллизации чистого растворителя.

Продолжайте измерять температуру с интервалом 30 с до тех пор, пока она не станет понижаться. После этого записывайте изменение температуры еще 3 мин.

Выньте внутреннюю пробирку, дождитесь, пока кристаллы льда расплавятся, и повторите измерение температуры кристаллизации еще дважды.

По окончании эксперимента постройте кривые охлаждения растворителя по результатам измерения температуры и определите по ним температуру начала кристаллизации воды. А по результатам трех измерений необходимо найти среднее значение кристаллизации чистой воды.

Опыт 2. Определение температуры кристаллизации водного раствора неэлектролита

Взвесьте навеску глюкозы и запишите ее массу в рабочую тетрадь. Затем растворите навеску во внутренней пробирке (рис. 14) в 10 мл дистиллированной воды. Охладите пробирку с глюкозой в смеси льда с

водой, не допуская кристаллизации раствора. Затем поместите ее во внешнюю пробирку и погрузите обе в сосуд с охлаждающей смесью.

Проведите измерение понижения температуры раствора при его охлаждении так же, как в опыте 1 для чистого растворителя. Записывайте показания термометра через каждые 20 с. Эксперимент закончите через 3 мин после того, как температура раствора начнет понижаться. Повторите измерение температуры кристаллизации раствора еще дважды. По окончании эксперимента по результатам измерений постройте кривые охлаждения раствора и определите температуру начала его кристаллизации. Рассчитайте среднее значение температуры замерзания раствора и молярную массу растворенного вещества по формуле $M = K \cdot m_i \cdot 1000 / \Delta T_{кр} \cdot m$, исходя из среднего значения $\Delta T_{кр}$.

6.3. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Законы Рауля и Вант-Гоффа оказались справедливы для водных растворов органических соединений и растворов в неводных растворителях, но их нельзя было применить для растворов кислот, солей и оснований. Оказалось, что изменение свойств значительно превышает ожидаемую величину. Кроме того, растворы кислот, оснований и солей, в отличие от растворов органических соединений, обладают электрической проводимостью.

Вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток, были названы *электролитами*. А вещества, не обладающие в растворе или расплаве электрической проводимостью, – *неэлектролитами*.

Причиной электропроводности является наличие подвижных ионов в расплаве и растворе электролита. В расплаве под действием температуры, а в растворе под влиянием полярных молекул растворителя электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы:



Процесс распада электролита на ионы под действием полярных молекул растворителя называется *электролитической диссоциацией*.

Согласно теории электролитической диссоциации (ТЭД) **С. Аррениуса**, молекулы электролита в воде распадаются на ионы – положительные (катионы) и отрицательные (анионы). Но Аррениус не учитывал взаимодействия между ионами и молекулами растворителя. По современным представлениям электролитическая диссоциация происходит в результате сложного физико-химического процесса взаимодействия молекул электролита и полярных молекул растворителя.

При растворении электролита диполи воды за счет ориентационного или ион-дипольного взаимодействия притягиваются к полярным молекулам или ионным кристаллам растворенного вещества (рис. 15). Полярные молекулы вещества в силовом поле окружающих их молекул растворителя поляризуются и, вследствие сильного смещения связывающих электронов, связь становится ионной. Происходит гетеролитический разрыв связи с образованием свободных ионов. Переход ионов в раствор сопровождается их гидратацией.

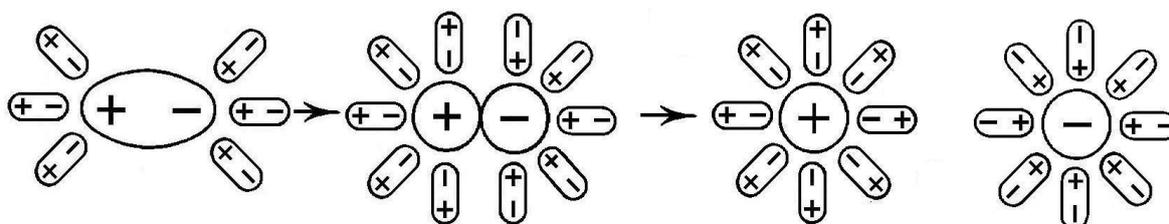


Рис. 15. Схема диссоциации полярных молекул в растворе

Каждый ион имеет гидратную оболочку. Гидратированный ион входит в структуру жидкого раствора. Ионы в растворе могут меняться местами с окружающими молекулами воды, что обуславливает их перемещение и электропроводность раствора.

Такой же процесс происходит при диссоциации ионных соединений (рис. 16). При взаимодействии ионного кристалла с полярными молекулами

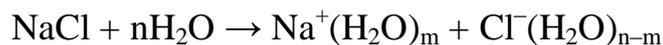
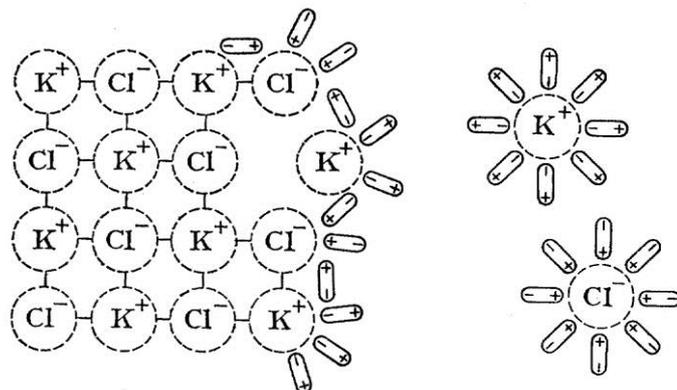


Рис. 16. Схема диссоциации ионного кристалла

растворителя происходит ослабление связей в кристаллической решетке, что обеспечивает переход гидратированных ионов в раствор.

Процесс диссоциации может быть количественно охарактеризован рядом величин: степенью электролитической диссоциации, константой диссоциации, изотоническим коэффициентом.

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

$$\alpha = (N_{\text{дис.}}/N_{\text{общ.}}) \cdot 100\%$$

Степень диссоциации измеряется в процентах или долях единицы (табл. 7). Если $\alpha = 0$, то диссоциация отсутствует, если $\alpha = 1$ или 100%, то диссоциация полная.

По степени диссоциации электролиты делятся на сильные ($\alpha > 30\%$), слабые ($\alpha < 3\%$) и электролиты средней силы ($3 < \alpha < 30\%$).

Сильные электролиты: многие неорганические кислоты – HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄ и др., гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, почти все соли.

Электролиты средней силы: некоторые органические и неорганические кислоты – H₂C₂O₄, HCOOH, H₃PO₄.

Слабые электролиты: кислоты – H₂S, HCN, CH₃COOH, H₂CO₃ и др., гидроксиды d-металлов, NH₄OH, Al(OH)₃, Mg(OH)₂, Be(OH)₂, некоторые соли – Mg(CN)₂, HgCl₂.

Степень диссоциации зависит от природы растворителя, температуры, концентрации раствора. При разбавлении раствора степень диссоциации возрастает.

При диссоциации слабых и средних электролитов в растворе устанавливается равновесие:



где прямой процесс – диссоциация на ионы, обратный процесс – ассоциация ионов в молекулы. Применяя к данному равновесию закон действующих масс, получим:

$$K_D = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]}, \text{ где}$$

K_D – константа равновесия, называемая константой диссоциации

Чем больше величина K_D , тем сильнее электролит. Константа диссоциации зависит от природы электролита и от температуры, но не зависит от концентрации. Значения констант диссоциации слабых электролитов приведены в таблице 8.

Учитывая диссоциацию электролитов можно применить законы, описывающие свойства разбавленных растворов неэлектролитов, к растворам электролитов, введя поправочный множитель i , называемый изотоническим коэффициентом.

$$(P_0 - P)/P_0 = i \cdot N$$

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

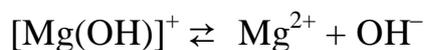
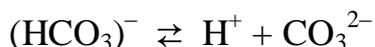
$$\Delta T_{\text{зам.}} = i \cdot K \cdot C_m$$

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

Очевидно, что для растворов неэлектролитов $i = 1$, а для растворов электролитов $i > 1$. Изотонический коэффициент зависит от природы раствора и его концентрации, но для одного и того же раствора значение i во всех четырех уравнениях будет одинаково. Изотонический коэффициент показывает, насколько свойства растворов электролитов отличаются от свойств растворов неэлектролитов.



Кислые и основные соли диссоциируют ступенчато:



Поэтому растворы кислых солей имеют слабокислую среду, а растворы основных солей – слабощелочную среду.

Электrolитическая диссоциация воды

Процесс диссоциации воды протекает с образованием ионов H^+ и OH^- :



и последующей гидратацией ионов водорода: $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$

Вода является слабым электролитом, при 22 °C степень диссоциации воды равна $1,8 \cdot 10^{-9}$, т.е. из 555 миллионов молекул диссоциирует только одна.

Присутствие в воде ионов H^+ и OH^- придает ей свойства кислоты и основания, т.е. вода является амфотерным соединением.

Применяя к процессу диссоциации воды закон действующих масс, можно выразить $K_{\text{д}}$ воды:

$$K_{\text{д}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]$$

При 22 °C $K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$. Так как степень диссоциации воды очень мала, то концентрацию недиссоциированных молекул воды можно считать постоянной и равной: $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18,016 = 55,56$ моль/л.

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$$

Так как $K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ – величина постоянная, то ее обозначают $K_{\text{в}}$. Таким образом, и для чистой воды и для водных растворов произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов величина постоянная и называется **ионным произведением воды**. Т.е. $K_{\text{в}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

Поскольку $K_{\text{в}} \neq 0$, то не может быть водного раствора в котором $[\text{H}^+]$ или $[\text{OH}^-]$ равнялась бы нулю. Величина $K_{\text{в}}$ позволяет рассчитывать характер

среды в водных растворах. Для нейтральной среды $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, в кислой среде $[H^+] > 10^{-7}$, а в щелочной среде $[H^+] < 10^{-7}$.

Для удобства пользуются не величиной концентрации ионов водорода, а величиной **водородного показателя, рН**. Он равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода: $pH = -\lg[H^+]$. В нейтральной среде $pH = 7$, в кислой среде $pH < 7$, в щелочной среде $pH > 7$. Аналогично можно использовать гидроксильный показатель - **рОН** = $-\lg[OH^-]$. Прологарифмировав выражение $K_B = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$, получим выражение $pH + pOH = 14$.

Растворы малорастворимых электролитов

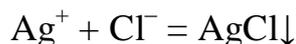
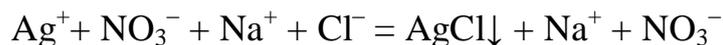
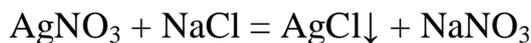
Растворимость твердых веществ в воде различна. Абсолютно нерастворимых веществ нет. Если имеется малорастворимый электролит K^+A^- , то между осадком и насыщенным раствором, содержащим ионы K^+ и A^- , установится равновесие: $K^+A^-(тв.) \rightleftharpoons K^+ + A^-$. Это равновесие характеризуется константой равновесия $K = [K^+] \cdot [A^-] / [K^+A^-]$. При постоянной температуре K и $[K^+A^-]$ – величины постоянные, так как растворимость электролита K^+A^- в воде постоянна. Поэтому произведение $K \cdot [K^+A^-]$ также является постоянной величиной. Произведение концентраций ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита при данной температуре есть величина постоянная, называемая **произведением растворимости** $PP = [K^+] \cdot [A^-]$. Чем меньше величина произведения растворимости, тем труднее осуществляется переход вещества в раствор. Значения PP для многих малорастворимых электролитов приведены в справочных таблицах (табл. 10). Зная значения PP можно рассчитать возможность образования или растворения осадка в растворе.

Реакции в растворах электролитов

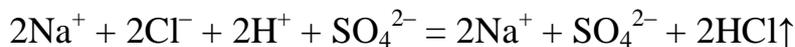
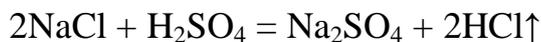
Реакции в растворах электролитов, при которых не происходит изменения зарядов ионов, называются ионообменными реакциями. Различают 4 типа ионообменных реакций в растворах электролитов, равновесие которых сильно смещено в сторону продуктов реакции.

Протекание таких реакций определяется **правилом Бертолле** – реакции обмена в растворах электролитов идут практически необратимо и до конца, когда в качестве продуктов реакции образуется либо малорастворимые вещества (осадки и газы), либо малодиссоциированные соединения (слабые электролиты или комплексные ионы).

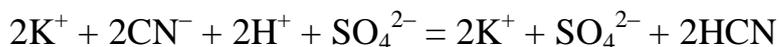
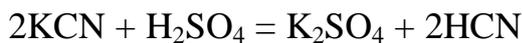
1. Реакции, протекающие с образованием осадка.



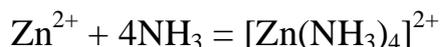
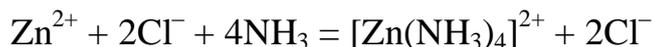
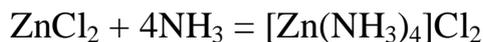
2. Реакции, протекающие с образованием газообразных веществ.



3. Реакции, протекающие с образованием слабых электролитов.



4. Реакции, протекающие с образованием комплексных ионов.



Контрольные вопросы:

1. В чем сущность теории электролитической диссоциации.
2. Сформулируйте определение кислоты, основания и соли в свете теории электролитической диссоциации.
3. Что такое степень электролитической диссоциации? От каких факторов она зависит?
4. По какому признаку электролиты делятся на сильные, средние, слабые? Приведите примеры таких электролитов.
5. Что характеризует константа диссоциации? От каких факторов она зависит?

6. Что такое ионное произведение воды?
7. Что такое водородный показатель? По какой формуле он определяется?
8. Какие значения имеет водородный показатель в кислой, нейтральной и щелочной среде?
9. Что характеризует произведение растворимости? Для каких электролитов применима эта величина?
10. Что такое ионообменные реакции?
11. При каких условиях реакции в растворах электролитов протекают практически необратимо и до конца?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

Электролитическая диссоциация

Цель работы: изучить процесс диссоциации, факторы, влияющие на степень диссоциации слабых электролитов; реакции ионного обмена.

Оборудование: штативы с пробирками, стакан с горячей водой.

Реактивы: дистиллированная вода; растворы: 1 н HCl, 1 н CH₃COOH, 0,1 н HCl, 0,1 н CH₃COOH, NH₄OH, NaOH, AgNO₃, NaCl, CuCl₂, FeCl₃; кристаллические CH₃COONa, NH₄Cl, CuCl₂; цинк металлический; кусочки мрамора; ацетон; фенолфталеин, метиловый оранжевый.

Опыт 1. Сравнение химической активности кислот

а) В одну пробирку налейте 5 мл 1 н раствора соляной кислоты, в другую – такое же количество 1 н раствора уксусной кислоты. Выберите два приблизительно одинаковых по величине кусочка мрамора и поместите по одному в каждую пробирку. Какой газ выделяется? В какой пробирке реакция идет интенсивнее? Почему? Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций.

б) В одну пробирку налейте 3 мл 0,1 н раствора соляной кислоты, в другую – 3 мл 0,1 н раствора уксусной кислоты. В каждую пробирку опустите по одинаковому кусочку цинка. Обе пробирки поместите в стакан с

горячей водой. Какой газ выделяется? С какой кислотой реакция идет более энергично? Объясните это явление. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Опыт 2. Влияние одноименного иона на степень диссоциации слабых электролитов

а) В пробирку налейте 4 мл раствора уксусной кислоты и добавьте 3-4 капли индикатора метилоранжа. Под влиянием каких ионов метилоранж принимает розовую окраску?

Разделите содержимое пробирки на 2 части. Одну пробирку оставьте для сравнения, а в другую добавьте немного кристаллического ацетата натрия. Пробирку встряхните несколько раз. Сравните окраску растворов в обеих пробирках и объясните её изменение. Что надо добавить к раствору слабой кислоты, чтобы сместить равновесие в сторону образования малодиссоциированных молекул?

б) В пробирку налейте 4 мл раствора гидроксида аммония и добавьте 2-3 капли индикатора фенолфталеина. Как меняется окраска индикатора? Почему?

Разделите содержимое пробирки на две части. Одну пробирку оставьте для контроля, а в другую добавьте немного кристаллического хлорида аммония. Хорошо встряхните несколько раз пробирку. Почему при этом окраска фенолфталеина бледнеет? Изменение концентрации каких ионов происходит?

Опыт 3. Диссоциация солей

а) Возьмите немного хлорной меди и отметьте цвет твердой соли. Одну часть соли растворите в ацетоне, а другую – в воде. Наблюдайте цвет раствора в первом и во втором случаях. Дайте объяснение.

б) Несколько кристаллов хлорной меди растворите в малом количестве воды (1-2 капли). Какого цвета раствор? Добавьте несколько миллилитров воды (1-2 мл.). Что наблюдаете? Каков цвет полученного раствора?

Составьте уравнение реакции гидратации иона меди и отметьте цвет гидратированного иона.

Опыт 4. Ионные реакции

а) Налейте в пробирку 1 мл 0,1 н раствора соляной кислоты и прибавьте несколько капель раствора нитрата серебра. Что наблюдаете? Подобным образом испытайте в отдельных пробирках действие нитрата серебра на растворы хлорида натрия, хлорида меди(II) и хлорида железа(III). Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Каким сокращенным ионным уравнением можно выразить все четыре реакции?

б) В пробирку с раствором гидроксида натрия добавьте 1-2 капли фенолфталеина. Что наблюдаете? В эту пробирку прилейте 1-2 мл раствора соляной кислоты. Что происходит? Почему? Напишите молекулярное и ионное уравнения реакций.

6.4. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

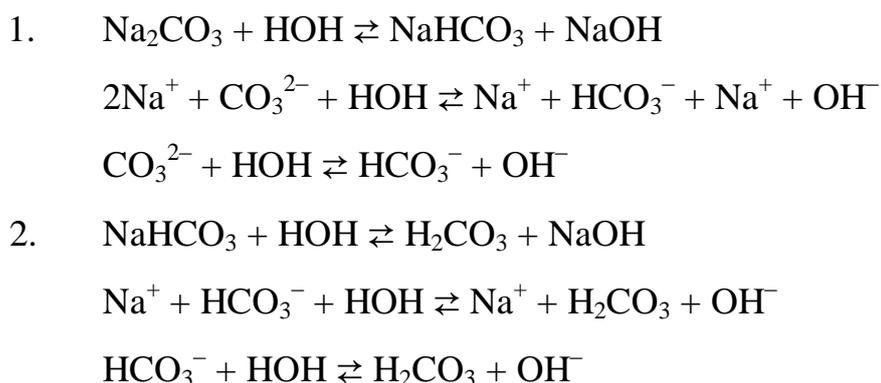
Химическая активность воды проявляется не только в ее высокой растворяющей способности, но и в химических превращениях растворимых веществ под действием воды. Вода способна разлагать растворенные вещества, действуя, как кислота или как основание. *Реакции обменного разложения с участием воды называются гидролизом.* Гидролитическому разложению подвергаются различные органические и неорганические соединения. Важное значение в неорганической химии имеют реакции гидролиза солей. Условием протекания гидролиза солей является образование слабого электролита.

В зависимости от силы кислоты и основания, образующиеся соли можно разделить на 4 типа.

1. **Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием:** Na_2SO_4 , KNO_3 , CaCl_2 и др. Эти соли гидролизу не подвергаются, так как при их взаимодействии с водой не могут быть получены слабые электролиты.

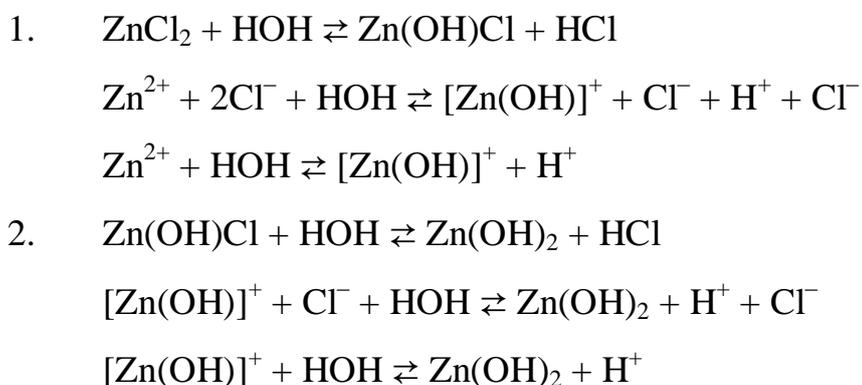
Смещения равновесия диссоциации воды не происходит, среда раствора остается нейтральной, $\text{pH} = 7$.

2. Соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием: Na_2CO_3 , K_2SO_3 , CH_3COONa и др. Такие соли гидролизуются по аниону. Гидролиз многозарядных анионов происходит ступенчато. Количество ступеней гидролиза определяется величиной заряда. В результате гидролиза накапливаются гидроксид-ионы, поэтому среда раствора становится щелочной, $\text{pH} > 7$.



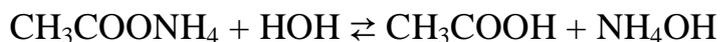
На первой ступени гидролиза образуются кислые ионы HCO_3^- , для которых $K_{\text{д}}'' = 4,8 \cdot 10^{-11}$, а по второй ступени – молекулы H_2CO_3 , легче распадающиеся на ионы, $K_{\text{д}}' = 4,5 \cdot 10^{-7}$. Поэтому гидролиз при обычных условиях протекает преимущественно по первой ступени.

3. Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием: CuSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, NH_4Cl и др. Такие соли гидролизуются по катиону. В результате гидролиза накапливаются катионы водорода, поэтому среда раствора становится кислой, $\text{pH} < 7$.



4. Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ и др. Такие соли гидролизуются и по катиону и по

аниону. Большинство солей данного типа полностью разлагаются водой. В зависимости от константы диссоциации образующихся слабой кислоты и слабого основания среда раствора может быть слабокислой или слабощелочной.



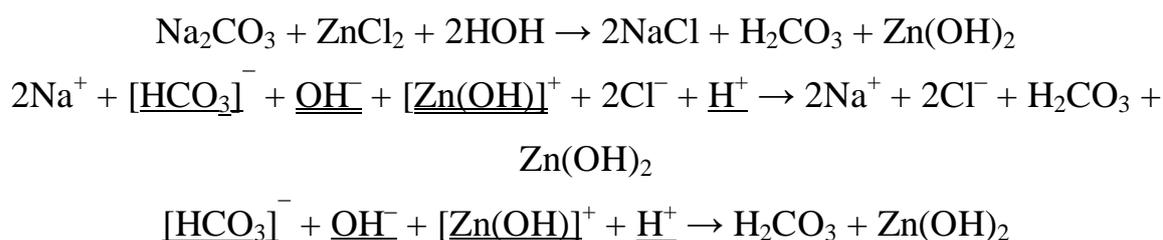
Для образующихся слабых электролитов $K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$, поэтому реакция раствора почти нейтральная $\text{pH} \approx 7$.

Процесс гидролиза можно количественно охарактеризовать степенью гидролиза, h . **Степень гидролиза** – это отношение числа гидролизированных молекул к общему числу молекул вещества в растворе, $h = [\text{N}(\text{гидр.})/\text{N}(\text{общ.})] \cdot 100\%$. Так как процесс гидролиза является обратимым процессом, равновесие гидролиза можно смещать действием внешних факторов. В соответствии с принципом **Ле Шателье** гидролиз усиливается при разбавлении раствора (увеличении концентрации воды). Гидролиз является эндотермической реакцией, так как обратная реакция нейтрализации является экзотермической. Поэтому степень гидролиза возрастает при нагревании. В горячих растворах гидролиз может настолько усилиться, что произойдет полное разложение соли. Поэтому для предохранения растворов от разрушения вследствие гидролиза следует избегать их чрезмерного разбавления и нагревания.

Процесс гидролиза может быть усилен или ослаблен в присутствии других электролитов. Так, для солей, гидролизующихся по катиону, и имеющих в растворе кислую среду, добавление щелочи приведет к усилению гидролиза, а добавление кислоты – к его подавлению. Для солей, гидролизующихся по аниону и имеющих в растворе щелочную среду, усиление гидролиза произойдет при добавлении кислоты, а ослабление гидролиза – при добавлении щелочи.

Гидролиз может усилиться при совместном присутствии солей. Если соли создают разную реакцию среды в растворе, то они будут взаимно

усиливать гидролиз друг друга. Рассмотрим совместный гидролиз Na_2CO_3 и ZnCl_2 . Карбонат натрия гидролизуется по аниону и в растворе накапливаются гидроксид-ионы, а при гидролизе хлорида цинка в растворе накапливаются ионы водорода. Ионы H^+ и OH^- взаимодействует между собой с образованием воды. Равновесия реакций смещаются в сторону усиления гидролиза. При этом гидролиз может протекать по второй и третьей ступени с образованием нерастворимых веществ или газообразных продуктов. Совместный гидролиз солей протекает до конца и является необратимым.



Контрольные вопросы:

1. Что называют гидролизом солей? Каковы причины протекания гидролиза?
2. На какие типы делятся соли по их отношению к воде? Приведите примеры.
3. Как изменяется среда раствора в результате гидролиза?
4. В каком случае гидролиз солей протекает ступенчато? Чем определяется количество ступеней процесса гидролиза?
5. Что характеризует степень гидролиза? Какие факторы влияют на степень гидролиза и почему?
6. Почему совместный гидролиз солей является необратимым? Какие соли усиливают гидролиз друг друга? Приведите примеры.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

Гидролиз солей

Цель работы: изучить гидролиз различных солей и исследовать влияние ряда факторов на степень гидролиза (температура, концентрация); изучить необратимый гидролиз.

Оборудование: штативы с пробирками, держалки, спиртовки, спички.

Реактивы: дистиллированная вода; растворы солей: NaCl, ZnCl₂, Na₂CO₃, CH₃COONH₄, CH₃COONa; концентрированный раствор SbCl₃ или Bi(NO₃)₃; индикаторы: фенолфталеин, метиловый оранжевый, лакмус.

Опыт 1. Определение среды растворов солей

В четыре пробирки налейте по 1 мл растворов солей: хлорида натрия, хлорида цинка, карбоната натрия, ацетата аммония. Каким индикатором – фенолфталеином или лакмусом можно определить среду растворов этих солей? Добавьте несколько капель соответствующего индикатора. О чем говорят изменения, происходящие в пробирках? Результат опыта внесите в таблицу:

№	Формула соединения	Индикатор	Окраска индикатора	Среда раствора	Тип механизма гидролиза
1	NaCl				
2	Na ₂ CO ₃				
3	ZnCl ₂				
4	CH ₃ COONH ₄				

Напишите молекулярные и ионные уравнения реакции гидролиза исследованных солей.

Опыт 2. Влияние нагревания на гидролиз

К раствору ацетата натрия добавьте 1–2 капли фенолфталеина. Отметьте цвет раствора. Нагрейте содержимое пробирки до кипения. Объясните изменение окраски при нагревании раствора и после его охлаждения под струей холодной воды. Составьте уравнения в молекулярной и ионной форме.

Опыт 3. Влияние концентрации соли на гидролиз

Отметьте цвет концентрированного раствора хлорида сурьмы (или нитрата висмута). К 1–2 мл этого раствора прилейте двойной объем дистиллированной воды. Что наблюдаете? Объясните наблюдаемое явление. Напишите уравнение реакции гидролиза. Каким индикатором следует подействовать, чтобы определить характер среды?

Опыт 4. Совместный гидролиз солей

К раствору хлорида цинка прилейте по каплям раствор карбоната натрия. Наблюдайте образование осадка. Какое вещество выпадает в осадок? Пузырьки какого газа выделяются при этом? Составьте уравнение гидролиза в молекулярном и ионном виде.

РАЗДЕЛ VII.

ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительными называются реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов.

Степень (состояние) окисления – это гипотетический заряд атома, вычисленный в предположении, что все связи в соединении являются ионными.

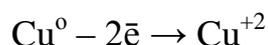
Например, в соединении HCl степень окисления водорода равна (+1), а хлора – (-1), в P₂O₅ степень окисления фосфора равна (+5), а кислорода – (-2). Существуют элементы с постоянной и переменной степенью окисления. У фтора, например, степень окисления в соединениях всегда постоянная и равна (-1). Но большинство элементов проявляют в разных соединениях разную степень окисления. Азот может иметь степени окисления (-3), 0, (+1), (+2), (+3), (+4), (+5) в соединениях: N⁻³H₃, N₂⁰, N₂⁺¹O, N⁺²O, HN⁺³O₂, N⁺⁴O₂, HN⁺⁵O₃. Вычислить степень окисления любого элемента в молекуле можно, зная постоянные степени окисления элементов и учитывая, что сумма всех степеней окисления элементов в соединении равна нулю. Постоянные степени окисления имеют: щелочные металлы – (+1), элементы главной подгруппы второй группы – (+2), алюминий – (+3), фтор – (-1). Можно считать, что постоянные степени окисления проявляют также водород и кислород. Водород в большинстве соединений проявляет степень окисления (+1), кроме гидридов металлов (например, Na⁺¹H⁻¹), в которых его степень окисления равна (-1). Кислород в большинстве соединений проявляет

степень окисления (-2). Исключения составляет пероксид водорода и пероксиды металлов ($\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$, $\text{Na}_2\text{O}_2^{-1}$), в которых степень окисления кислорода составляет (-1), а также фторид кислорода O^{+2}F_2 (степень окисления кислорода – (+2)) и озон O_3 , в котором один из атомов кислорода проявляет степень окисления (+4). Степень окисления элементов в простых веществах равна нулю.

Рассчитаем степень окисления хрома в дихромате калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Обозначив неизвестную степень окисления хрома через x , и зная степени окисления калия (+1) и кислорода (-2), решим уравнение: $2(+1)+2x+7(-2) = 0$. Отсюда степень окисления хрома равна (+6).

Любая окислительно-восстановительная реакция представляет собой совокупность двух взаимосвязанных противоположных процессов – окисления и восстановления.

Окисление – это процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. При окислении степень окисления элемента повышается:



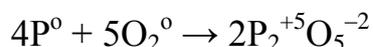
Вещества, которые окисляются, являются восстановителями.

Восстановление – это процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. При восстановлении степень окисления элемента понижается:



Вещества, которые восстанавливаются, являются окислителями.

Процессы окисления и восстановления неотделимы друг от друга и составляют две стороны одного процесса.



восстановитель окисленная форма



окислитель восстановленная форма

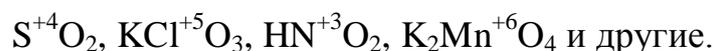
О способности веществ проявлять окислительные или восстановительные свойства можно судить по степени окисления элементов.

Окислителями могут быть:

Нейтральные атомы любых элементов:

C, S, P, Cu, Fe, Mn и другие.

Атомы элементов в высших и промежуточных положительных степенях окисления:



Восстановителями могут быть:

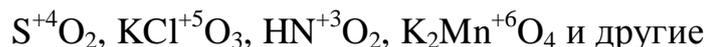
Нейтральные атомы всех элементов, кроме фтора (особенно атомы с низкой энергией ионизации – металлы):

C, S, Ca, Cu, Fe, Na и другие.

Атомы неметаллов в отрицательных степенях окисления:



Атомы элементов в промежуточных положительных степенях окисления:



Рассмотрим различные соединения серы, в которых она проявляет разные степени окисления, и определим возможности проявления окислительных и восстановительных свойств.



Сера может проявлять окислительные свойства в нулевой, высшей положительной и промежуточной положительной степени окисления. Сера может быть восстановителем в нулевой, отрицательной и промежуточной положительной степени окисления.

Таким образом, атом элемента в высшей положительной степени окисления может проявлять только окислительные свойства. Он уже не может отдавать электроны, а может лишь их принимать, понижая степень окисления.

Атом элемента в низшей отрицательной степени окисления может проявлять только восстановительные свойства, так как не может принимать электрон. Он способен только отдавать электроны и повышать степень окисления.

Если элемент находится в промежуточной степени окисления, то он способен и принимать и отдавать электроны, т.е. проявлять и окислительные и восстановительные свойства в зависимости от условий реакции.

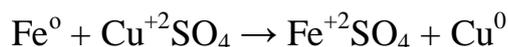
$K_2Cr_2^{+6}O_7, KMn^{+7}O_4, H_2S^{+6}O_4$	только окислительные свойства
$H_2S^{-2}, N^{-3}H_3, C^{-4}H_4$	только восстановительные свойства
$S^{+4}O_2, KCl^{+5}O_3, HN^{+3}O_2$	двойственные окислительно-восстановительные свойства

Классификация окислительно-восстановительных реакций

Можно выделить три типа окислительно-восстановительных реакций:

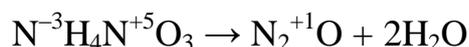
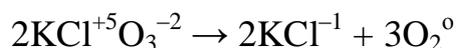
1. Реакции межмолекулярного окисления-восстановления.

Окислитель и восстановитель находятся в молекулах различных веществ.



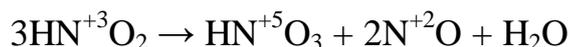
2. Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления.

Окислитель и восстановитель входят в состав одной и той же частицы. Это могут быть атомы разных элементов или атомы одного элемента в разных степенях окисления.





3. Реакции самоокисления-самовосстановления или реакции диспропорционирования. Окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента. Степень окисления одной части атомов понижается за счет повышения степени окисления другой части атомов. Диспропорционировать могут атомы элементов в промежуточной степени окисления.

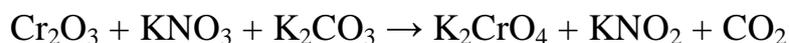


Правила составления уравнений

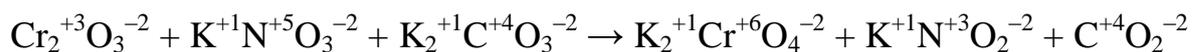
окислительно-восстановительных реакций

Существует два способа составления уравнений и расстановки коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

1. Метод электронного баланса



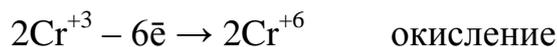
Определяют степени окисления элементов в соединениях и находят, у каких атомов степени окисления изменились.



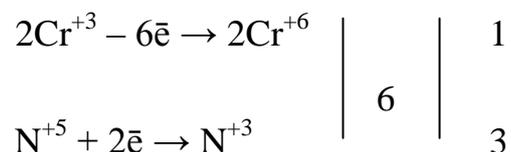
восстановитель окислитель

Степени окисления изменились у атомов хрома и азота.

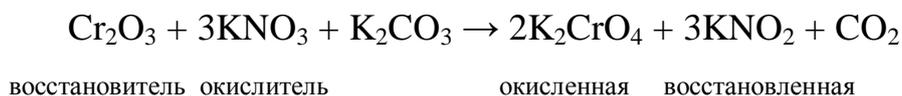
Определяют окислитель и восстановитель. Находят число принятых и отданных электронов и составляют электронные схемы процессов окисления и восстановления.



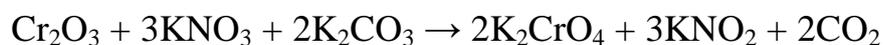
Количество отданных и принятых электронов должно быть одинаково. Поэтому находят наименьшее общее кратное для количества отданных и принятых электронов и определяют дополнительные множители.



Расставляют полученные коэффициенты перед молекулами окислителя и восстановителя, а также окисленной и восстановленной форм в уравнении реакции.



Подбирают коэффициенты для других частиц реакции. Правильность расстановки коэффициентов определяют, посчитав количество атомов кислорода в правой и левой части уравнения.



2. Метод электронно-ионных уравнений (метод полуреакций)

В реакциях, протекающих в растворах, участвуют не атомы с формальными степенями окисления, а реально существующие молекулы и заряженные ионы.

Протекание окислительно-восстановительных реакций зависит от среды раствора, и в случае разного уровня рН могут образоваться различные продукты.

Окисленная и восстановленная формы часто отличаются по содержанию кислорода. Поэтому в уравнениях полуреакций окисления и восстановления принимают участие катионы водорода, гидроксид-ионы и молекулы воды.

При восстановлении исходная форма теряет свои атомы кислорода, которые в кислой среде связываются с катионами водорода с образованием молекул воды, а в щелочной среде – с молекулами воды с образованием гидроксид-ионов.

При окислении недостаток в исходной форме атомов кислорода компенсируется в кислой среде добавлением молекул воды с образованием катионов водорода, а в щелочной среде – добавлением гидроксид-ионов с образованием молекул воды.

Участие катионов водорода, гидроксид-ионов и молекул воды в протекании окислительно-восстановительных реакций можно представить в виде таблицы.

Среда	Состав	Восстановление	Окисление
pH < 7	H ⁺ / H ₂ O	+ 2H ⁺ = H ₂ O	+ H ₂ O = 2H ⁺
pH = 7	H ₂ O	+ H ₂ O = 2OH ⁻	+ H ₂ O = 2H ⁺
pH > 7	OH ⁻ / H ₂ O	+ H ₂ O = 2OH ⁻	2OH ⁻ = H ₂ O

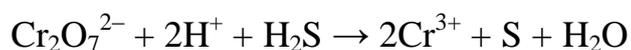
Для расстановки коэффициентов записывают молекулярное уравнение реакции.



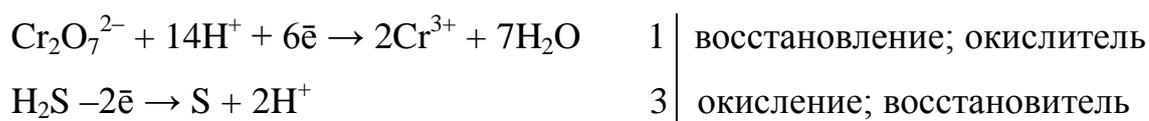
Записывают полное ионное уравнение. Формулы сильных электролитов записывают в ионном виде, формулы слабых электролитов и неэлектролитов – в виде молекул.



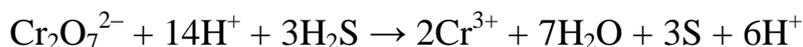
Записывают сокращенное ионное уравнение. Ионы, которые не изменились в результате реакции, не записывают. Определяют окислитель и восстановитель.



Записывают электронно-ионные уравнения полуреакций окисления и восстановления и подбирают дополнительные множители.



Суммируют уравнения полуреакций с учетом коэффициентов.



На основе ионного уравнения составляют молекулярное уравнение. Катионы и анионы, отсутствующие в ионном уравнении, группируют в дополнительные продукты.



Проводят проверку правильности расстановки коэффициентов по числу атомов кислорода в левой и правой части уравнения.

Контрольные вопросы:

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
2. Что такое степень окисления?
3. Какие процессы называются окислением и восстановлением?
4. Какие вещества называются окислителями и восстановителями?
5. Назовите наиболее важные окислители и восстановители.
6. Как изменяется степень окисления при окислении и восстановлении?
7. Как классифицируются окислительно-восстановительные реакции?

Приведите примеры.

8. Какова роль среды в протекании окислительно-восстановительных реакций?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

Окислительно-восстановительные реакции

Цель работы: исследовать окислительно-восстановительную способность веществ; изучить типы окислительно-восстановительных реакций и влияние среды на глубину протекания таких процессов.

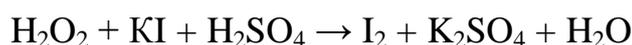
Оборудование: штатив с пробирками, металлический штатив с лапкой, лучинки, спички, фарфоровая чашка, большие пробирки.

Реактивы: 0,1 н раствор KI, 2 н раствор H₂SO₄, 30 %-ный раствор H₂O₂, крахмальный клейстер, 0,1 н раствор KMnO₄, (NH₄)₂Cr₂O₇ кристаллический, бромная вода, 30 %-ный раствор NaOH, 0,1 н раствор Na₂SO₃.

Опыт 1. Окислительные свойства пероксида водорода

В пробирку налейте 2 мл 0,1 н раствора иодида калия и 1 мл 2 н раствора серной кислоты. Затем прибавьте 1 мл пероксида водорода. Отметьте изменение окраски раствора. Какое вещество придаёт раствору окраску? Разбавьте содержимое пробирки водой до соломенно-желтого цвета и прилейте 1-2 капли раствора крахмала. Что наблюдаете? Объясните наблюдаемые явления.

Реакция протекает по уравнению:



Методом электронно-ионных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции. Определите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления.

Опыт 2. Восстановительные свойства пероксида водорода

В пробирку налейте 2 мл 0,1 н раствора перманганата калия и 1 мл 2 н раствора серной кислоты. Прибавьте по каплям пероксид водорода до полного обесцвечивания раствора. Обратите внимание на выделение газа. Испытайте выделяющийся газ тлеющей лучинкой. Объясните наблюдаемые явления.

Составьте уравнение реакции.

Методом электронно-ионных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции. Определите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления. Сравните поведение пероксида водорода в опыте 1 и 2.

Опыт 3. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции

В фарфоровую чашку поместите горкой 1-2 грамма дихромата аммония. К вершине горки прикоснитесь зажженной лучинкой. Через несколько секунд наблюдайте бурное разложение соли.

Реакция протекает по уравнению:



Расставьте коэффициенты методом электронного баланса. Атомы какого элемента проявляют функции окислителя; восстановителя? Как меняется их степень окисления?

Опыт 4. Реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления)

В пробирку налейте 2 мл бромной воды и добавьте по каплям 30 %-ный раствор щелочи до обесцвечивания.

Реакция протекает по уравнению:



Расставьте коэффициенты в уравнении реакции, пользуясь методом полуреакций. Как изменяется степень окисления брома? Укажите окислитель и восстановитель. Какие реакции называются реакциями диспропорционирования?

Опыт 5. Роль среды в протекании окислительно-восстановительных реакций

В три пробирки налейте по 2 мл 0,1 н раствора перманганата калия. В одну из них добавьте такой же объем 2 н раствора серной кислоты, в другую – 1-2 мл воды, в третью – 2-3 мл концентрированного раствора щелочи. Во все три пробирки прибавьте по каплям свежеприготовленный 0,1 н раствор сульфита натрия до изменения окраски растворов. Как изменяется окраска растворов? Какие ионы обуславливают окраску?

Запишите полные уравнения реакций:



Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций методом электронно-ионных уравнений. Определите окислитель и восстановитель. В какой среде MnO_4^- проявляет более высокую окислительную активность?

По окончании работы сделайте общий вывод по полученным результатам.

РАЗДЕЛ VIII.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

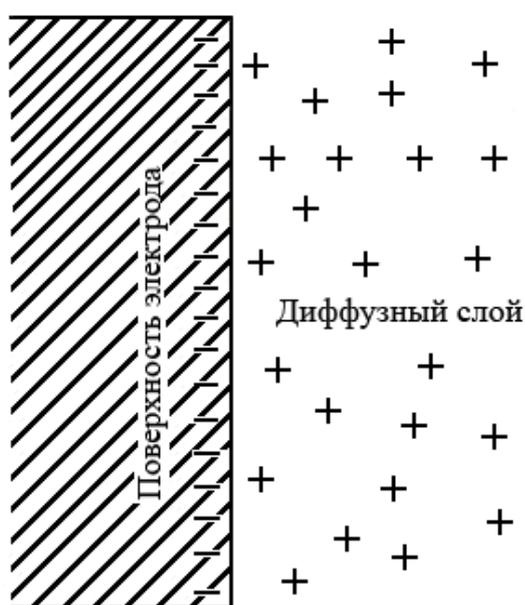
8.1 ЭЛЕКТРОДЫ. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Система, состоящая из металлической пластинки, погруженной в раствор электролита, называется электродом. Электрод – это система из двух токопроводящих тел: проводников первого и второго рода. К проводникам первого рода относятся металлы, их сплавы, оксиды с металлической

проводимостью, а также неметаллические материалы (графит); носителями заряда в таких системах являются электроны. К проводникам второго рода относятся растворы и расплавы электролитов; носителями заряда являются ионы.

Если металлическую пластинку опустить в раствор, то начнется переход ионов металла в раствор и обратный переход ионов из раствора на пластинку. При этом скорость перехода в одном из направлений будет преобладать до тех пор, пока не наступит равновесие. Процесс перехода металла пластинки в раствор связан с потерей его атомами электронов и образованием положительно заряженных ионов: $Me - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$, т.е. происходит окисление. Обратный процесс – восстановление: $Me^{n+} + n\bar{e} \rightarrow Me$.

При преобладающем переходе ионов металла в раствор, на пластинке останутся избыточные электроны. Пластика зарядится отрицательно по отношению к раствору и притянет к своей поверхности положительные ионы раствора, которые образуют положительно заряженную ионную обкладку



пластины. Это слой в растворе называется диффузным слоем.

В случае, когда преобладает переход ионов металла из раствора на пластинку, поверхность металла заряжается положительно, а диффузный слой отрицательно.

Таким образом, переход ионов из раствора на пластинку и обратно приводит к образованию двойного электрического слоя (ДЭС) (рис. 17).

Рис. 17. Двойной электрический слой металла в растворе

Электродный потенциал зависит от свойств металла, концентрации его ионов в растворе, температуры. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln C(\text{Me}^{n+}), \text{ где}$$

φ – электродный потенциал металла;

φ° – стандартный электродный потенциал Me;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

n – заряд иона металла;

F – постоянная Фарадея;

$C(\text{Me}^{n+})$ – активная концентрация ионов.

Подставив значения констант в формулу и переведя ln в lg, получим:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,059}{n} \lg C(\text{Me}^{n+})$$

Следовательно, стандартный электродный потенциал – это потенциал, который возникает на границе металл-раствор при концентрации ионов металла в растворе 1 моль/л.

Стандартный электродный потенциал – это основная характеристика электрода. Экспериментальных методов определения абсолютного значения электродного потенциала нет. Поэтому их измеряют относительно потенциала водородного электрода в стандартных условиях, при которых активная концентрация ионов водорода в растворе 1 моль/л, а давление водорода равно нормальному атмосферному давлению.

Водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью, и опущенную в раствор серной кислоты (рис. 18). Через раствор пропускается газообразный водород. Часть поглощенного платиной водорода переходит в атомарное состояние; поэтому в поверхностном слое пластины устанавливается равновесие: $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$, а на границе платины и серной кислоты – равновесие $\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \bar{e}$. На границе металл-раствор возникает электродный потенциал, который принят равным нулю.

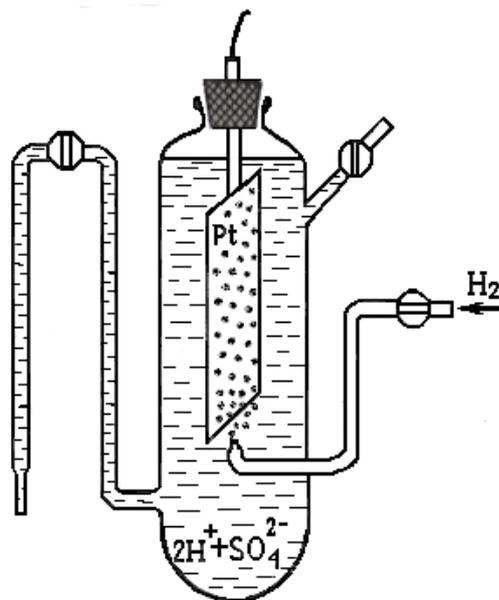


Рис. 18. Схема водородного электрода

По сравнению со стандартным значением водородного электрода можно определить электродный потенциал любого электрода. Стандартные электродные потенциалы (измеренные при стандартной температуре $T = 298$ К) в порядке их возрастания приведены в таблицах (прил. 11). Ряд стандартных электродных потенциалов называют также рядом напряжений металлов.

Убывающее значение отрицательного потенциала и возрастающее значение положительного потенциала отвечает уменьшению восстановительной и росту окислительной активности металла.

Каждый металл в ряду напряжений вытесняет из растворов солей все металлы, которые следуют за ним, и сам вытесняется металлами, стоящими до него. Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, вытесняют водород из растворов кислот.

Представление об электродных потенциалах можно расширить. Металл, погруженный в раствор его соли, например Zn/Zn^{2+} – это окислительно-восстановительная пара. Таким образом, любая окислительно-восстановительная пара может быть электродом, например, $2Cl^-/Cl_2$. Если поместить платину или другой инертный электрод в раствор электролита, в котором протекает окислительно-восстановительная реакция, то на границе инертного электрода (принимающего или отдающего электроны) и раствора

возникнет скачок потенциала $\varphi_{\text{ОВ}}$, величина которого может быть вычислена по формуле:

$$\varphi_{\text{ОВ}} = \varphi^{\circ}_{\text{ОВ}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^{\text{X}}_{\text{ОКИСЛ.Ф.}}}{C^{\text{Y}}_{\text{ВОССТ.Ф.}}}, \text{ где}$$

$\varphi^{\circ}_{\text{ОВ}}$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал;

$C_{\text{ОКИСЛ.Ф.}}$ – концентрация окисленной формы;

$C_{\text{ВОССТ.Ф.}}$ – концентрация восстановленной формы;

n – число обмененных электронов;

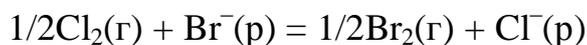
x и y – коэффициенты в уравнении реакции.

Чем меньше окислительно-восстановительный потенциал, тем больше восстановительная способность вещества, чем больше окислительно-восстановительный потенциал, тем выше окислительная способность вещества.

На основе величин окислительно-восстановительных потенциалов можно определить ЭДС (электродвижущую силу) окислительно-восстановительной реакции, а, следовательно, ее направление. Окислительно-восстановительная реакция в данном направлении может протекать при условии положительного значения Э.Д.С.

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{ОКИСЛИТЕЛЯ}} - \varphi_{\text{ВОССТАВЛИТЕЛЯ}}$$

Например, для определения, будет ли хлор вытеснять бром из растворов, содержащих бромид-ионы, необходимо найти Э.Д.С. процесса:



$$\varphi^{\circ}(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В};$$

$$\varphi^{\circ}(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = 1,07 \text{ В}$$

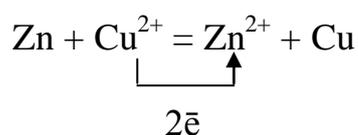
$$\text{Э.Д.С.} = 1,36 \text{ В} - 1,07 \text{ В} = 0,29 \text{ В}$$

Так как ЭДС процесса имеет положительное значение, реакция возможна в прямом направлении, т.е. хлор будет окислять бромид-ионы, находящиеся в растворе.

8.2 ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Если пространственно разделить процессы окисления и восстановления, то можно получить электрический ток. В этом случае окислительно-восстановительная реакция осуществляется на электродах, а химическая энергия превращается в электрическую.

Рассмотрим окислительно-восстановительную пару, состоящую из медного и цинкового электродов. Стандартный потенциал цинкового электрода $\varphi^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ В}$, а медного – $\varphi^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,34 \text{ В}$. Поэтому система $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$ по отношению к системе $\text{Zn} - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$ является окислителем, а электроны при их контакте будут переходить от цинка к ионам меди:



Окисление цинка и восстановление ионов меди можно осуществить на электродах гальванического элемента (рис. 18).

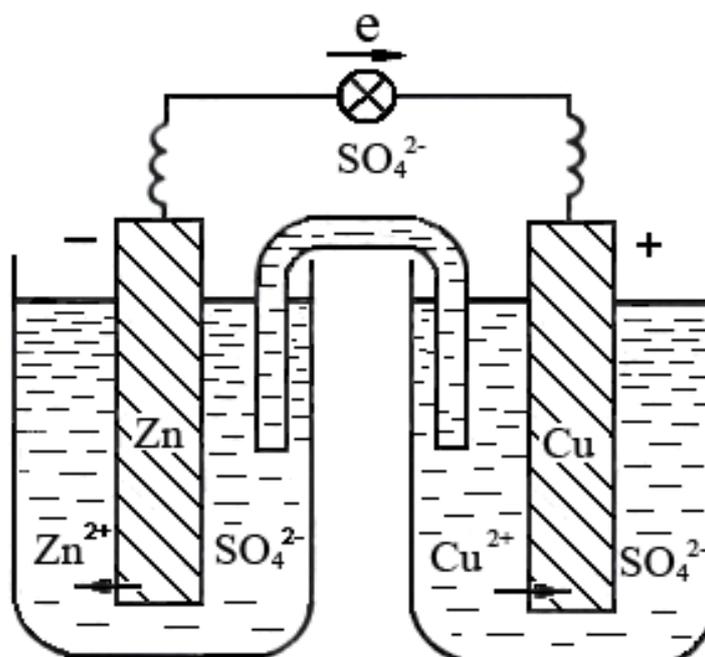
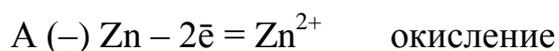


Рис. 18. Схема гальванического элемента

Медно-цинковый гальванический элемент состоит из цинкового и медного электродов, погруженных в растворы ZnSO_4 и CuSO_4 . Сосуды

соединены тонкой стеклянной трубкой, заполненной раствором электролита – соевым мостиком. Если цепь замкнуть, начнется окислительно-восстановительная реакция. На цинковом электроде (аноде) происходит потеря электронов и постепенное растворение металла – окисление. На медном электроде (катоде) происходит осаждение меди – восстановление. Анод при этом заряжается отрицательно, а катод – положительно. За счет окислительно-восстановительной реакции по внешней цепи от анода к катоду движутся электроны, а по внутренней цепи движутся ионы SO_4^{2-} .



Э.Д.С. гальванического элемента определяется как разность электродных потенциалов катода и анода:

$$\text{Э.Д.С.} = \varphi^\circ_{\text{КАТОДА}} - \varphi^\circ_{\text{АНОДА}} = \varphi^\circ(\text{Cu/Cu}^{2+}) - \varphi^\circ(\text{Zn/Zn}^{2+}) = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$$

Гальванические элементы нашли широкое применение в качестве источников напряжения микрокалькуляторов, электронных часов, карманных фонарей и других электронных устройств.

Контрольные вопросы:

1. Что называется электродом? Приведите примеры.
2. Что такое электродный потенциал? От чего он зависит? По какой формуле можно рассчитать значение электродного потенциала?
3. Что такое стандартный электродный потенциал? Как он определяется?
4. Что представляет собой ряд напряжений металлов?
5. Как определить направление протекания окислительно-восстановительного процесса?
6. Что такое гальванический элемент?
7. Какой электрод в гальваническом элементе является катодом; анодом?
8. Какие процессы протекают на катоде и аноде в гальваническом элементе?
9. Где находят применение гальванические элементы?

8.3 ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролиз – это процесс превращения химической энергии в электрическую.

При прохождении электрического тока через металлы они остаются неизменными, тогда как при прохождении электрического тока через расплавы и растворы электролитов на электродах протекают процессы превращения одних веществ в другие. При прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита катионы перемещаются к отрицательному электроду – катоду – и разряжаются на электроде (процесс восстановления). Анионы перемещаются к положительному электроду – аноду – и окисляются. В результате электролит разлагается.

Электролиз – разложение химического соединения под действием электрического тока, сопровождающееся разрядом ионов.

Для осуществления электролиза к отрицательному полюсу источнику тока присоединяют катод, а к положительному полюсу – анод, и погружают их в раствор или расплав электролита (рис. 19).

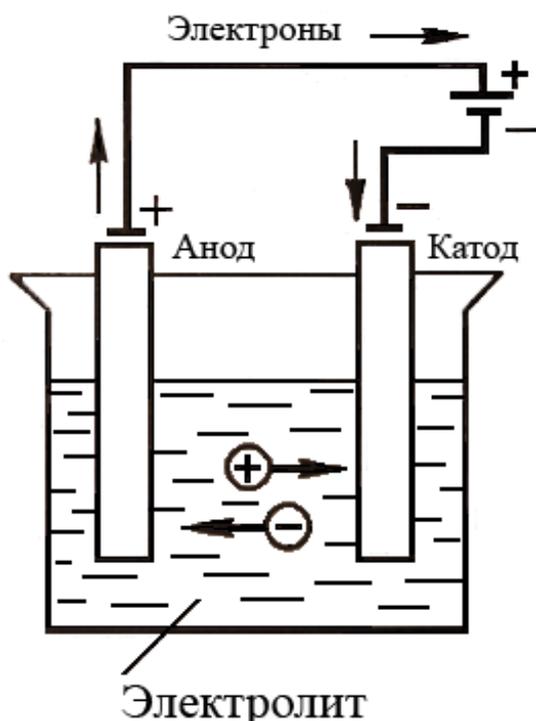


Рис. 19. Схема электролизера

Электроды могут быть инертными – металлические (платина) или неметаллические (графит), которые служат только для передачи электронов; и активные – принимающие непосредственное участие в электрохимическом процессе. Рассмотрим различные случаи электролиза.

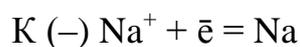
1. Электролиз расплавов

Из расплавов электролизом получают металлы, которые нельзя восстановить из водных растворов.

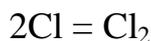
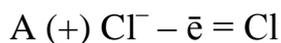
Это щелочные и щелочноземельные металлы, а также алюминий, хром, титан, марганец и др. При электролизе расплавов исключаются побочные реакции, связанные с участием воды. При высоких температурах расплавы хорошо диссоциируют. Ионы их более подвижны, чем гидратированные ионы в растворе.

В промышленности из щелочных металлов электролизом в больших количествах получают лишь натрий. Наиболее доступным сырьем является хлорид натрия. Если в расплав хлорида натрия погрузить инертные угольные электроды и пропустить электрический ток, то ионы будут двигаться к электродам: катионы натрия – к катоду, анионы хлора – к аноду.

На катоде происходит процесс восстановления:



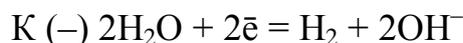
На аноде происходит процесс окисления:



Продуктами электролиза являются металлический натрий на катоде, а на аноде – газообразный хлор.

2. Электролиз водных растворов

При электролизе водных растворов в электродных процессах может принимать участие вода. В результате электролитического разложения воды на катоде выделяется водород, а на аноде – кислород:



В катодном и анодном процессах молекулы воды и ионы электролита будут конкурировать друг с другом и разряжаться на электроде будет тот катион или анион, которому соответствует меньшее напряжение разряда. Для распространенных катионов имеется следующий **ряд разряжаемости на катоде:**

наиболее неблагородные металлы	менее неблагородные металлы	благородные металлы
$K^+, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}$	$H^+, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}$	Cu^{2+}, Ag^+
трудно разряжаемые		легко разряжаемые

Продукты электролиза в водном растворе

только H_2	металл и H_2	только металл
--------------	----------------	---------------

Различное положение водорода в ряду разряжаемости катионов и в ряду напряжений можно объяснить, рассчитав значение электродного потенциала водорода по уравнению Нернста. Электродный потенциал водорода равен нулю в растворах с концентрацией ионов водорода $C(H^+) = 1$ моль/л. Поэтому в электрохимическом ряду напряжений водород стоит между свинцом и медью. В водном растворе соли, если она не подвергается гидролизу, $pH = 7$, $C(H^+) = 10^{-7}$ моль/л, а $\varphi^\circ = -0,414$ В. Следовательно, в ряду разряжаемости катионов водород занимает положение значительно левее, чем в ряду напряжений.

Самые неблагородные металлы удается выделить в свободном виде только из расплава, где нет конкуренции с молекулами воды.

Для распространенных анионов имеется следующий **ряд разряжаемости на аноде:**

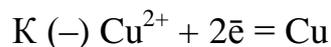
кислородсодержащие кислотные остатки	ОН ⁻	остатки галогеноводородных кислот
$SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}$		Cl^-, Br^-, I^-
трудно разряжаемые		легко разряжаемые

Продукты электролиза

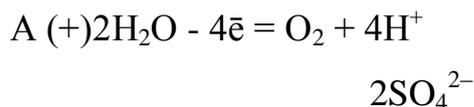
кислород

галоген

Рассмотрим электролиз раствора сульфата меди. Медь в ряду разряжаемости катионов находится после водорода, следовательно, имеет меньшее напряжение разряда, и будет восстанавливаться на катоде:



Сульфат-ионы являются трудно разряжаемыми. Поэтому, на аноде будет происходить окисление воды, а в анодном пространстве будут накапливаться ионы SO_4^{2-} :



Таким образом, продуктами электролиза будут являться медь, выделяющаяся на катоде, кислород, выделяющийся на аноде и серная кислота, накапливающаяся в анодном пространстве.

3. Электролиз с растворимым анодом

Кроме участия в переносе электронов, анод может принимать непосредственное участие в электрохимическом процессе. В случае активного анода число конкурирующих окислительных реакций возрастает до трех: электрохимическое окисление воды с выделением кислорода; окисление аниона электролита; электрохимическое окисление металла анода.

В качестве растворимых анодов могут быть использованы медь, никель, кадмий, алюминий и др. При электролизе материал анода растворяется, образуя катионы металла, которые перемещаются к катоду и на нем восстанавливаются до металла. Таким образом, металл растворимого анода осаждается на катоде.

Электролиз с растворимым анодом имеет важное техническое значение – он широко применяется для очистки металлов – электрорафинирования.

При электрорафинировании меди в электролизер с раствором сульфата меди устанавливают в качестве анодов пластины из очищаемой технической меди, а в качестве катодов пластины из особо чистой меди. На аноде медь, подлежащая очистке, переходит в виде ионов Cu^{2+} в раствор, а на катоде такое же количество ионов восстанавливается в виде металлической меди.

В процессе электролиза примеси более благородных металлов (Ag, Au) на растворимом аноде не окисляются и не переходят в раствор. Они образуются в виде шлама на дне электролизера. Примеси менее благородных металлов (Pb, Zn, Fe) так же, как и медь, окисляются на аноде и переходят в раствор, но не восстанавливаются на катоде (и не загрязняют очищенную медь), так как имеют более высокое напряжение разряда, чем ионы меди. Таким образом, удастся получить особо чистую медь.

Для практического осуществления электролиза электролита необходимо определить минимальное пороговое напряжение, значение которого тем выше, чем труднее разряжаются на электродах катионы и анионы. Это напряжение называется напряжением разложения электролита.

Напряжение разложения электролита – это минимальное напряжение между электродами, при котором начинает протекать электролиз. Напряжение разложения должно быть как минимум равно разности электродных потенциалов: $\Delta E = E_{\text{АНОДА}} - E_{\text{КАТОДА}}$. Но практическое напряжение разложения оказывается выше рассчитанного, так как каждая электролизная ячейка обладает внутренним сопротивлением. Электрохимическим процессам препятствуют протекающие более медленно предшествующие или последующие процессы. К ним относятся: процессы переноса частиц в растворе, процессы разрушения гидратных оболочек ионов, процессы объединения атомов в двухатомные молекулы. Повышение напряжения, необходимого для развития процесса электролиза, называется **перенапряжением**.

При наличии перенапряжения потенциал катода сдвигается в сторону меньших значений, а потенциал анода – в сторону больших значений. В результате общая разность потенциалов оказывается выше, чем теоретически рассчитанной значение.

Законы электролиза

Между количеством электричества, потребляемом при электролизе, и массой веществ, выделяющихся на электродах существует зависимость, установленная в 1833 г. английским физиком **М. Фарадеем**.

1. Масса вещества, выделяющегося на электродах, прямо пропорциональна количеству прошедшего через раствор электричества.

$$m = K_{\text{Э}} \cdot Q, \text{ где}$$

m – масса выделившегося на электроде вещества;

$K_{\text{Э}}$ – коэффициент пропорциональности, электрохимический эквивалент;

Q – количество электричества, Кл.

$Q = I \cdot t$, где I – сила тока, А; t – время, сек.

$$m = K_{\text{Э}} \cdot I \cdot t$$

Если $I = 1$ А, $t = 1$ сек., то $Q = 1$ Кл и $m = K_{\text{Э}}$.

Т.е., **электрохимический эквивалент** – это масса вещества, выделяющегося на электроде током силой 1 А в течение 1 секунды или количеством электричества 1 Кл.

2. При электролизе различных химических соединений равные количества электричества выделяют на электродах массы веществ, пропорциональные молярным массам их эквивалентов.

При пропускании через электролит 96 485 Кл электричества (≈ 96500 Кл) на электродах выделяется одна молярная масса эквивалента вещества, $M_{\text{Э}}$.

$$K_{\text{Э}} = M_{\text{Э}} / F$$

$$m = M_{\text{Э}} \cdot I \cdot t / F$$

Для газообразных веществ:

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

По этим формулам проводятся все расчеты, основанные на законах электролиза.

Контрольные вопросы:

1. Что такое электролиз? В чем отличие электролизера от гальванического элемента?

2. Как происходит электролиз в расплавах? Приведите примеры и рассмотрите электродные процессы?

3. В чем особенность электролиза в растворах? Какой порядок разрядки катионов на катоде и анионов на аноде?

4. Как протекает электролиз с растворимым анодом? Где применяется электролиз с активным анодом?

5. Сформулируйте законы электролиза и запишите формулы для расчетов.

6. Назовите области применения электролиза.

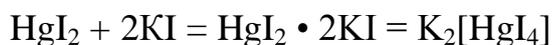
РАЗДЕЛ IX.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Многие молекулы сложных веществ, между атомами которых действуют ковалентные или ионные связи, способны участвовать в реакциях присоединения за счет образования их атомами дополнительных химических связей по донорно-акцепторному механизму. Образовавшиеся при этом вещества рассматривают как соединения высшего порядка и называют комплексными. Соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся сложные молекулы или ионы, способные к самостоятельному существованию в растворах, называют **комплексными** или **координационными**.

Реакции комплексообразования могут протекать между веществами, находящимися в любом агрегатном состоянии, но наиболее многочисленными являются реакции, происходящие в растворах.

Например:



Образующиеся комплексные соединения обладают свойствами, отличными от свойств исходных веществ. Известно, что KCN – сильный яд, тогда как токсичность красной кровяной соли, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, за счет CN^- практически не проявляется.

Систематизированные представления о природе и свойствах комплексов были изложены в 1893 г. швейцарским ученым **А. Вернером** в “координационной теории комплексных соединений”.

Изучение характера диссоциации комплексных соединений и их химических свойств позволило сформировать современные представления о строении комплексных соединений.

В комплексных соединениях можно выделить центральный ион – комплексообразователь и ионы или нейтральные молекулы, координирующие вокруг комплексообразователя – лиганды.

Комплексообразователь – атом или ион, который является акцептором электронных пар, предоставляя вакантные атомные орбитали. В качестве комплексообразователей чаще выступают металлы, особенно d-металлы, но могут быть и атомы неметаллов.

Лиганды – молекулы или ионы, которые являются донорами электронных пар и непосредственно связаны с комплексообразователем. Например, лиганды-ионы – F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CN^- , CNS^- , NO_2^- и др; лиганды-молекулы – H_2O , ROH , CO , NH_3 , RNH_2 , NO и др.

Количество связей, образуемых комплексообразователем с лигандами, определяет его **координационное число (КЧ)**.

Число связей, образуемых каждым лигандом с комплексообразователем, определяет **дентатность** (или координационную емкость) лиганда. В соответствии с этим, различают моно-, би- и, в общем случае, полидентатные лиганды.

Комплексообразователь и лиганды образуют внутреннюю координационную сферу комплекса, которая при написании заключается в квадратные скобки.

Сумма условных зарядов комплексообразователя и лигандов определяет заряд комплексной частицы. При положительном заряде комплексная частица является комплексным катионом: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; при отрицательном заряде – комплексным анионом: $[Fe(CN)_6]^{3-}$; нулевым зарядом обладают комплексные молекулы: $[PtCl_4(NH_3)_2]$. Заряд комплексного иона нейтрализуется равным зарядом противоионов, которые образуют внешнюю координационную сферу комплекса. Противоионы могут быть как простые, так и комплексные.

Номенклатура комплексных соединений

Названия комплексных соединений образуются по правилам номенклатуры IUPAC с учетом особенностей номенклатуры, принятой в русском языке. Название комплексного иона записывается одним словом. Сначала называется анион, затем катион в родительном падеже. При названии комплексной частицы пользуются следующими правилами:

1. Вначале называются лиганды – кислотные остатки. К латинскому названию лиганда добавляется окончание – о; если название кислотного остатка оканчивается на –ид, то оно отбрасывается (сульфато, хлоро, бром).

2. Затем называются лиганды – нейтральные молекулы обычными названиями. Исключение составляют NH_3 – аммин, H_2O – аква, CO – карбонил и некоторые другие.

3. Число лигандов обозначается греческими числительными: “ди”, “три”, “тетра” и т.д. Если в названии лиганда уже имеется числительное, то число таких лигандов обозначается модифицированными формами числительных: “бис”, “трис”, “тетракис” и т.д.

4. Называют комплексообразователь латинским названием с окончанием -ат в случае комплексного аниона; и русским названием в родительном падеже – в случае комплексного катиона.

5. Указывают степень окисления комплексообразователя, которую записывают римскими цифрами в круглых скобках.

6. По отношению к названию формула координационного соединения записывается в обратной последовательности.

Например:

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{NO}_3$ – нитрат хлорнитротетраамминхрома(III)

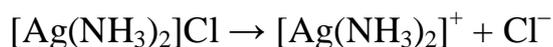
$\text{K}[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]$ – тетрацианодиамильфerrat(III) калия

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ – тринитротриаквакобальт(III).

Устойчивость комплексных соединений

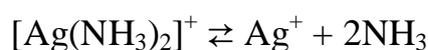
Комплексные соединения в водных растворах могут диссоциировать на комплексные и внешнесферные ионы.

Ионное равновесие комплексных соединений подчиняется закономерностям поведения в растворах сильных электролитов.



Диссоциации по такой схеме не подвергаются только комплексные соединения – неэлектролиты, т.е. комплексные молекулы.

Вторичная диссоциация – это распад внутренней сферы комплекса на комплексообразователь и лиганды. Она обусловлена разрывом ковалентной связи, поэтому сильно затруднена и имеет равновесный характер подобно диссоциации слабых электролитов:



Вторичная диссоциация, как всякий равновесный процесс, характеризуется константой равновесия или константой диссоциации комплексного иона. В связи с тем, что величина константы диссоциации характеризует устойчивость комплексного иона в растворе, ее называют константой нестойкости $K_{\text{нест.}}$. Для комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ выражение константы нестойкости имеет вид:

$$K_{\text{нест.}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2 / [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]$$

Чем меньше константа нестойкости, тем стабильнее внутренняя сфера комплекса, т.е. тем меньше она диссоциирует в водном растворе. Для большинства распространенных комплексных ионов константы нестойкости приведены в таблицах (приложение 12).

Контрольные вопросы:

1. Какие соединения называются комплексными?
2. Какие молекулы и ионы могут являться лигандами в комплексных соединениях?
3. Что такое комплексообразователь?
4. Как определить степень окисления комплексообразователя?
5. Как определяется заряд комплексного иона?
6. Дайте определение координационного числа?
7. Как классифицируют комплексные соединения?

8. Какие существуют особенности номенклатуры комплексных соединений?

9. Химическая связь в комплексных соединениях.

10. Что определяет константа нестойкости комплексного соединения?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

Комплексные соединения

Цель работы: получить комплексные соединения с заданными свойствами (заряд комплексного иона) и изучить некоторые их химические свойства.

Оборудование: штатив с пробирками, мерные пробирки, стеклянные палочки, пипетки.

Реактивы: бензол, гексацианоферрат(III) калия кристаллический, роданид аммония кристаллический, растворы: нитрат висмута 0,5 н, иодид калия 0,5 н и 0,1 н, нитрат ртути(II) 0,5 н, гидроксид натрия 2 н, сульфат (или хлорид) никеля(II) 0,5 н, 25% раствор аммиака, гексацианоферрат(II) калия 0,5 н, сульфат меди 0,5 н, соляная кислота 2 н, перманганат калия 0,5 н, хлорид (сульфат) кобальта(II) 0,5 н.

Ход работы:

Получение комплексных соединений

Опыт 1. Получение соединений с комплексным анионом

а) получение тетраиодовисмутата(III) калия

В пробирку к 3-4 каплям 0,5 н раствора нитрата висмута прибавьте по каплям раствор 0,5 н раствора иодида калия до выпадения темно-бурого осадка иодида висмута. Растворите этот осадок в избытке раствора иодида калия. Отметьте цвет полученного раствора. Может ли эта окраска обуславливаться присутствием ионов K^+ , I^- , Bi^{3+} ? Какой из этих ионов может быть комплексообразователем? С какими лигандами он может образовать в данном растворе сложный ион?

Напишите формулу координационного соединения и уравнения реакций его получения.

б) получение тетраиодомеркурата(II) калия

В две пробирки поместите по 2-3 капли 0,5 н раствора нитрата ртути(II). Одну пробирку оставьте в качестве контрольной, а в другую добавьте 1-2 капли 0,5 н раствора иодида калия до образования оранжевого осадка иодида ртути(II). Затем прилейте избыток иодида калия до полного растворения осадка. Испытайте растворы в обеих пробирках на присутствие ионов Hg^{2+} , добавив в каждую пробирку по 2 капли раствора гидроксида натрия.

Из какого раствора выпадает желтый осадок оксида ртути(II)? Почему во второй пробирке при действии щелочи осадок не выпадает?

Напишите уравнения проведенных реакций: образования иодида ртути и его взаимодействия с избытком иодида калия (координационное число иона Hg^{2+} равно четырем).

Напишите уравнения электролитической диссоциации нитрата ртути(II) и полученной комплексной соли – тетраиодомеркурата(II) калия.

Напишите выражение константы нестойкости для комплексного соединения.

**Опыт 2. Получение соединений с комплексным катионом.
Получение аммиачного комплекса никеля**

Получите осадок гидроксида никеля(II), внеся в пробирку 1-2 мл 0,5 н раствора сульфата никеля и такой же объем 2 н раствора гидроксида натрия.

К части осадка добавьте 0,5-1 мл 25 %-ного раствора аммиака. Что происходит? Сравните окраску ионов Ni^{2+} в растворе сульфата никеля с окраской полученного раствора. Присутствие каких ионов обуславливает окраску раствора?

Напишите молекулярные и ионные уравнения реакции образования комплексного соединения никеля.

Опыт 3. Получение координационного соединения с комплексными анионом и катионом

В пробирку внесите 1 мл 0,5 н раствора гексацианоферрата(II) калия, $K_4[Fe(CN)_6]$, и двойное количество 0,5 н раствора сульфата никеля(II). К полученному осадку прилейте раствор аммиака (25 %) до полного растворения осадка. Содержимое пробирки перемешайте стеклянной палочкой.

Наблюдайте постепенное образование мелких бледно-лиловых кристаллов комплексной соли $[Ni(NH_3)_6]_2.[Fe(CN)_6]$.

Напишите уравнение реакции получения комплексного соединения.

Химические свойства комплексных соединений

Опыт 4. Комплексные соединения в реакциях обмена. Взаимодействие гексацианоферрата(II) калия с сульфатом меди(II)

В пробирку внесите 1-1,5 мл 0,5 н раствора сульфата меди и добавьте такой же объем 0,5 н раствора комплексной соли $K_4[Fe(CN)_6]$. Отметьте цвет образовавшегося осадка гексацианоферрата(II) меди. Напишите молекулярное и ионное уравнения реакции.

Опыт 5. Комплексные соединения в окислительно-восстановительных реакциях

а) восстановление гексацианоферрата(III) калия

В пробирку внесите 1,5-2 мл 0,1 н раствора иодида калия, 0,5-1 мл 2 н соляной кислоты и 0,5 мл бензола. Отметьте, что бензол остается бесцветным. Добавьте несколько кристаллов комплексной соли железа(III) $K_3[Fe(CN)_6]$ и перемешайте раствор стеклянной палочкой. По изменению окраски бензола убедитесь в выделении свободного иода.

Напишите уравнение реакции взаимодействия гексацианоферрата(III) калия с иодидом калия, учитывая, что $K_3[Fe(CN)_6]$ переходит при этом в $K_4[Fe(CN)_6]$. Указать окислитель и восстановитель.

Какие ионы в комплексном соединении изменили степень окисления?

б) окисление гексацианоферрата(II) калия

Поместите в пробирку 0,5-1 мл 0,5 н раствора перманганата калия, добавьте несколько капель 2 н раствора серной кислоты и добавив по каплям 0,5 н раствор гексацианоферрата(II) калия до обесцвечивания раствора.

Обесцвечивание раствора происходит вследствие восстановления перманганата калия до сульфата марганца(II). При этом комплексное соединение $K_4[Fe(CN)_6]$ окисляется до $K_3[Fe(CN)_6]$.

Напишите уравнение реакции окисления. Укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 6. Устойчивость комплексного иона. Реакции обмена лигандами

Внесите в пробирку 1 мл хлорида (сульфата) кобальта(II) и прибавьте несколько кристаллов раствора роданида аммония NH_4CNS . Наблюдайте образование комплексного соединения синего цвета:



Добавьте в пробирку воды. Что наблюдаете? Сравните полученный раствор с раствором хлорида кобальта. Сравните устойчивость роданидного и аквакомплекса кобальта.

РАЗДЕЛ X.

КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Коллоидные системы (от греческого «колла» – клей) представляют пример дисперсных систем. Дисперсными называются системы, состоящие из частиц дисперсной фазы (раздробленного вещества) равномерно распределенных между частицами дисперсионной среды. К ним относятся дымы, туманы, взвеси различных частиц, например глины в воде и т.д.

Дисперсные системы классифицируются по размеру частиц дисперсной фазы или по степени дисперсности. По этому признаку различают истинные растворы с размером частиц 10^{-9} – 10^{-7} м, коллоидные растворы с размером

частиц 10^{-7} – 10^{-5} м, грубодисперсные системы с размером частиц более 10^{-5} м.

Грубодисперсные системы, например, взвесь глины в воде, не обладают осмотическим давлением, фильтруются через бумажные фильтры и являются неустойчивыми, т.е. не остаются долго во взвешенном состоянии в жидкой среде, а оседают под действием силы тяжести на дно сосуда. Это кинетически неустойчивые системы.

В коллоидных системах в связи с уменьшением размера частиц появляются новые качества. Частицы коллоидных систем значительно больше молекул, так как они представляют агрегаты из сравнительно большого числа молекул или атомов. Но если в суспензиях частицы можно наблюдать при помощи микроскопа и тем самым обнаружить поверхность раздела, то коллоидные частицы из-за незначительных размеров нельзя обнаружить при помощи микроскопа. Поэтому коллоидные системы, в отличие от суспензий, называются микрогетерогенными системами.

Коллоидные растворы могут быть получены двумя методами:

- диспергационными – раздроблением крупных частиц на более мелкие;
- конденсационными – путем агрегации молекул или ионов в более крупные частицы.

Получение коллоидных растворов (золей) диспергационными методами осуществляется механическим измельчением твердого вещества в ступке или при помощи мельницы, путем электрического или ультразвукового диспергирования. Сюда же можно отнести и метод пептизации (химическое диспергирование), основанный на превращении осадков, образующихся при коагуляции (слипании) коллоидных систем, в коллоидный раствор (при промывании осадков с помощью пептизаторов).

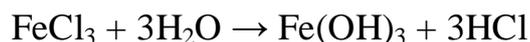
Примером пептизации может служить получение золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при действии разбавленной хлористоводородной кислоты на студенистый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При этом часть расположенных на поверхности частиц молекул

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ взаимодействует с HCl и образует молекулы FeOCl , которые пептизируют осадок.

К методам конденсации относятся укрупнение частиц в результате конденсации пара, замены растворителя или в результате протекания химических реакций.

Однако во всех этих случаях коллоидные системы получаются только тогда, когда дисперсная фаза обладает ничтожно малой растворимостью в дисперсионной среде. При несоблюдении этого условия возможно образование молекулярных растворов. Кроме того, необходимо, чтобы между частицами и средой существовало взаимодействие, препятствующее связыванию друг с другом. Для получения устойчивой коллоидной системы необходимо присутствие веществ, которые, адсорбируясь на поверхности коллоидных частиц, создавали бы достаточно интенсивное взаимодействие между поверхностью частиц и окружающей их средой. Вещества, обуславливающие устойчивость коллоидных растворов, называют стабилизаторами.

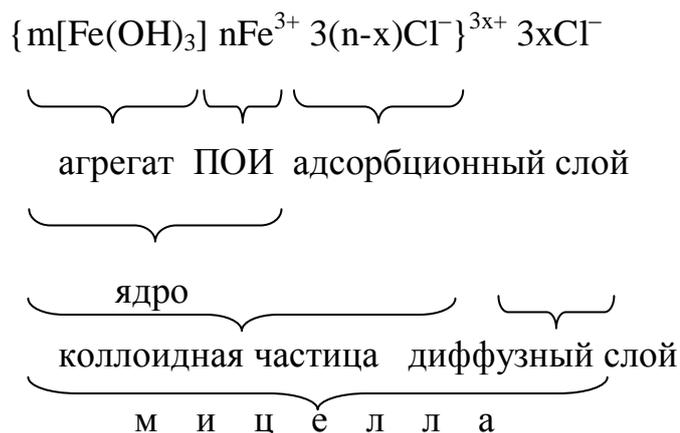
Рассмотрим строение коллоидных частиц на примере золя гидроксида железа, полученного при гидролизе раствора хлорида железа(III):



Основу коллоидной частицы составляют монокристаллы труднорастворимого $\text{Fe}(\text{OH})_3$, которые называют **агрегатами**. В результате избирательной адсорбции ионов Fe^{3+} на поверхности агрегата возникает положительно заряженный слой. В соответствии с эмпирическим правилом, на поверхности агрегата адсорбируются те ионы, которые входят в состав агрегата. Ионы Fe^{3+} являются **потенциалобразующими ионами (ПОИ)**. Агрегат вместе с ПОИ является частицей твердой фазы и его называют ядром. Под действием электростатических сил к ядру притягиваются ионы противоположного знака, компенсирующие заряд ядра. Эту роль выполняют ионы Cl^- . Часть противоионов $3(n-x)\text{Cl}^-$ наиболее близко расположена к ядру. Они удерживаются не только электростатическими силами, но и силами Ван-дер-Ваальса и образуют **адсорбционный слой противоионов**. Весь этот

комплекс передвигается в растворе как единое целое и его называют коллоидной частицей или гранулой. Так как положительных зарядов в адсорбционных слоях больше, чем отрицательных коллоидная частица заряжена положительно. Оставшиеся противоионы $3xCl^-$ образуют **диффузный слой** и связаны с ядром слабее. Гранула вместе с диффузным слоем образует **мицеллу**.

Формула мицеллы имеет следующий вид:



Наименьшей структурной единицей коллоидного раствора – золя – является мицелла. Мицелла является электронейтральной. Но коллоидные частицы заряжены одноименно, что препятствует их слипанию. Каждая заряженная частица сольватируется, т.е. окружается оболочкой из молекул растворителя. Таким образом, одноименный заряд частиц в золе и наличие сольватных (в воде – гидратных) оболочек мешают укрупнению частиц, а значит, повышают так называемую агрегативную устойчивость зольей, оказывая защитное действие.

На границе между диффузным и адсорбционным слоями при движении частиц в электрическом поле обнаруживается так называемый **электрокинетический**, или **дзета-потенциал** (ξ). Величина дзета-потенциала характеризует агрегативную устойчивость зольей: чем выше этот потенциал, тем сильнее силы взаимного отталкивания частиц.

По устойчивости коллоидные системы могут сильно различаться. Некоторые из них сохраняются без изменений длительные периоды времени, другие оказываются сравнительно нестойкими, третьи могут быть получены

с трудом. Существует два вида процессов, приводящих к разрушению коллоидных систем.

В процессах первого рода частицы дисперсной фазы могут выделяться путем оседания или всплывания. Это процессы седиментации.

В процессах второго рода происходит укрупнение частиц в результате их слияния и слипания. Это процессы коагуляции.

Поэтому существует понятие о кинетической и агрегативной устойчивости коллоидных систем, т.е. устойчивости в отношении процессов седиментации и коагуляции.

Кинетическая устойчивость обусловлена гетерогенностью и высокой дисперсностью коллоидных систем. Тепловое движение частиц дисперсной фазы (броуновское движение) сохраняет их во взвешенном состоянии и препятствует седиментации.

Агрегативная устойчивость объясняется наличием у коллоидных частиц одноименных зарядов и сольватных оболочек, что мешает им соединиться в более крупные агрегаты. Уменьшение величины заряда способствует укрупнению частиц и вызывает их коагуляцию.

Коагуляцию коллоидов могут вызвать электролиты, изменение температуры, механические воздействия, изменение концентрации дисперсной фазы, старение систем. Особенно важную роль в коагуляции играют электролиты. При добавлении электролитов происходит изменение строения двойного электрического слоя частиц. Часть противоионов диффузного слоя переходит в адсорбционный слой, т.е. идет сжатие диффузного слоя. Этот процесс сопровождается также десольватацией частиц, а значит, уменьшением толщины сольватной оболочки. Чем выше концентрация добавляемого электролита, тем сильнее сжимается диффузный слой, тем меньше становится значение ξ -потенциала, и следовательно, тем быстрее начинается процесс коагуляции.

Чтобы начался процесс коагуляции, нужно наличие некоторой минимальной концентрации электролита в золе. Наименьшая концентрация

электролита, вызывающая коагуляцию 1 мл данного золя, называется **порогом коагуляции** и выражается в ммоль/л.

Действие электролитов подчиняется **правилу Шульце-Гарди**. Оно говорит о том, что коагулирующее действие оказывает тот ион добавляемого электролита, заряд которого по знаку противоположен заряду коллоидных частиц. Чем выше заряд коагулирующего иона, тем больше его коагулирующая способность и тем ниже порог коагуляции. Так, для положительно заряженных зольей коагулирующими ионами являются анионы, а для отрицательно заряженных – катионы.

Защита коллоидов от коагуляции (повышение устойчивости к действию электролитов и других коагулирующих факторов) осуществляется при введении стабилизаторов. Стабилизаторами могут быть поверхностно-активные вещества (например, мыла, высокомолекулярные спирты, сульфокислоты и их соли и т.д.) и высокомолекулярные соединения (ВМС) – такие, как белки (желатин, казеин, альбумин) и углеводы (крахмал, пектиновые вещества и др.). В основе защитного действия таких стабилизаторов лежит адсорбция их на поверхности частиц дисперсной фазы и дополнительная сольватация их молекулами растворителя.

Контрольные вопросы:

1. Дайте определение коллоидным растворам. Чем они отличаются от истинных растворов и взвесей?
2. Охарактеризуйте строение коллоидных частиц и объясните, как оно влияет на свойства коллоидных растворов.
3. Почему не слипаются коллоидные частицы?
4. Что называется коагуляцией? Чем может быть вызвана коагуляция?
5. Назовите процесс, обратный коагуляции. Охарактеризуйте процесс пептизации.
6. Как можно получить коллоидный раствор?
7. Какими свойствами обладают коллоидные растворы?
8. Как можно повысить устойчивость коллоидов к действию электролитов и других причин, вызывающих коагуляцию?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

Коллоидные растворы

Оборудование: штативы с пробирками, мерный цилиндр на 100 мл, две плоскодонные колбы на 100 мл, химический стакан на 150 мл, электрическая плитка, фильтровальная бумага, стеклянные палочки, капилляры.

Реактивы: дистиллированная вода, насыщенный раствор серы в этиловом спирте, 3 %-ный раствор FeCl₃, 0,005 н раствор FeCl₃, 0,005 н раствор K₄[Fe(CN)₆].

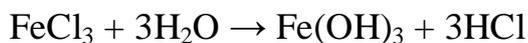
Опыт 1. Получение золя серы

Сера растворяется в этиловом спирте, образуя истинный раствор. В воде сера практически нерастворима, поэтому при добавлении воды к спиртовому раствору молекулы серы объединяются в более крупные агрегаты.

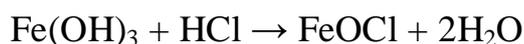
В колбу налейте ~ 80 мл дистиллированной воды и прилейте при перемешивании по каплям ~ 20 мл насыщенного раствора серы в этиловом спирте. Образуется молочно-белый опалесцирующий золь. Какой способ получения коллоидных систем используется для получения золя? Напишите строение мицеллы золя серы.

Опыт 2. Получение золя гидроксида железа(III)

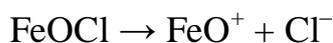
Получение золя гидроксида железа(III) осуществляется по реакции гидролиза:



Поверхностные молекулы агрегата Fe(OH)₃ вступают в химическую реакцию с HCl:



Молекулы FeOCl, подвергаясь диссоциации, образуют ионы:



Руководствуясь правилом Липатова, в соответствие с которым из растворов на поверхности коллоидных частиц адсорбируются ионы, близкие

по своей природе к составу агрегата, строение мицеллы золя гидроксида железа можно изобразить следующим образом:



Нагрейте до кипения 100 мл дистиллированной воды. В горячую воду по каплям при перемешивании добавьте 5-10 мл 3 %-ного раствора FeCl_3 . Образуется коллоидный раствор гидроксида железа(III) интенсивного красно-коричневого цвета.

Какой способ получения коллоидных систем используется для получения золя?

Опыт 3. Получение золь берлинской лазури с различными зарядами

Приготовьте в двух пробирках коллоидные растворы берлинской лазури из 0,005 н раствора FeCl_3 и 0,005 н раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в следующих соотношениях:

- а) 3 мл раствора FeCl_3 и 1 мл раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- б) 3 мл раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 1 мл раствора FeCl_3 .

Напишите формулу мицеллы для обеих золь и определите знак заряда каждой коллоидной частицы.

Определите знак заряда коллоидных частиц на фильтровальной бумаге методом капиллярного анализа. Он основан на том, что целлюлозные стенки капилляров фильтровальной бумаги заряжаются отрицательно, а пропитывающая бумагу вода – положительно. На листок фильтровальной бумаги нанесите каплю исследуемого золя. После впитывания капли золь с положительно заряженными частицами адсорбируется на бумаге и дает окрашенное в центре и бесцветное по краям пятно. Золь с отрицательно заряженными частицами не адсорбируется бумагой и образует равномерно окрашенное пятно.

Свойства поверхностных слоев вещества всегда отличаются от свойств его внутренних частей. Причина этого – некомпенсированность межмолекулярных сил вблизи поверхности, т.е. наличие избыточной энергии Гиббса поверхностного слоя по сравнению с внутренними слоями. По мере увеличения поверхности вещества влияние поверхностных свойств начинает проявляться все сильнее. Явления, в которых решающую роль играют поверхностные процессы, очень разнообразны: это поверхностное натяжение на границе жидкости и газа, поглощение газов и растворенных веществ на поверхности твердых тел, процессы смачивания и др.

Поверхностное натяжение

В отсутствие внешних воздействий жидкость стремится принять форму сферической капли, так как шар имеет наименьшую при данном объеме поверхность, что приводит к уменьшению энергии Гиббса. Таким образом, для увеличения поверхности необходимо затратить работу. Величина этой работы, отнесенная к единице поверхности, получила название **поверхностного натяжения**. Поверхностное натяжение различных жидкостей неодинаково, оно зависит от их полярности, способности образовывать водородные связи и др. Большим поверхностным натяжением по сравнению с другими жидкостями обладает вода. Еще выше поверхностное натяжение расплавов солей и металлов.

Поверхностные свойства растворов отличаются от поверхностных свойств чистых растворителей. В растворе самопроизвольно протекает процесс, при котором в поверхностном слое увеличивается содержание компонента раствора, уменьшающего поверхностное натяжение, что приводит к понижению общего изобарного потенциала системы. Компонентом, уменьшающим поверхностное натяжение раствора, является тот, который в чистом состоянии обладает меньшим поверхностным натяжением. Вещества, сильно уменьшающие поверхностное натяжение

растворителя, называются поверхностно-активными веществами (ПАВ) или детергентами.

Поверхностное натяжение жидкостей влияет на величину капель при их вытекании и на величину пузырьков газа, пробулькивающих через раствор. Поэтому поверхностное натяжение имеет значение при промывке газа жидкостью или при насыщении газа парами жидкости. Поверхностное натяжение играет особую роль в процессах флотации, основанных на использовании свойств пен. Процесс образования пены происходит тем легче, чем меньше поверхностное натяжение жидкости. Поэтому пенообразованию способствует добавление ПАВ. **Флотация** – это метод обогащения и разделения руд путем обработки их в тонко измельченном состоянии водой с добавлением пенообразователей. Частицы руды плохо смачиваются, а частицы породы смачиваются хорошо и тонут. При вспенивании частицы руды увлекаются поверхностью пузырьков и уносятся вместе с пеной.

Адсорбция

Адсорбция – это процесс поглощения веществом из окружающей среды молекул, атомов или ионов на своей поверхности. Причина адсорбции – наличие адсорбционного силового поля вблизи поверхности. Вещество, создающее такое поле (способное поглощать другие вещества), называется **адсорбентом**. Вещество, молекулы которого могут адсорбироваться, называется **адсорбтивом**, а уже адсорбированное вещество – **адсорбатом**.

В качестве адсорбентов используют пористые материалы с высокоразвитой поверхностью, что характерно для веществ с пористой или губчатой структурой, или находящихся в высокодисперсном состоянии. Например, 1 г активированного угля обладает внутренней поверхностью пор до 400-900 м². Применяемые адсорбенты могут иметь природное или синтетическое происхождение. Наиболее распространенными сорбентами являются активированные угли, цеолиты, силикагель, алюмосиликаты, синтетические ионообменные смолы.

Внутренняя структура адсорбентов характеризуется наличием пор различной формы и размеров, среди которых различают микро-, мезо- и макропоры. Размеры микропор $\sim 1,5 \cdot 10^{-9}$ м соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул. Поэтому адсорбируемые молекулы полностью заполняют объем микропор. Переходные поры имеют размеры $1,5 \cdot 10^{-9}$ - $2 \cdot 10^{-7}$ м. В них может осуществляться моно- и полимолекулярная адсорбция, а в некоторых случаях их заполнение происходит по механизму капиллярной конденсации. Макропоры обладают размерами, превышающими $2 \cdot 10^{-7}$ м. Величина адсорбции на их стенках ничтожна, а капиллярная конденсация отсутствует. Они выполняют роль транспортных путей.

Природа адсорбционных сил может быть различной. Поэтому различают физическую и химическую адсорбцию.

При физической адсорбции поглощаемые молекулы удерживаются силами Ван-дер-Ваальса, а при химической адсорбции – хемосорбции – образуются поверхностные химические соединения. Химическая адсорбция аналогична химической реакции и характеризуется высокой специфичностью. Она сопровождается высокими тепловыми эффектами (80 – 800 кДж/моль). С повышением температуры хемосорбция возрастает. Химическая адсорбция часто необратима и приводит к образованию прочных поверхностных соединений, адсорбированное вещество удаляется с поверхности с большим трудом.

Физическая адсорбция характеризуется обратимостью, большой скоростью достижения равновесия. Главную роль играют межмолекулярные взаимодействия, и, в некоторых случаях, водородные связи. Природа сил взаимодействия определяет неспецифичность физической адсорбции. При повышении температуры адсорбция уменьшается, а десорбция усиливается. Теплоты физической адсорбции невелики и составляют 8 – 20 кДж/моль.

В различных случаях адсорбции играют роль как физические, так и химические взаимодействия между адсорбентом и адсорбируемым веществом.

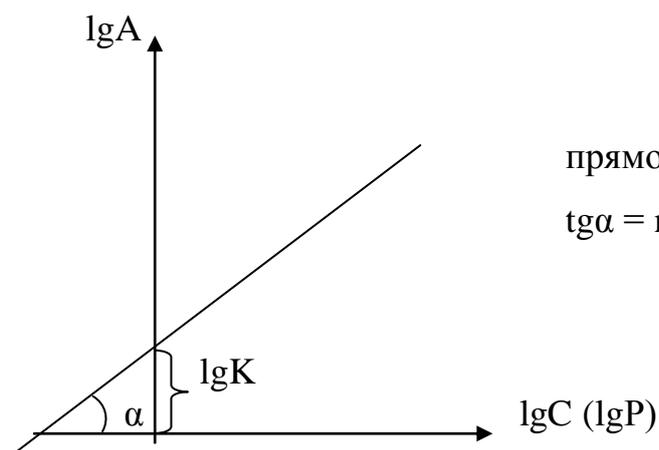
Количественной характеристикой адсорбции является число молекул адсорбированного вещества, приходящееся на единицу поверхности или единицу массы адсорбента: $A = X/m$, где A – величина адсорбции, X – количество адсорбированного вещества (моль), m – масса адсорбента (г). Эта величина определяется свойствами адсорбента и адсорбтива, давлением газа или концентрацией вещества, температурой. Зависимость величины адсорбции от давления газа или концентрации вещества при постоянной температуре называется изотермой адсорбции. При различных условиях изотермы адсорбции могут иметь различный вид.

При высоких температурах или малых парциальных давлениях при очень малых заполнениях поверхности уравнение изотермы имеет вид уравнения Генри: $A = K_H P$ или $A = K_H C$ (где P – давление газа, C – концентрация вещества).

При больших заполнениях это уравнение перестает выполняться. Поэтому **Г. Фрейндлих** (1906) предложил описывать изотерму адсорбции эмпирическим уравнением: $A = K P^n$ или $A = K C^n$, где K и n – константы. K зависит от природы адсорбента и адсорбтива, а также от температуры. Физический смысл константы K – она представляет собой величину адсорбции при $C = 1$ моль/л или $P = 1$ кПа. Константа n – адсорбционный показатель, он зависит от природы адсорбтива и от температуры и имеет значения от 0,1 до 1.

При логарифмировании уравнение Фрейндлиха переходит в линейную форму и изотерма имеет вид прямой.

$$\lg A = \lg K + n \lg C \text{ или } \lg A = \lg K + n \lg P$$



Отрезок на оси ординат, отсекаемый прямой, равен $\lg K$, а тангенс угла наклона $\operatorname{tg} \alpha = n$.

Уравнение Фрейндлиха справедливо для промежуточных значений концентрации и давления, а для низких и высоких давлений расчеты не согласуются с экспериментальными данными.

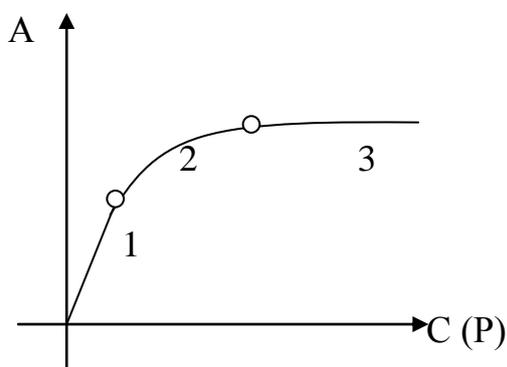
Равновесие в широком диапазоне давлений и концентраций можно рассмотреть на основе уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра (1914 – 1918). **Ленгмюр** предложил теорию мономолекулярной адсорбции, которая основывается на следующих положениях:

1. Поверхность адсорбента представляет собой совокупность энергетически одинаковых активных центров, на которых адсорбируются молекулы адсорбтива.

2. На одном центре адсорбируется только одна молекула, т.е. при адсорбции образуется мономолекулярный слой.

3. Адсорбция на одном центре не влияет на адсорбцию на других центрах.

Изотерма адсорбции на поверхности твердого адсорбента имеет вид:



В области низких давлений, или низких концентраций, количество адсорбируемого вещества прямо пропорционально его давлению (концентрации). Это соответствует участку 1 на кривой изотермы адсорбции. При дальнейшем повышении давления количество адсорбирующегося вещества также увеличивается, но уже в меньшей степени, так как происходит постепенное насыщение адсорбента, и кривая имеет вид параболы (участок 2). Когда насыщение достигнуто, дальнейшее повышение давления не влияет на количество адсорбируемого вещества и кривая стремится к прямой, параллельной оси абсцисс (участок 3).

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра имеет вид:

$$A = A_{\text{ПР}} \cdot \frac{КС}{КС + 1} \quad \text{или} \quad A = A_{\text{ПР}} \cdot \frac{КР}{КР + 1}, \text{ где}$$

A – величина адсорбции, $A_{\text{ПР}}$ – предельная адсорбция (предельная емкость адсорбента), K – константа равновесия адсорбции.

При малых концентрациях, когда $КС \ll 1$, этой величиной в знаменателе можно пренебречь и уравнение имеет вид: $A = A_{\text{ПР}}КС = K'C$, т.е. адсорбция растет линейно, подчиняясь закону Генри (1 участок кривой).

В области больших концентраций $КС \gg 1$ и можно пренебречь единицей в знаменателе. Тогда $A = A_{\text{ПР}}$, что соответствует полному насыщению адсорбента (3 участок кривой).

В области промежуточных концентраций и давлений уравнение имеет вид уравнения Фрейндлиха: $A = A_{\text{ПР}} \cdot C^n$, где концентрация входит в промежуточной степени (2 участок кривой).

В 1935-1940 годах С. Брунауэр, П. Эммет и Э. Теллер предложили теорию полимолекулярной адсорбции (теория БЭТ). Основой этой теории является положение о том, что каждая молекула, адсорбированная на адсорбенте в первом слое, является центром адсорбции для молекул, образующих второй слой и т.д.

Кроме образования полимолекулярных слоев, существует еще один механизм, приводящий к дополнительной адсорбции на пористых адсорбентах. Это капиллярная конденсация. Она представляет собой процесс сжижения пара в порах твердого адсорбента при температурах ниже критической. Если образующаяся жидкость хорошо смачивает стенки капилляра, т.е. сорбента, то в капиллярах образуются вогнутые мениски в результате слияния жидких адсорбционных слоев, возникающих на стенках капилляра. Когда пар над мениском достигает насыщения, начинается конденсация и поры адсорбента заполняются жидкостью. Особенностью конденсации паров в капиллярах является то, что над вогнутым мениском давление насыщенного пара ниже, чем над плоской поверхностью. Это

приводит к конденсации пара в капилляре при более низком его давлении, когда над плоской поверхностью конденсация пара еще не происходит.

Так как давление пара над вогнутым мениском тем ниже, чем меньше радиус капилляра, заполнение жидкостью начинается с наиболее мелких пор. Капиллярная конденсация протекает быстро и заканчивается в течение нескольких минут.

М.М. Дубинин разработал теорию объемного заполнения микропор (**ТОЗМ**), согласно которой основной характеристикой микропористых сорбентов является их объем, а не поверхность. Особенность микропористых сорбентов состоит в том, что весь объем их пор заполнен «адсорбционным полем» (размер пор $r \leq 1$ нм). Поэтому при адсорбции они заполняются не послойно, а объемно.

Адсорбция находит разностороннее применение. Твердые адсорбенты используются для очистки газов и растворов от примесей. Адсорбция применяется для извлечения ценных продуктов, находящихся в виде примесей. Процессы адсорбции играют важную роль в гетерогенном катализе и при крашении. Адсорбция лежит в основе хроматографии.

Контрольные вопросы:

1. Что такое поверхностное натяжение? От чего оно зависит?
2. Как называются вещества, понижающие поверхностное натяжение?
3. Что такое флотация? Где применяется флотация?
4. Что такое адсорбция? Какова природа адсорбционных сил?
5. Охарактеризуйте физическую и химическую адсорбцию.
6. Что такое изотерма адсорбции?
7. Охарактеризуйте уравнения изотермы адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра.
8. При каких условиях они применяются?
9. В чем состоит сущность капиллярной конденсации, теории БЭТ, ТОМЗ?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12

Изучение адсорбции уксусной кислоты на угле

Оборудование: бюретки на 25 мл, колбы конические на 100 мл с пробками, колбы конические на 100 мл для титрования, воронки, цилиндры мерные на 100 мл и 10 мл, стаканы на 50 и 100 мл, фильтры, фарфоровые ступки и пестики.

Реактивы: 0,2 н, 0,1 н и 0,05 н растворы CH_3COOH , 0,1 н раствор NaOH , уголь активированный в таблетках, фенолфталеин.

Ход работы:

В три сухие пронумерованные колбы поместите по 1 грамму измельченного активированного угля. В каждую колбу поместите по 50 мл растворов уксусной кислоты определенной концентрации. Интенсивно взболтайте содержимое и оставьте на 20-30 минут для установления равновесия. Взбалтывайте колбы каждые 5 минут.

Приготовьте три сухие колбы с воронками, в которые поместите складчатые фильтры. Отфильтруйте растворы кислот с адсорбентом по истечении 20 минут. Первые порции фильтрата (3-5 мл) отбросьте. В колбы для титрования поместите по 10 мл фильтрата 0,2 н и 0,1 н растворов кислот и 20 мл фильтрата 0,05 н раствора кислоты. Каждую пробу оттитруйте 0,1 н раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина до появления малиновой окраски.

Результаты занесите в таблицу:

До адсорбции С кислоты, н	После адсорбции			А моль/г
	V кислоты, мл	V NaOH, мл	С кислоты, н	
0,2	10			
0,1	10			
0,05	20			

Величину адсорбции рассчитайте по формуле:

$$A = \frac{C_1 - C_2}{m} \cdot V, \text{ где}$$

C_1 – исходная концентрация кислоты, моль/л.

C_2 – равновесная концентрация кислоты, моль/л.

V – объем раствора, взятый для адсорбции, мл.

m – масса адсорбента, г.

Вычислите IgA и IgC , постройте график изотермы адсорбции, откладывая IgA на оси ординат, а IgC – на оси абсцисс. рассчитайте значения K и n .

РАЗДЕЛ XII.

ОБЩИЕ СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ

В периодической системе химических элементов неметаллы расположены в правой верхней части. По сравнению с металлами атомы неметаллов характеризуются высокими энергиями ионизации и высоким сродством к электрону. Поэтому они легко присоединяют электроны, проявляя окислительные свойства.

Неметаллы не обладают характерным для металлов блеском, хрупки, очень плохо проводят теплоту и электрический ток. Некоторые из них при обычных условиях газообразны. Неметаллы образуют простые вещества молекулярного и немолекулярного строения, отличающиеся своими физическими свойствами.

Простые вещества с немолекулярным строением – **C, B, Si** имеют атомные кристаллические решетки, поэтому обладают высокой твердостью и очень высокими температурами плавления. Простые вещества с молекулярным строением – **F₂, O₂, Cl₂, Br₂, I₂, S₈** при обычных условиях газы, жидкости или твердые вещества с низкими температурами плавления. В твердом состоянии все они образуют молекулярные кристаллические решетки.

Один и тот же элемент может образовывать несколько типов простых веществ, называемых *аллотропными модификациями*. Известно свыше четырехсот разновидностей простых веществ. Явление аллотропии может быть обусловлено различным составом молекул простого вещества данного элемента (аллотропия состава), либо способом размещения молекул и атомов

в кристаллах (аллотропия формы). Способность элемента к образованию аллотропных модификаций обусловлена строением атомов, которое определяет тип химической связи, строение молекул и кристаллов.

Рассмотрим типы и структуру различных простых веществ. Молекулы благородных газов одноатомны и в твердом состоянии кристаллы молекулярные. Для галогенов объединение атомов приводит к образованию двухатомных молекул, образующих молекулярные кристаллические решетки. По мере увеличения числа неспаренных электронов в атоме для элементов становится возможной аллотропия состава. Сера, имеющая два неспаренных электрона, образует молекулу в форме зигзагообразной цепочки, замкнутой в восьмичленное кольцо S_8 . Кроме такой формы существуют молекулы серы в виде зигзагообразных открытых цепей S_∞ и в виде колец S_6 , S_4 и двухатомных молекул S_2 . Фосфор, имеющий три неспаренных электрона, образует полимерные двумерные слои $P_{2\infty}$ с пирамидальным распределением связей – это, так называемый, красный фосфор. Молекулы состава P_4 тетраэдрической формы образуют модификацию – белый фосфор. Известен и черный фосфор, который получают при высоких температурах и давлении из белого фосфора. Кремний за счет sp^3 -гибридизации атомных орбиталей образует трехмерную структуру $Si_{3\infty}$ типа алмаза. Углерод за счет sp^2 -гибридизации атомных орбиталей образует слоистую структуру графита, а за счет sp^3 -гибридизации – тетраэдрическую структуру алмаза. Все эти структуры имеют атомную кристаллическую решетку.

Еще одним важнейшим примером является аллотропия самого распространенного на Земле химического элемента – кислорода. Газообразный кислород состоит из двухатомных молекул O_2 . Молекула озона состоит из трех атомов кислорода O_3 .

В соответствии с характером изменения структуры и типа химических связей закономерно изменяются и свойства простых веществ – плотность, температуры плавления и кипения, электро- и теплопроводность и др. В периоде слева направо уменьшаются металлические свойства и усиливаются

неметаллические. Так, в третьем периоде **Si** – полупроводник, а **S, Cl, Ar** в твердом состоянии являются диэлектриками. В этом же ряду понижаются температуры кипения и плавления простых веществ. В группах металлические свойства сверху вниз возрастают, а неметаллические – усиливаются. Так, в подгруппе галогенов F, Cl, Br, I с увеличением атомных радиусов увеличивается поляризуемость двухатомных молекул и усиливается их способность к межмолекулярным взаимодействиям. Это приводит к возрастанию температур кипения и плавления простых веществ. При обычных условиях фтор и хлор представляют собой газообразные вещества, бром – красно-коричневая жидкость, а йод – кристаллическое вещество с металлическим блеском.

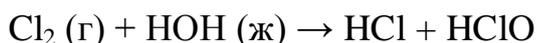
В химических реакциях неметаллы, кроме фтора, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства и характеризуются как положительными, так и отрицательными степенями окисления. Фтор всегда является окислителем и в соединениях проявляет только отрицательную степень окисления.

Характер изменения восстановительной и окислительной активности простых веществ в группах и периодах определяется изменением электроотрицательности элементов (табл. 3). В группах сверху вниз с увеличением заряда ядра окислительные свойства ослабевают, а восстановительные нарастают. В периодах слева направо ослабевают восстановительные и усиливаются окислительные свойства.

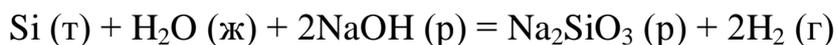
Взаимодействуя с металлами, типичные неметаллы образуют соединения с ионной связью: NaCl, KBr и др. Неметаллы взаимодействуют друг с другом, образуя соединения как полярные – HCl, H₂O, NH₃, так и неполярные – CO₂, CH₄, C₆H₆. С водородом неметаллы образуют летучие соединения – фтороводород HF, сероводород H₂S, аммиак NH₃, метан CH₄. С кислородом неметаллы образуют кислотные оксиды: SO₃, P₂O₅, CO₂, SiO₂ и др.

Большинство неметаллов не растворяется в воде и не взаимодействует с ней. Но простые вещества наиболее электроотрицательных элементов (Cl₂,

Br₂, I₂) при растворении вступают с водой в реакции диспропорционирования:



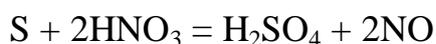
Растворение неметаллов в растворах щелочей происходит либо вследствие окисления водой с выделением водорода (ОН⁻-группы выполняют роль комплексообразователя):



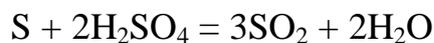
либо за счет самоокисления – самовосстановления:



С разбавленными кислотами неметаллы не взаимодействуют, но способны реагировать с кислотами-окислителями. Так, концентрированные азотная и серная кислоты взаимодействуют с фосфором, углеродом, серой, бором и др. Азотная кислота окисляет неметаллы до соответствующих кислот, восстанавливаясь до NO или NO₂:



Подобно азотной кислоте действует на простые вещества и концентрированная серная кислота, которая сама при этом восстанавливается чаще всего до SO₂:



Контрольные вопросы:

1. Каково положение неметаллов в периодической системе элементов?
2. Каковы особенности электронного строения неметаллов?
3. Что такое аллотропные модификации? От чего зависит способность к их образованию?
4. Охарактеризуйте физические и химические свойства неметаллов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13

Свойства неметаллов

Цель работы: изучить некоторые общие особенности реакционной способности неметаллов.

Оборудование: штативы с пробирками, спиртовки, спички, держалки, ложечки для сжигания веществ, колба на 100 мл, пробки с оттянутой трубкой, 3 стакана на 50 мл, стеклянная палочка, 2 стеклянные пластинки.

Реактивы: дистиллированная вода; растворы серной кислоты (1:5) и 20%; раствор иодида калия (1%); лакмус; цинк гранулированный; сера кристаллическая; йод кристаллический; кристаллические хлорид калия, бромид калия, иодид калия; серная кислота (конц.); соляная кислота (конц.); аммиак (конц.); измельченная сахароза; спирт этиловый; 0,1 н растворы KClO_3 , KBrO_3 , KIO_3 , KCl , KBr , KI , AgNO_3 , H_2SO_4 , CuSO_4 , Na_2SO_4 ; 2н раствор HNO_3 ; раствор крахмала (1%); 0,5 н растворы $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и KMnO_4 ; бромная вода.

Ход работы:

Опыт 1. Получение водорода действием металла на кислоту

В пробирку поместить 2 кусочка цинка и прилить на 1/3 по высоте раствор серной кислоты (1:5). Пробирку закрыть пробкой с оттянутой трубкой и надеть на трубку другую пробирку. Собрать водород в пробирку и, не переворачивая, поднести к горелке. Что наблюдаете? Написать уравнения реакций. Можно ли получить водород действием на цинк соляной кислотой; концентрированной серной кислотой?

Опыт 2. Свойства йода

а) В сухую пробирку поместить кристаллик йода. Пробирку закрепить в держалке и нагреть на пламени спиртовки. Отметить происходящие изменения. Объяснить изменения в пробирке. Охладить пробирку на воздухе. Что происходит?

б) В пробирку поместить несколько кристалликов йода и прибавить 5 мл воды. Взболтать. Какова растворимость йода в воде, почему? Добавить

несколько капель раствора иодида калия. Как изменяется цвет раствора и растворимость йода? Почему?

в) В пробирку поместить один кристаллик йода и прилить 1 мл этилового спирта. Что наблюдаете? Сравнить растворимость йода в воде и спирте, дать объяснения.

Опыт 3. Восстановительные свойства галогеноводородов

В три сухие пробирки поместить по 1 г измельченных хлорида калия, бромида калия, иодида калия. В каждую пробирку прилить по 2 мл конц. серной кислоты. (*Осторожно! Работу проводить в вытяжном шкафу!*) Какие изменения происходят в каждой пробирке? Дать объяснения. Написать уравнения реакций. Как изменяются восстановительные свойства в ряду галогеноводородов?

Опыт 4. Окислительные свойства кислородсодержащих соединений галогенов

В три пробирки внесите по 0,5 мл по 0,1 М растворов KClO_3 , KBrO_3 , KIO_3 . В каждую пробирку прибавьте по 1 капле крахмала и по 0,5 мл раствора KI . Затем в каждую пробирку прилейте по 0,5 мл 20 %-й серной кислоты и отметьте время появления йода. Опишите наблюдения. Напишите уравнения реакций. Объясните результаты.

Опыт 5. Качественная реакция на галогенид-ионы

Образование осадков AgCl , AgBr , AgI является реакцией, характерной для ионов галогенов. Налейте в 3 пробирки по 1 мл 0,1 н растворов KCl , KBr и KI , добавьте несколько капель раствора нитрата серебра. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций. К полученным осадкам добавьте по 2-3 капли 2 н раствора азотной кислоты. Наблюдается ли их растворение?

Опыт 6. Горение серы в кислороде

В ложечку для сжигания веществ поместить небольшое количество серы. Поджечь серу на пламени спиртовки. Аккуратно опустить ложечку с

горящей серой в колбу. (*Работу проводить в вытяжном шкафу*). После сгорания серы, налить в колбу 20-30 мл воды и добавить лакмус. О чем свидетельствует изменение окраски? Написать уравнения происходящих реакций. Сделать вывод о характере свойств соединений серы.

Опыт 7. Качественная реакция на сульфат-ион

В три пробирки налейте по 1 мл 0,1 н. растворов: в первую – серной кислоты, во вторую – сульфата натрия, в третью – сульфата меди(II). В каждую прилейте по 0,5 мл 0,1 М раствора хлорида бария. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Укажите ПР сульфата бария.

Опыт 8. Дегидратирующие свойства серной кислоты (демонстрационный)

В химический стакан на 50 мл поместить 5 г мелко измельченной сахарозы, добавить 0,5 мл воды и 2-3 мл конц. серной кислоты. Размешать содержимое стеклянной палочкой. Объяснить происходящие изменения. Написать уравнение реакции. Сделать вывод о свойствах концентрированной серной кислоты.

Опыт 9. Восстановительные свойства аммиака

В три пробирки внесите отдельно по 0,5 мл: а) бромной воды; б) перманганата калия; в) бихромата калия. В каждую из пробирок добавить по 3-5 капель 25 %-ного раствора аммиака. В каждом случае растворы слегка подогреть до изменения их окраски.

Напишите соответствующие уравнения реакций, учитывая, что в каждом случае аммиак окисляется до свободного азота, перманганат калия восстанавливается до оксида марганца(IV), а бихромат калия – до оксида хрома(III). Во всех случаях отметить изменение окраски растворов.

Опыт 10. Взаимодействие аммиака с хлороводородом (демонстрационный)

В два стакана на 50 мл налить по 2 мл конц. раствора соляной кислоты и конц. раствора аммиака. Закрыть стаканы стеклянными пластинами, чтобы стаканы заполнились газообразными аммиаком и хлороводородом. Убрать пластины и соединить отверстия двух стаканов. Что наблюдаете? Объяснить происходящее явление. Какие свойства проявляют аммиак и хлороводород в этой реакции. Написать уравнение реакции.

По окончании экспериментов сделайте общий вывод по изучаемой теме.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14

p – элементы VII группы

Цель работы: получить простые вещества – хлор, бром и йод, изучить их реакционную способность и свойства соединений галогенов на примере свойств галогенидов.

Оборудование: штативы с пробирками, спиртовки, спички, держалки, химические стаканы на 50 мл, стеклянные палочки, пипетки на 1-2 мл, микрошпатели.

Реактивы: дистиллированная вода; *растворы:* серной кислоты 2 н. и концтр.; соляной концтр., растворы иодида натрия и бромидка калия 3 М; лакмус; хлорное железо 0,1 М, тиоционата аммония 0,1 М, фторида натрия 0,1 М, хлорида натрия 0,1 М; бромная и йодная вода; спирт этиловый; *твердые вещества:* KCl, KBr, KI, K₂Cr₂O₇ и KMnO₄, MnO₂, FeSO₄ (соль Мора).

Ход работы:

Опыт 1. Получение галогенов окислением галогенидов

а) получение хлора: в две пробирки отдельно внесите по 2-3 кристаллика KMnO₄ и K₂Cr₂O₇. В обе пробирки добавьте по 2-3 капли концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³). Вторую слегка подогрейте. Наблюдайте выделение хлора.

Отметьте окраску хлора. Напишите уравнения протекающих реакций, учитывая, что бихромат калия переходит в хлорид хрома (III), а перманганат калия в хлорид марганца (II). Укажите окислитель и восстановитель.

б) получение брома и йода: в две пробирки внесите: в одну 2-3 кристаллика бромида калия или натрия и 1-2 микрошпателя диоксида марганца. В другую пробирку – такое же количество смеси иодида калия с диоксидом марганца. В каждую пробирку добавьте по 2-3 капли концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см³).

Отметьте выделение и цвет брома и йода в газообразном состоянии. Напишите уравнения протекающих реакций, учитывая, что диоксид марганца переходит в сульфат марганца (II).

*В связи с токсичностью галогенов в пробирки с остатками реагентов внести по 3-5 капель тиосульфата натрия и сразу же их вымыть.

Опыт 2. Растворимость брома и йода в органических растворителях

В две пробирки отдельно внесите по 2-3 капли бромной и йодной воды. Добавьте в каждую пробирку по 5-6 капель какого-либо органического растворителя, например, этилового спирта. Растворы перемешайте стеклянной палочкой. Отметьте окраску отстоявшихся слоев в пробирках (органический растворитель экстрагирует бром и йод из водного раствора). Какие галогены можно обнаружить этим опытом?

Опыт 3. Окислительные свойства галогенов

В две пробирки отдельно внесите по 3-5 капель бромной и йодной воды. Добавьте в каждую пробирку по 1-2 кристаллика сульфата железа (II) (соли Мора).

Что наблюдаете? Напишите уравнение протекающей реакции. В каком случае реакция окисления Fe^{2+} -иона не протекала? Написав величины стандартных электродных потенциалов систем Cl_2/Cl^- , Br_2/Br^- , I_2/I^- , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, укажите, в каком случае реакция окисления FeSO_4 невозможна. Есть ли подтверждение этому в опыте? Будет ли хлорная вода окислять FeSO_4 ?

Опыт 4. Восстановительные свойства галогенидов

В три пробирки внесите по 2-4 капли бихромата калия, подкисленного 2 н. серной кислотой (1-2 капли). Добавьте по 2-3 капли в первую пробирку раствора иодида калия, во вторую – столько же бромида калия и в третью – хлорида натрия. Растворы перемешайте чистой стеклянной палочкой. В каком случае восстановление бихромата калия не произошло?

Напишите уравнения протекающих реакций, учитывая, что бихромат калия, восстанавливаясь, переходит в сульфат хрома (III). Как изменялась при этом степень окисления соответствующих галогенов? Что при этом наблюдали?

Опыт 5. Получение и устойчивость галогенидных комплексов железа (III)

Смешайте в стаканчике по 5 капель 0,1 М растворов FeCl_3 и NH_4SCN . Полученный раствор разбавьте водой до прозрачности и разлейте в пять конических пробирок приблизительно на $1/3$ объема. Одну пробирку оставьте в качестве «свидетеля», во вторую добавьте равный объем 0,1 М раствора NaF , в третью – равный объем насыщенного раствора NaCl , в четвертую и пятую – равные объемы 3 М растворов NaBr и NaI соответственно. В пробирку «свидетель» добавьте такое же количество чистой воды.

Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций. Какой из галогенидных комплексов железа наиболее устойчив?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 15

p – элементы VI группы

Цель работы: изучить некоторые свойства соединений кислорода и серы.

Оборудование: штативы с пробирками, спиртовки, спички, держалки, химические стаканы на 50 мл, стеклянные палочки, пипетки на 1-2 мл, отводные трубки с пробкой для пробирок.

Реактивы: дистиллированная вода; *растворы*: серная кислота 2 н, 1 М и конц., соляная кислота конц.; *твердые вещества*: Na_2O_2 , MnO_2 , Ba_2O_2 , Na_2S , FeS , Na_2SO_3 , KMnO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; лед или снег; синяя лакмусовая бумага, универсальный индикатор.

Ход работы:

Опыт 1. Гидролиз пероксида натрия

В пробирку с водой всыпьте щепотку пероксида натрия. Установите, какой газ выделяется и что образуется в растворе. Объяснить наблюдаемое. Для ускорения процесса можете применить катализатор (MnO_2). Напишите уравнение реакции.

Опыт 2. Получение пероксида водорода из пероксида бария

В стакан налейте около 5 мл 2 н раствора серной кислоты и охладите ее льдом или снегом. Затем всыпьте туда 1 г пероксида бария. Смесь помешайте стеклянной палочкой в течение 4-5 мин. Отделите раствор от осадка и проверьте образование в нем пероксида водорода действием раствора иодида калия.

Опыт 3. Получение сероводорода и его горение (проведение в тяге!)

Пробирку, на 1/3 наполненную мелкими кусочками сернистого железа, закрепите в штативе. Добавьте в нее 5-6 капель соляной кислоты (плотность $1,19 \text{ г/см}^3$). Быстро закройте пробирку пробкой с отводной трубкой. Выделяющийся газ зажгите у конца отводной трубки. Над пламенем горящего газа подержите смоченную дистиллированной водой синюю лакмусовую бумажку. Объясните изменение ее цвета.

Напишите уравнения реакции: получения сероводорода, его полного сгорания, взаимодействия с водой газа, полученного при горении сероводорода. Какая из реакций относится к типу окислительно-восстановительных?

Опыт 4. Гидролиз сульфида натрия

Налейте примерно 1 мл дистиллированной воды в пробирку и растворите в ней кристаллик сульфида натрия. Определите с помощью универсального индикатора рН раствора.

Опишите наблюдаемое. Составьте уравнения реакции гидролиза.

Опыт 5. Окислительно-восстановительные свойства сульфитов

Налейте в пробирку 1-2 мл 0,1 М раствора перманганата калия и примерно 2 мл 1 М раствора серной кислоты. Добавьте в пробирку на кончике шпателя сульфит натрия. В другую пробирку налейте 2 мл насыщенного раствора сероводорода, добавьте к раствору несколько кристалликов сульфита натрия и по каплям прилейте 1 М раствор серной кислоты до видимых изменений.

Опишите наблюдения. Составьте уравнения реакций.

Опыт 6. Водоотнимающее действие серной кислоты

В две пробирки – одну с синими кристаллами медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, другую – с зелеными кристаллами $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – добавьте по несколько капель концентрированной серной кислоты.

Что наблюдаете? Опишите наблюдения. Объясните водоотнимающие свойства концентрированной серной кислоты.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 16

р – элементы V группы

Цель работы: изучить некоторые свойства соединений азота и фосфора.

Оборудование: штативы с пробирками, спиртовки, спички, держалки, химические стаканы на 50 мл, стеклянные палочки, пипетки на 1-2 мл.

Реактивы: дистиллированная вода; *растворы:* азотная кислота разбавл. и концентр., гидроксид натрия 2 н, серная кислота 2 н, хлорид аммония 0,5 н, перманганат калия, хлорид кальция, гидрофосфат натрия, бихромат калия 0,5 н, иодид калия 0,1 н, 25 % раствор аммиака; нейтральная и синяя лакмусовая бумага; *твердые вещества:* хлорид аммония и медная стружка.

Ход работы:

Опыт 1. Восстановительные свойства аммиака

В три пробирки внесите отдельно по 3-4 капли растворов: а) бромной воды; б) перманганата калия; в) бихромата калия. В каждую из пробирок добавьте по 3-5 капель 25 %-ного раствора аммиака. В каждом случае растворы слегка подогрейте до изменения их окраски.

Напишите соответствующие уравнения реакций, учитывая, что в каждом случае аммиак в основном окисляется до свободного азота, перманганат калия восстанавливается до оксида марганца (II), а бихромат калия до оксида хрома (III). Отметить изменение окраски растворов.

Опыт 2. Гидролиз солей аммония

В три пробирки налейте по 5-6 капель нейтрального раствора лакмуса. В каждую из пробирок отдельно добавьте по несколько кристалликов хлорида, нитрата и ацетата аммония. Каждый раствор перемешайте стеклянной палочкой.

Отметьте изменение окраски лакмуса в каждом случае. Напишите в молекулярном и ионном виде соответствующие уравнения реакций гидролиза.

Опыт 3. Качественная реакция на ион аммония (NH_4^+)

В пробирку внесите 2-3 капли раствора соли аммония и добавьте столько же 2 н раствора гидроксида натрия. Слегка нагрейте пробирку и над ее отверстием подержите влажную красную лакмусовую бумажку. По запаху и по изменению цвета лакмусовой бумажки убедитесь в выделении аммиака и образовании OH^- - иона.

Напишите в молекулярном и ионном виде соответствующие уравнения реакций.

Опыт 4. Восстановительные и окислительные свойства нитритов

В три пробирки внесите по 3-4 капли: в первую – иодида калия, во вторую – перманганата калия, в третью бихромата калия. Во все пробирки добавьте по 2-4 капли 2 н раствора серной кислоты и 4-5 капель раствора нитрита калия.

Отметьте изменение окраски растворов в каждом случае. Напишите уравнения протекающих реакций, учитывая, что в первой пробирке нитрит калия восстанавливается до NO, во второй – KMnO_4 переходит в MnSO_4 , в третьей $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – в $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. В какое соединение при этом переходит нитрит калия? Укажите в каком случае он является окислителем, в каком восстановителем? Почему нитриты могут проявлять те и другие свойства?

Опыт 5. Окислительные свойства азотной кислоты

Внесите в пробирку 3-4 капли концентрированной азотной кислоты и маленький кусочек медной стружки. В другую пробирку внесите разбавленной азотной кислоты и кусочек медной стружки, пробирку слегка подогрейте. Обе пробирки держите на белом фоне, отмечая различие течения реакций в обоих случаях.

Какой газ выделяется в первой пробирке, какой – во второй? Напишите уравнения соответствующих реакций. Чем объяснить пожелтение выделяющегося газа во второй пробирке в начале реакции?

Опыт 6. Получение гидрофосфата кальция

Внесите в пробирку по 4-5 капель растворов хлорида кальция и гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 .

Отметьте цвет выпавшего осадка. Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 17

р – элементы IV

Цель работы: изучить некоторые свойства углерода и кремния и их соединений.

Оборудование: штативы с пробирками, спиртовки, спички, держалки, химические стаканы на 50 мл, стеклянные палочки, пипетки на 1-2 мл, пробки для пробирок.

Реактивы: дистиллированная вода; *растворы:* нитраты – магния, кобальта и кадмия 0,5 н, карбонат натрия 0,5 н, гидрокарбонат натрия (калия) 0,5 н; силикат натрия (2 н и насыщенный); хлориды железа (III) и олова 0,5 н, соляная кислота 1 н и концтр., серная кислота концтр.; светло-розовый раствор фуксина, нейтральная лакмусовая бумага; *твердые вещества:* активированный уголь.

Ход работы:

Опыт 1. Адсорбционные свойства угля

В пробирку до $\frac{1}{2}$ ее объема налейте светло-розовый раствор фуксина. Внесите в раствор немного активированного угля. Плотно закройте пробирку пробкой и энергично встряхивайте ее 2-3 мин.

Дайте раствору отстояться и отметьте его обесцвечивание. Чем отличается активированный уголь от обычного угля?

Опыт 2. Восстановительные свойства угля

В пробирку поместите 2-3 капли концентрированной серной кислоты (плотность $1,84 \text{ г/см}^3$) и маленький кусочек активированного угля. Закрепите пробирку в держалке осторожно подогрейте на пламени спиртовки. Наблюдайте выделение пузырьков газа. По запаху определите один из выделяющихся газов.

Напишите уравнение реакции, учитывая, что углерод окисляется до диоксида углерода. Какое вещество восстановилось?

Опыт 3. Малорастворимые карбонаты некоторых металлов

В три пробирки налейте по 0,5 мл растворов солей магния, кобальта и кадмия и затем добавьте столько же раствора карбоната натрия в каждую пробирку.

Отметите выпадение осадков гидрокарбонатов указанных металлов и их цвет. Вследствие какой реакции произошло их образование? Напишите соответствующие уравнения в молекулярной и ионной форме.

Опыт 4. Гидролиз карбоната и гидрокарбоната натрия

В две пробирки внесите по 3-4 капли нейтрального раствора лакмуса. В одну из пробирок добавить 0,5 мл раствора карбоната натрия, в другую - такое же количество раствора гидрокарбоната натрия. Отметьте различие в окраске лакмуса.

Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения реакции гидролиза первой и второй соли. В каком случае гидролиз протекает слабее? Почему?

Опыт 5. Влияние иона CO_3^{2-} на гидролиз некоторых солей

В две пробирки налейте по 0,5 – 1 мл растворов хлорида железа (III) и хлорида олова (II), затем добавьте в эти растворы по 3-5 капель раствора карбоната натрия.

Отметьте выделение газа и образование осадков гидроксида железа и олова. Напишите уравнения реакций гидролиза указанных солей при добавлении к ним карбоната натрия. Почему в присутствии иона CO_3^{2-} гидролиз практически протекает до конца?

Опыт 6. Получение геля и золя кремниевой кислоты

В две пробирки внесите по 0,5-1 мл: в одну – силиката натрия, в другую – концентрированной соляной кислоты. Добавьте в первую пробирку 0,5 мл 1 н раствора соляной кислоты и во вторую – 1-2 капли насыщенного раствора силиката натрия. Закройте пробирки и встряхните их. Наблюдайте образование геля кремниевой кислоты в первой пробирке и золя – во второй.

Полученный золь кремниевой кислоты нагрейте над маленьким пламенем спиртовки до перехода в гель. Как называется процесс перехода золя в гель? Какое значение имеет нагревание?

Опишите проделанную работу. Составьте уравнение реакции получения метакремниевой кислоты H_2SiO_3 .

Опыт 7. Гидролиз силикатов

Налейте в пробирку 1-1,5 мл раствора силиката натрия и добавьте 1-2 капли лакмуса. Что наблюдаете? Поясните и напишите уравнение гидролиза силиката натрия в молекулярной и ионной форме.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 18

p – элементы III группы

Цель работы: изучить некоторые свойства бора и алюминия и их соединений.

Оборудование: штативы с пробирками, спиртовки, спички, держалки, химические стаканы на 50 мл, стеклянные палочки, пипетки на 1-2 мл, нихромовая проволока .

Реактивы: дистиллированная вода; *растворы:* хлорида кобальта (II) и х (III), сульфата марганца (II), сульфата меди (II), хлорида никеля (II), нитрата серебра – 0,1 М; хлорида алюминия, сульфата меди (II) и хлорида меди (II) – 1 М; тетрабората натрия 1 М; раствор аммиака 1:1; соляная кислота 2 М, гидроксид натрия 2 М; лакмус; *твердые вещества:* бура, алюминий.

Ход работы:

Опыт 1. Окрашивание пламени борной кислотой

Накалите в пламени спиртовки нихромовую проволочку. Убедитесь, что она не окрашивает пламя. Опустите нагретую проволочку в порошок борной кислоты и внесите в пламя спиртовки.

В какой цвет окрашивает пламя борная кислота?

Опыт 2. Получение перлов буры

Образование перлов – это образование окрашенных двойных солей метаборной кислоты с различными металлами в пламени горелки.

Нихромовую проволочку накалите в пламени спиртовки докрасна. Прикоснитесь к порошку буры и прокалите приставшие к проволочке кристаллики в пламени спиртовки до тех пор, пока масса не перестанет вспучиваться. Полученный продукт смочите 0,1 М раствором соли кобальта. Снова прокалите нихромовую проволочку в пламени спиртовки.

Также получите перлы с другими металлами. Полученные наблюдения опишите и оформите в таблице. Напишите уравнения реакций.

Металл, образующий перл	Цвет перла буры
Кобальт	
Хром	
Медь	
Марганец	
Никель	
Серебро	

Опыт 3. Гидролиз тетрабората натрия

В пробирку с 5-6 каплями нейтрального раствора лакмуса добавить 0,5-1 мл раствора тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Как изменилась окраска лакмуса?

Напишите уравнения реакции ступенчатого гидролиза тетрабората натрия, учитывая, что в результате первой ступени гидролиза образуется ортокислота и метаборат натрия NaBO_2 , а по второй ступени – борная ортокислота и едкий натр.

Опыт 4. Свойства алюминия

а) взаимодействие алюминия с кислотами. В 6 пробирок внесите по 1 грануле алюминия. Затем последовательно внесите: в первую пробирку примерно 1 мл 2 М соляной кислоты; во вторую – столько же концентрированной соляной кислоты; в третью – примерно 1 мл 2 М серной

кислоты, в четвертую столько концентрированной; в пятую и шестую – примерно по 1 мл соответственно 2 М и концентрированной азотной кислоты.

Оставьте пробирки на 10 мин. Пробирки, в которых реакция не пошла, нагрейте на водяной бане.

б) взаимодействие алюминия с солями меди. В две пробирки поместить по 1 грануле алюминия. В первую пробирку налить 1 мл 1 М сульфата меди (II), во вторую – 1 мл 1 М хлорида меди (II).

Опишите наблюдения. Составьте уравнения реакций. Почему реакции алюминия с разбавленными кислотами идут не сразу? Происходит ли пассивация алюминия концентрированными кислотами? Если нет, то почему? Почему выделение меди на поверхности алюминия идет быстрее в растворе хлорида меди (II)?

Опыт 5. Свойства гидроксида алюминия

Налейте в пробирку 1 мл 1 М хлорида алюминия добавить в нее раствор NH_3 (1:1) до выпадения осадка. Разделите осадок на две части и испытайте его на растворимость с 2 М соляной кислоте и 2 М гидроксиде натрия.

Опишите наблюдения. Составьте уравнения реакций. Какие кислотно-основные свойства проявляет гидроксид алюминия?

РАЗДЕЛ XIII.

ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Подавляющее большинство химических элементов в свободном состоянии представляют собой металлы. Если в периодической системе элементов провести диагональ от бора к астату, то в правой верхней части будут находиться неметаллы (кроме элементов побочных подгрупп), а в левой нижней – металлы. Элементы, расположенные вблизи диагонали (Al, Ti, Ga, Sb и др.), обладают двойственными свойствами. В этом случае нельзя проводить резкую черту между металлами и неметаллами. Некоторые

элементы (Tl, As, Sb, Ge) ведут себя как металлы в одних условиях и как неметаллы – в других.

Все металлы в обычных условиях являются твердыми веществами, кроме ртути, и обладают характерными свойствами: металлический блеск, электропроводность, теплопроводность, пластичность. Свойства металлов обусловлены металлическим типом химической связи.

Металлический блеск обусловлен способностью металлов отражать световые лучи. В наибольшей степени эта способность проявляется у серебра и индия, что нашло применение в изготовлении зеркал, прожекторов и др. Металлы имеют блеск только в компактной массе, лишь магний и алюминий сохраняют блеск в порошкообразном состоянии. Металлы, отражающие все световые лучи примерно в одинаковой степени, имеют серебристо-белый цвет. Лишь два металла выделяются из всех характерной окраской: медь – желто-красного цвета и золото – желтого цвета. Эти металлы относительно сильно поглощают лучи с короткой длиной волны.

Металлы – проводники тепла и электрического тока. Лучшими проводниками являются серебро, медь и алюминий. Металлы с высокой электропроводностью характеризуются и высокой теплопроводностью.

Основное механическое свойство металлов – пластичность. Они способны под давлением изменять свою форму, не разрушаясь. Это свойство позволяет прокатывать металлы в листы и вытягивать их в проволоку. Первое место по пластичности занимает золото.

Основные физические свойства металлов: твердость, температура плавления, плотность.

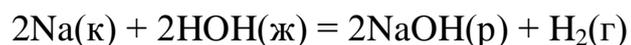
По степени твердости металлы значительно отличаются друг от друга. Калий, натрий – мягкие металлы, их можно резать ножом. Самый твердый металл – хром, по степени твердости приближается к алмазу.

Температура плавления металлов изменяется в широких пределах. Самый легкоплавкий металл – ртуть ($t_{пл.} = -38,87\text{ }^{\circ}\text{C}$), самый тугоплавкий металл – вольфрам ($t_{пл.} = 3370\text{ }^{\circ}\text{C}$).

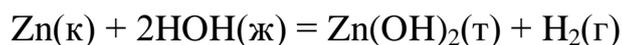
Самое тяжелое вещество на Земле относится к металлам. Это осмий с плотностью 22480 кг/м^3 . Самый легкий из металлов – литий, его плотность 590 кг/м^3 . Условно металлы делятся на тяжелые и легкие. Границей между ними принимается плотность 6000 кг/м^3 .

Атомы металлов могут отдавать электроны внешнего электронного слоя, образуя положительно заряженные ионы. В отличие от неметаллов, атомы металлов не присоединяют электроны и не образуют отрицательно заряженных ионов. Т.е. металлы являются электроположительными и восстановителями. Мерой активности металлов является величина их электродного потенциала. Чем более отрицательна величина стандартного электродного потенциала, тем выше восстановительная активность металла. Металлы способны взаимодействовать с простыми веществами неметаллами (водородом, галогенами, углеродом, азотом, серой, кислородом и др.) с образованием соответствующих бинарных соединений, например, гидридов, галогенидов, карбидов, нитридов, сульфидов, оксидов и др. Возможность протекания подобных реакций определяется изменением величины энергии Гиббса (ΔG).

Возможность взаимодействия с водой, сопровождающегося выделением водорода, также определяется уменьшением энергии Гиббса, а также величиной электродных потенциалов и растворимостью образующихся гидроксидов. Электродный потенциал системы $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$ для воды при $\text{pH} = 7$ составляет $\varphi^0 = -0,414 \text{ В}$. Следовательно, выделение водорода из воды имеет место при взаимодействии с ней металлов, электродный потенциал которых имеет более отрицательное значение, чем $-0,414 \text{ В}$. Например,

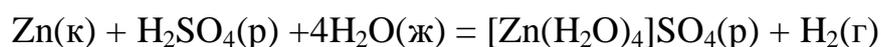


Такое взаимодействие характерно для щелочных и щелочноземельных металлов. Реакция идет с заметной скоростью, если образующийся гидроксид растворим в воде. Образование же нерастворимого или малорастворимого гидроксида на поверхности металла тормозит дальнейшее протекание реакции, например:

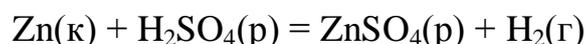


Поэтому металлы, образующие малорастворимые гидроксиды (Mg, Al, Zn, Fe), могут взаимодействовать с водой только при нагревании. На способность металлов вступать в реакцию с водой влияет также состояние их поверхности. Наличие защитной оксидной пленки (ZnO, Al₂O₃, BeO) повышает устойчивость металлов к воде.

Многие металлы вступают в окислительно-восстановительные реакции с кислотами. В кислой среде с увеличением концентрации ионов H⁺, уменьшается отрицательное значение электродного потенциала системы $H^+ + e^- = 1/2H_2$. Поэтому окисление металлов за счет выделения водорода в растворах кислот происходит активнее, чем в воде, и количество металлов, взаимодействующих с кислотами, возрастает. Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, способны вытеснять водород из растворов кислот. Избыток ионов H⁺ препятствует образованию гидроксидов и способствует переходу металлов в катионные аквакомплексы:



или



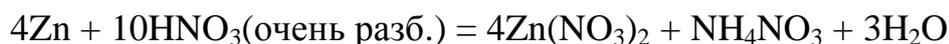
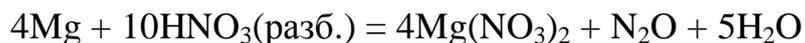
В ряде случаев при взаимодействии металлов с кислотами образуются нерастворимые или малорастворимые продукты, которые препятствуют протеканию реакции. Например, свинец не растворяется в разбавленных кислотах – серной, соляной, так как на поверхности свинца образуются нерастворимые в воде осадки PbSO₄, PbCl₂, предохраняющие его от дальнейшего окисления. Торможение или полное прекращение химического процесса за счет продуктов взаимодействия называется пассивированием.

При взаимодействии металлов с кислородсодержащими кислотами – окислителями окисление металла происходит не за счет катионов водорода кислоты, а за счет анионов кислотных остатков. С такими окислителями взаимодействуют металлы, стоящие в ряду напряжений, как до водорода, так и после водорода. Сильным окислительным действием обладает азотная кислота, содержащая азот в высшей степени окисления. В зависимости от концентрации кислоты и активности металла состав продуктов реакции

может быть различным. При взаимодействии малоактивного металла с *разбавленной* азотной кислотой обычно выделяется NO, а с концентрированной – NO₂:



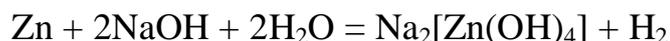
Активные металлы могут восстанавливать азотную кислоту до N₂O, N₂ или NH₄NO₃, например:



В *концентрированной* серной кислоте металлы окисляются ионами SO₄²⁻. В зависимости от активности металла продукты восстановления могут быть различны:



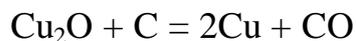
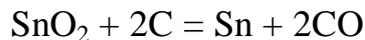
Растворы щелочей за счет присутствия ионов OH⁻ способствуют образованию анионных комплексов. Поэтому реакции протекают тем легче, чем устойчивее образующиеся комплексные анионы. Так, гидроксокомплексы наиболее устойчивы у цинка, алюминия и бериллия, поэтому эти металлы довольно легко растворяются в щелочах:



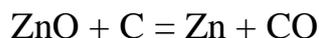
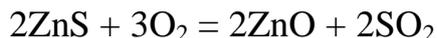
В то же время железо, кобальт, марганец вследствие неустойчивости гидроксокомплексов взаимодействуют с растворами щелочей лишь в мелкораздробленном состоянии и при длительном нагревании.

подавляющее большинство металлов получают путем химической обработки их соединений, входящих в состав руд. В зависимости от окислителя, с которым металл связан в соединении, руды бывают оксидные, карбонатные, силикатные, сульфидные, фосфатные, галидные, сульфидные. Выделение металлов из природных руд производится различными методами:

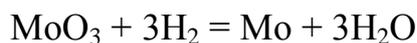
1. Пирометаллургический метод – восстановление металлов из руд при повышенной температуре с помощью угля, монооксида углерода, алюминия или водорода.



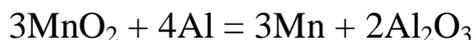
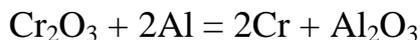
Сульфидные руды подвергают обжигу, а затем восстанавливают с помощью угля:



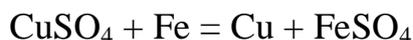
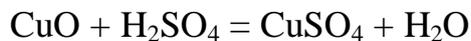
Однако углем восстанавливаются только те металлы, которые не образуют прочных карбидов. Для восстановления металлов, образующих с углеродом прочные соединения, применяют водород:



Такие металлы можно выделить методом металлотермии, т.е. восстановлением из оксидов более активным металлом, обладающим большим сродством к кислороду:



2. Гидрометаллургический метод – извлечение соединений металлов из руд с помощью химических реагентов (H_2SO_4 , KCN и др.) в виде растворимых соединений, с последующим электролизом или обработкой растворов для извлечения металлов:



Этим методом получают Ag, Zn, Cd, Mo, U.

3. Электротермический метод – восстановление активных легких металлов (K, Na, Ca, Mg, Al) из расплавленных оксидов, хлоридов, гидроксидов электролизом.

Таким образом, в основе всех методов получения металлов лежат окислительно-восстановительные реакции.

Контрольные вопросы:

1. Каково положение металлов в периодической системе химических элементов?
2. Каковы особенности электронного строения металлов и металлической химической связи?
3. Дайте характеристику металлическим свойствам.
4. Охарактеризуйте основные физические свойства металлов.
5. Назовите основные методы выделения металлов из руд.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 19

Химические свойства металлов

Цель работы: изучить общие свойства металлов.

Оборудование: штатив с пробирками, химические стаканы на 100 мл, держалки, спиртовки, спички, фильтровальная бумага, пинцет.

Реактивы: металлические натрий и кальций, гранулированные цинк и свинец, медные стружки, алюминиевые пластинки, железные гвозди, фенолфталеин, дистиллированная вода, растворы: NaOH 2 н, HCl 2 н, HCl концентрированная, H₂SO₄ 2 н, H₂SO₄ концентрированная, HNO₃ 2 н, HNO₃ концентрированная, CuSO₄ 0,5 н, FeSO₄ 0,5 н, ZnCl₂ 0,5 н, Pb(NO₃)₂ 0,5 н.

Ход работы:

Опыт 1. Взаимодействие металлов с водой

В химический стакан налейте 50 мл воды. Опустите кусочек натрия, предварительно обсушив его фильтровальной бумагой (*Осторожно! Натрий брать только пинцетом!*). Что происходит? Почему кусочек металла превратился в каплю? После окончания реакции прилейте в стакан 2-3 капли фенолфталеина. Что наблюдаете? Чем обусловлено появление окраски?

Повторите опыт с кальцием. Обратите внимание на скорость реакции. Сравните химическую активность натрия и кальция на основании значений стандартных электродных потенциалов и положения в периодической системе химических элементов.

Напишите уравнения реакций. Укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 2. Взаимодействие металлов с кислотами

В шесть пробирок поместить по кусочку гранулированного цинка и прибавить по 2-3 мл кислот: 2 н раствора HCl , 2 н раствора H_2SO_4 , 2 н раствора HNO_3 , конц. HCl , конц. H_2SO_4 , конц. HNO_3 . (Опыты проводить в вытяжном шкафу). Что наблюдаете? Какие условия необходимы для реакции концентрированной серной кислоты с цинком?

Напишите уравнения реакций, расставьте коэффициенты. Укажите окислитель и восстановитель. С какими из этих кислот будет взаимодействовать медь? Почему?

Опыт 3. Отношение металлов к растворам оснований

Налейте в пробирку 5 мл 2 н раствора гидроксида натрия. Нагрейте раствор до кипения и опустите в него алюминиевую пластинку. Что наблюдаете? Докажите опытным путем, что выделяющийся газ – водород. Составьте уравнение реакции. Укажите окислитель и восстановитель. Дайте название образующемуся гидроксокомплексу.

Опыт 4. Реакции металлов с солями

В четыре пробирки налейте по 3 мл 0,5 н растворов солей: CuSO_4 , FeSO_4 , ZnCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Опустите в первую пробирку железный гвоздь, во вторую – медные стружки, в третью – кусочек свинца, в четвертую – кусочек цинка. Через 2-3 минуты отметьте, в каких пробирках произошли изменения. Почему? Сравните значения стандартных электродных потенциалов металлов.

Напишите уравнения реакций. Укажите окислитель и восстановитель.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 20

Химические свойства d-металлов

Цель работы: изучить общие свойства d-металлов, в том числе, образование комплексов.

Оборудование: штатив с пробирками, химические стаканы на 100 мл, держалки, спиртовки, спички, карандаш по стеклу, стеклянные палочки.

Реактивы: металлические гранулированный цинк и железо (гвозди), медные стружки; дистиллированная вода, растворы: NaOH 2 н, HCl 2 н, HCl концентрированная, H₂SO₄ 2 н, H₂SO₄ концентрированная, HNO₃ 2 н, HNO₃ концентрированная, CuSO₄ 0,5 н, CoSO₄ 0,5 н, FeSO₄ 0,5 н, FeCl₃ 0,5 н., ZnCl₂ 0,5 н, MnSO₄ 0,5 н, Ni(NO₃)₂ 0,5 н, NH₄SCN (насыщ.), KI 0,1н, NH₄OH 2 н, гексацианоферрат (II) калия и гексацианоферрат (III) калия 0,5 н; спирт этиловый; бромная вода.

Ход работы:

Опыт 1. Отношение d-металлов к кислотам

а) взаимодействие с разбавленными кислотами. Взять 9 пробирок и пронумеруйте карандашом по стеклу и с 1 по 9 и внесите последовательно: в 1, 2 и 3 – по грануле цинка, железный гвоздик и медную стружку, таким же образом повторить процедуру для 4, 5 и 6, 7, 8 и 9 пробирки. Затем так же последовательно внесите: в 1, 4 и 7 пробирку примерно по 1 мл 2 М соляной кислоты; во 2, 5 и 8 – по 1 мл 2 М серной кислоты, в 3, 6 и 9 – примерно по 1 мл соответственно 2 М азотной кислоты.

Оставьте пробирки на 10 мин. Пробирки, в которых реакция не пошла, нагрейте на водяной бане. Занесите наблюдения в таблицу.

б) взаимодействие с концентрированными кислотами. Возьмите также как в опыте (а) 9 чистых пробирок и пронумеруйте их. Затем последовательно внесите концентрированные кислоты: в 1, 4 и 7 пробирку примерно по 1 мл соляной кислоты; во 2, 5 и 8 – по 1 мл серной кислоты, в 3, 6 и 9 – примерно по 1 мл соответственно азотной кислоты.

Оставьте пробирки на 10 мин. Пробирки, в которых реакция не пошла, нагрейте на водяной бане. Занесите наблюдения в таблицу.

металл	HCl		H ₂ SO ₄		HNO ₃	
	разб. 2 н	концентр.	разб. 2 н	концентр.	разб. 2 н	концентр.
Zn						
Fe						
Cu						

Со всеми ли кислотами реагирует медь? Почему? Напишите уравнения реакции молекулярные и электронные, определите окислитель и восстановитель.

Опыт 2. Взаимодействие d-металлов со щелочами

В пробирку поместите гранулу цинка и затем прилейте примерно 1,5 мл 2 н раствора гидроксида натрия.

Наблюдайте растворение цинка и образование цинката натрия. Составьте уравнений реакции в молекулярной и ионной форме.

Опыт 3. Получение и свойства гидроксидов d-металлов

а) получение и свойства гидроксида меди. К 1,5 мл раствора сульфата меди (II) прилейте 1 мл раствора гидроксида натрия. Образуется студенистый голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Полученный осадок взболтайте и разделите на две пробирки. Испытайте отношение его к разбавленным кислотам и к избытку насыщенного раствора гидроксида натрия.

Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

б) получение гидроксида цинка и испытание его на амфотерность. В пробирку налейте 1 мл раствора хлорида цинка и затем по каплям прилейте раствор гидроксида аммония (NH_4OH). Наблюдайте образование белого студенистого осадка гидроксида цинка ($\text{Zn}(\text{OH})_2$). Полученный осадок разделите на две пробирки и испытайте на амфотерность: прилейте в одну пробирку избыток раствора соляной кислоты, а в другую гидроксида натрия. Что наблюдаете?

Напишите уравнения реакции в молекулярной и ионной форме.

в) получение и свойства гидроксида кобальта (II). В пробирку налейте 1 мл раствора хлорида кобальта (II), затем добавить 1 мл раствора гидроксида натрия. Какого цвета осадок образуется? Раствор с осадком нагреть на пламени спиртовки до образования гидроксида кобальта (II) розового цвета. При стоянии гидроксид кобальта медленно окисляется

кислородом воздуха и переходит в коричнево-бурый осадок гидроксида кобальта (III).

Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

Опыт 4. Реакции окисления и восстановления некоторых d-металлов

а) соединения марганца как восстановители. В две пробирки налейте по 2-3 мл раствора сульфата марганца (MnSO_4). Прибавьте в каждую пробирку по 1 мл 2 н. раствора гидроксида натрия. Отметьте цвет осадка.

В одной пробирке жидкость с осадком хорошо взболтайте и оставьте стоять. К содержимому второй пробирки прибавьте 2 капли бромной воды. Почему в обоих случаях происходит изменение цвета осадка? Что образуется в результате реакции?

Напишите уравнения реакций.

б) влияние среды раствора на скорость окисления перманганатом калия. В две пробирки налейте до 1/3 раствора бромида калия. Во вторую пробирку добавьте такой же объем 0,1 н. раствора уксусной кислоты. Затем в обе пробирки одновременно прилейте по 1 мл разбавленного раствора перманганата калия. Что происходит? Одинакова ли скорость реакции в обеих пробирках?

Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

в) окисление двухвалентного железа. Поместить в пробирку 1-2 мл раствора железного купороса (FeSO_4) и прилить 0,5 мл разбавленной серной кислоты и несколько капель бромной воды. Что наблюдаете?

Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

г) восстановление трехвалентного железа. Поместите в пробирку 1-2 мл раствора хлорного железа (FeCl_3) и затем прилейте 0,5 мл йодистого калия. Что наблюдаете?

Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

Опыт 5. Получение комплексных соединений d-металлов

а) получение комплексного аммиаката меди (II). В пробирку налейте 1-2 мл сульфата меди (II) и затем добавьте по каплям 2 н раствора аммиака до полного растворения осадка основной соли $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, выпавшего при добавлении первых капель раствора аммиака.

Отметьте окраску исходного раствора сульфата меди и раствора получившегося медноаммиачного комплекса. Какие ионы обуславливают окраску раствора в первом и во втором случае?

Напишите уравнения в молекулярной и ионной форме.

б) получение комплексных соединений цинка. В пробирку налейте 1-2 мл хлорида цинка и затем добавьте по каплям 2 н раствора аммиака до появления белого осадка. Затем прилейте избыток водного аммиака до растворения осадка – образуется комплексное соединение – $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

Напишите уравнения в молекулярной и ионной форме.

в) получение комплексного роданида кобальта. Поместите в пробирку 2 капли насыщенного раствора сульфата кобальта (II) и добавьте 5-6 капель насыщенного раствора роданида аммония; учтите, что при этом образуется раствор комплексной соли $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. Комплексные ионы $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ – окрашены в синий цвет, а гидратированные ионы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ – в розовый. Отметить цвет полученного раствора. Разбавьте его водой до изменения окраски, добавьте 3-4 капли этилового спирта, размешайте раствор стеклянной палочкой и вновь наблюдайте изменение окраски. Затем в ту же пробирку прилейте дистиллированную воду, наблюдая изменение окраски.

Опишите наблюдаемые явления. Составьте уравнения реакции получения комплексного соединения кобальта и уравнения диссоциации комплексной соли кобальта. Какова роль спирта и воды в смещении равновесия диссоциации комплексного соединения?

Опыт 6. Качественные реакции на ионы d-металлов

а) качественная реакция на ион цинка Zn^{2+} . Поместите в пробирку 1-2 мл раствора хлорида цинка и затем добавьте несколько капель раствора гексацианоферрата (III) калия – $K_3[Fe(CN)_6]$. Наблюдайте образование коричневого осадка комплексной соли.

Составьте уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

б) качественные реакции на ионы железа – Fe^{2+} и Fe^{3+} . Поместите в пробирку 1-2 мл раствора сульфата железа (II) – $FeSO_4$ и затем прилейте 0,5-1 мл гексацианоферрата (III) калия – $K_3[Fe(CN)_6]$. Наблюдайте образование «турнбуллевой сини» - $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$.

Составьте уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

в) поместите в пробирку 1-2 мл раствора хлорного железа (III) – $FeCl_3$ и затем прилейте 0,5-1 мл гексацианоферрата (II) калия – $K_4[Fe(CN)_6]$. Наблюдайте образование «берлинской лазури» - $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

Составьте уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основная литература

1. Павлов, Н.Н. Общая и неорганическая химия [Электронный ресурс]: учебник / Н.Н. Павлов. – СПб.: Лань, 2011. – 496 с.
2. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия [Электронный ресурс]: учебник / Н.С. Ахметов. – СПб.: Лань, 2014. – 752 с.
3. Гельфман, М.И. Неорганическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. – СПб. : Лань, 2009. – 528 с.

Дополнительная литература

1. Ахметов, Н.С. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Н.С. Ахметов, М.К. Азизова, Л.И. Бадыгина. – Санкт-Петербург : Лань, 2014. – 368 с.
2. Егоров, В.В. Бионеорганическая химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие – Санкт-Петербург: Лань, 2017. – 412 с.
3. Общая химия. Теория и задачи [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Н.В. Коровин [и др.]. – Санкт-Петербург : Лань, 2014. – 496 с.
4. Апарнев, А.И. Общая химия. Сборник заданий с примерами решений [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Апарнев А.И., Афолина Л.И – Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2013. – 119 с.
5. Блинов, Л.Н. Сборник задач и упражнений по общей химии [Электронный ресурс] : учебное пособие / Л.Н. Блинов, И.Л. Перфилова, Т.В. Соколова. – СПб. : Лань, 2016. – 188 с.
6. Артеменко, А.И. Органическая химия для нехимических направлений подготовки [Электронный ресурс] : учеб. пособие –Санкт-Петербург : Лань, 2013. – 608 с.
7. Слесарев, В. И. Химия: Основы химии живого: учеб. / В. И. Слесарев. – 3-е изд., испр. – СПб.: Химиздат, 2005. – 784 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории

При выполнении лабораторных работ по общей и неорганической химии используются концентрированные кислоты, щелочи, щелочные металлы, токсичные органические вещества. При небрежном отношении к работе возможны несчастные случаи, попадание опасных веществ в глаза и на кожу, ожоги, возникновение пожаров. При работе в химической лаборатории необходимо строго соблюдать требования техники безопасности. Студенты несут ответственность за соблюдение правил поведения в химической лаборатории, техники безопасности при работе с химическими реактивами, посудой, оборудованием.

Все студенты обязаны выполнять **общие правила** поведения в химической лаборатории.

1. В химической лаборатории нельзя находиться в верхней одежде. Студенты должны работать в халатах, волосы должны быть убраны.

2. Во время работы в лаборатории соблюдать чистоту, тишину и порядок, не отвлекать и не мешать выполнять работу другим студентам.

3. Студенты могут находиться в лаборатории только с разрешения преподавателя или лаборанта. Не допускается присутствие в лабораториях посторонних лиц во время проведения работ.

4. Рабочее место должно содержаться в чистоте и порядке, его не следует загромождать бумагами, посудой и реактивами. Запрещается класть на рабочие столы одежду, вещи, сумки и любые посторонние предметы. Нельзя загромождать проходы между рабочими столами.

5. В лаборатории запрещается принимать пищу и напитки, курить.

6. Категорически запрещается пробовать химические реактивы на вкус. Запах соединений определяют, осторожно направляя его пары легким движением руки. Нельзя подносить сосуд к носу и делать глубокий вдох.

7. Нельзя заглядывать в склянки и бутылки сверху, все наблюдения необходимо вести через боковую стенку сосуда.

8. Необходимо следить, чтобы химические реактивы не попали на одежду, кожу. Во время работы нельзя подносить руки к лицу, глазам, волосам.

9. Перед проведением каждой операции необходимо убедиться в исправности посуды и оборудования, правильном выборе химических реактивов.

10. Лабораторные работы выполняются по два человека. Запрещается выполнять химический эксперимент одному.

Перед началом работы, работающие в химических лабораториях, должны изучить методику выполнения лабораторной работы, инструкции к приборам, последовательность выполнения операций. Прослушать текущий инструктаж преподавателя по проведению лабораторной работы.

Во время работы студенты должны соблюдать общие правила поведения и работы в химических лабораториях, выполнять требования техники безопасности при работе со щелочными металлами, кислотами и щелочами, нагревательными приборами, стеклянной посудой; меры противопожарной безопасности.

1. Использовать химические реактивы, указанные в лабораторной работе, обращая внимание на формулы веществ, их концентрации и последовательность использования. Запрещается пользоваться реактивами без этикеток или с сомнительными надписями на них.

2. Часть реактивов находится на рабочих столах студентов. Это неопасные вещества, не обладающие токсичным действием – растворы кислот, оснований, солей, твердые соли, простые вещества, индикаторы. Вещества, представляющие опасность находятся в вытяжном шкафу – концентрированные кислоты и щелочи, раствор брома в воде, щелочные металлы, горючие или токсичные вещества.

3. Реактивы, находящиеся в вытяжном шкафу нельзя переносить на рабочее место. Все работы с ними необходимо проводить только в вытяжном шкафу. Возле вытяжного шкафа не следует создавать толчею, мешать друг другу.

4. Реактивы сразу после использования закрывать теми же пробками, сразу ставить на место. Передавать реактивы можно только в закрытом состоянии. Запрещается ходить с реактивами по аудитории.

5. Перед помещением реактивов в пробирку необходимо убедиться в ее чистоте и целостности. Нельзя использовать загрязненную или треснутую посуду.

6. Необходимый объем растворов измеряется мерными пробирками, пипетками или другой мерной посудой. Лишнее количество реактивов нельзя выливать обратно в склянку. Нельзя засасывать реактивы в пипетку ртом, нужно пользоваться резиновой грушей или дозатором.

7. При работе с кислотами следует наливать кислоту в воду. Запрещается наливать воду в кислоту, так как может произойти выброс кислоты вследствие сильного разогревания смеси.

8. При работе со щелочными металлами необходимо соблюдать особую осторожность, не допуская их соприкосновения с водой. Вынимать металлический натрий и калий следует только сухим пинцетом. Щелочные металлы нельзя брать руками. Керосин с поверхности кусочков металла удаляют фильтровальной бумагой. В реакции используют кусочки не больше горошины. Нельзя наклоняться над стаканом во время реакции.

9. Категорически запрещается выбрасывать остатки щелочных металлов в канализацию, урну.

10. В качестве нагревательных приборов используют электрические плитки с закрытой спиралью; водяные бани; спиртовки.

11. Перед зажиганием спиртовки следует убедиться, что она исправна, фитиль вытасчен на нужную высоту, а горловина и держатель фитиля сухие. Если спиртом смочен держатель фитиля и горловина спиртовки, при зажигании может произойти взрыв паров внутри.

12. Спиртовку можно зажигать только спичками, запрещается зажигать одну спиртовку от другой. Гасить спиртовку можно только одним способом – накрывать пламя фитиля колпачком. Нельзя задувать пламя, так как при

этом может произойти небольшой взрыв смеси паров спирта с воздухом и горящий спирт выбросится в лицо.

13. Горящую спиртовку нельзя наклонять, перемещать, ходить с ней по аудитории во избежание разлива и загорания спирта.

14. Пробирки, используемые для нагревания должны быть чистыми, сухими и целыми. Пробирка не должна быть наполнена содержимым более чем на треть.

15. Пробирку закрепляют в держалке в верхней части пробирки. Пробирку с содержимым предварительно прогревают во избежание ее растрескивания. Отверстие пробирки при нагревании должно быть направлено в сторону от всех работающих.

По окончании работы необходимо:

1. Проверить и привести в порядок рабочее место, приборы и аппараты, вымыть руки.

2. Грязную посуду складывают на специальные противни. Не следует оставлять грязную посуду на рабочем столе.

3. Содержимое пробирок после лабораторной работы сливают в специально отведенные емкости. Нельзя выливать химические реактивы в канализацию.

При возникновении очага возгорания необходимо немедленно сообщить об этом преподавателю.

При загорании твердых горючих веществ (мебель, пол, стены и т. д.) в качестве средств пожаротушения применяют песок, накидки из толстой ткани, огнетушители пенные и порошковые, воду.

При возгорании ЛВЖ и ГЖ (спирт, бензол, и др.) применяют песок, накидки, любые огнетушители.

Для тушения щелочных и щелочноземельных металлов используют сухой песок или порошковые огнетушители. Применять воду, пенные и углекислотные огнетушители нельзя.

Для тушения электроприборов, находящихся под напряжением, применяют накладки, песок, порошковые и углекислотные огнетушители. Нельзя тушить водой и пенными огнетушителями.

Действия при оказании первой помощи:

1. При ожогах химическими веществами, особенно кислотами и щелочами, пораженный участок кожи быстро промывают большим количеством воды, затем на обожженное место накладывают примочку: при ожогах кислотой – из 2 %-ного раствора пищевой соды, при ожогах щелочью – из слабого 1–2 %-ного раствора уксусной кислоты.

2. При попадании брызг кислоты в глаза их немедленно нужно промыть большим количеством воды и затем 3 %-ным раствором пищевой соды. После этого пострадавшего необходимо немедленно доставить в медпункт.

3. При порезах рук стеклом необходимо удалить из раны мелкие осколки, затем промыть раны 2 %-ным раствором перманганата калия или спиртом и, смазав йодной настойкой, забинтовать.

4. При воспламенении одежды необходимо загасить огонь на горящем (не бегать!), набросив на него одеяло, халат, пальто и т.д. Погасив огонь, приступить к оказанию первой помощи.

5. Ядовитые вещества могут попасть в организм через пищеварительный тракт, дыхательные пути, иногда через кожу и слизистые оболочки. При всех случаях отравления необходимо доставить пострадавшего в медпункт или вызвать скорую помощь.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Растворимость кислот, солей и оснований в воде

Катионы	Анионы										
	ОН ⁻	-	Cl ⁻	Br ⁻	Γ	S ²⁻	NO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
H ⁺	Р		Р	Р	Р	М	Р	-	Н	Р	Р
Na ⁺	Р		Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
K ⁺	Р		Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NH ₄ ⁺	Р		Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Mg ²⁺	Н	К	Р	Р	Р	М	Р	Н	РК	Р	РК
Ca ²⁺	М	К	Р	Р	Р	М	Р	Н	РК	М	РК
Sr ²⁺	М	К	Р	Р	Р	Р	Р	Н	РК	РК	РК
Ba ²⁺	Р	К	Р	Р	Р	Р	Р	Н	РК	HK	РК
Sn ²⁺	Н		Р	Р	М	РК	Р	Н	Н	Р	Н
Pb ²⁺	Н		М	М	М	РК	Р	Н	Н	Н	Н
Al ³⁺	Н		Р	Р	Р	Γ	Р	Γ	HK	Р	РК
Cr ³⁺	Н		Р	Р	Р	Γ	Р	Γ	Н	Р	РК
Mn ²⁺	Н		Р	Р	Р	Н	Р	Н	Н	Р	Н
Fe ²⁺	Н		Р	Р	Р	Н	Р	Н	Н	Р	Н
Fe ³⁺	Н		Р	Р	-	-	Р	Γ	Н	Р	РК
Co ²⁺	Н		Р	Р	Р	Н	Р	Н	Н	Р	Н
Ni ²⁺	Н		Р	Р	Р	РК	Р	Н	Н	Р	Н
Cu ²⁺	Н		Р	Р	-	Н	Р	Γ	Н	Р	Н
Zn ²⁺	Н		Р	Р	Р	РК	Р	Н	Н	Р	Н
Cd ²⁺	Н		Р	Р	Р	РК	Р	Н	Н	Р	Н
Hg ²⁺	Н		Р	М	HK	HK	Р	Н	Н	Р	Н
Hg ₂ ²⁺	Н		HK	HK	HK	РК	Р	Н	Н	М	Н
Ag ⁺	Н		HK	HK	HK	HK	Р	Н	Н	М	Н

Р	вещество хорошо растворимо в воде
М	малорастворимо
Н	практически нерастворимо в воде, но легко растворяется в слабых или разбавленных кислотах
РК	нерастворимо в воде и растворяется только в сильных неорганических кислотах
НК	нерастворимо ни в воде, ни в кислотах
Г	полностью гидролизуется при растворении и не существует в контакте с водой
–	вещество вообще не существует

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Относительные электроотрицательности элементов

Периоды	Группы							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
I	H 2,1							
II	Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
III	Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
IV	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe Co Ni 1,9 1,9 1,9
	Cu 1,7	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	
V	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,5	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru Rh Pd 2,2 2,2 2,2
	Ag 1,4	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	
VI	Cs 0,7	Ba 0,9	La-Lu 1,0-1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os Ir Pt 2,2 2,2 2,2
	Au 1,4	Hg 1,9	Tl 1,9	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	
VII	Fr 0,7	Ra 0,9						

ПРИЛОЖЕНИЕ 4
Термодинамические константы некоторых веществ

Вещество	ΔH°_{298} кДж/моль	ΔG°_{298} кДж/моль	ΔS°_{298} Дж/(моль·К)
Ag (к)	0	0	42,69
AgBr (к)	-99,16	-95,94	107,1
AgCl (к)	-126,8	-109,7	96,07
AgI (к)	-64,2	-66,3	114,2
AgF (к)	-202,9	-184,9	83,7
AgNO ₃ (к)	-120,7	-32,2	140,9
Ag ₂ O(к)	-30,56	-10,82	121,7
Ag ₂ CO ₃	-506,1	-437,1	167,4
Al (к)	0	0	28,31
Al ₂ O ₃ (к)	-1675,0	-1576,4	50,94
Al(OH) ₃ (к)	-1275,7	-1139,72	71,1
AlCl ₃ (к)	-697,4	-636,8	167,0
Al ₂ (SO ₄) ₃ (к)	-3434,0	-3091,9	239,2
As (к)	0	0	35,1
As ₂ O ₃ (к)	-656,8	-575,0	107,1
As ₂ O ₅ (к)	-918,0	-772,4	105,4
Au (к)	0	0	47,65
AuF (к)	-74,3	-58,6	96,4
AuF ₃ (к)	-348,53	-297,48	114,2
Au(OH) ₃ (к)	-418,4	-289,95	121,3
AuCl ₃ (к)	-118,4	-48,53	146,4
B (к)	0	0	5,87
B ₂ O ₃ (к)	-1264,0	-1184,0	53,85
B ₂ H ₆ (г)	31,4	82,8	232,9
Ba (к)	0	0	64,9
BaCO ₃ (к)	-1202,0	-1138,8	112,1
Be (к)	0	0	9,54
BeO (к)	-598,7	-581,6	14,10
BeCO ₃ (к)	-981,57	-944,75	199,4
Bi (к)	0	0	56,9
BiCl ₃ (г)	-270,7	-260,2	356,9
BiCl ₃ (к)	-379,1	-318,9	189,5
Br ₂ (г)	30,92	3,14	245,35
HBr (г)	-36,23	-53,22	198,48
C (алмаз)	1,897	2,866	2,38
C (графит)	0	0	5,74

Вещество	ΔH°_{298} кДж/моль	ΔG°_{298} кДж/моль	ΔS°_{298} Дж/(моль·К)
CO (г)	-110,5	-137,27	197,4
CO ₂ (г)	-393,51	-394,38	213,6
COCl ₂ (г)	-223,0	-210,5	289,2
CS ₂ (г)	115,3	65,1	237,8
CS ₂ (ж)	87,8	63,6	151,0
C ₂ H ₂ (г)	226,75	209,2	200,8
C ₂ H ₄ (г)	52,28	68,12	219,4
CH ₄ (г)	-74,85	-50,79	186,19
C ₂ H ₆ (г)	-84,67	-32,89	229,5
C ₆ H ₆ (ж)	49,04	124,50	173,2
CH ₃ OH (ж)	-238,7	-166,31	126,7
C ₂ H ₅ OH (ж)	-227,6	-174,77	160,7
CH ₃ COOH (ж)	-484,9	-392,46	159,8
Ca (к)	0	0	41,62
CaO (к)	-635,1	-604,2	39,7
CaF ₂ (к)	-1214,0	-1161,0	68,87
CaCl ₂ (к)	-785,8	-750,2	113,8
CaC ₂	-62,7	-67,8	70,3
Ca ₃ N ₂ (к)	-431,8	-368,6	104,6
Ca(OH) ₂ (к)	-986,2	-896,76	83,4
CaSO ₄ (к)	-1424,0	-1320,3	106,7
CaSiO ₃ (к)	-1579,0	-1495,4	87,45
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (к)	-4125,0	-3899,5	240,9
CaCO ₃ (к)	-1206,0	-1128,8	92,9
Cl ₂ (г)	0	0	223,0
HCl (г)	-92,30	-95,27	186,7
HCl (ж)	-167,5	-131,2	55,2
HClO (ж)	-116,4	80,0	129,7
Cr (к)	0	0	23,76
Cr ₂ O ₃ (к)	-1141,0	-046,84	81,1
Cr(CO) ₆ (к)	-1075,62	-982,0	359,4
Cs (к)	0	0	84,35
Cs ₂ O (к)	-317,6	-274,5	123,8
CsOH (к)	-406,5	-355,2	77,8
Cu (к)	0	0	33,3
Cu ₂ O (к)	-167,36	-146,36	93,93
CuO (к)	-165,3	-127,19	42,64

Вещество	ΔH°_{298} кДж/моль	ΔG°_{298} кДж/моль	ΔS°_{298} Дж/(моль·К)
Cu(OH) ₂ (к)	-443,9	-356,90	79,50
CuF ₂ (к)	-530,9	-485,3	84,5
CuCl ₂ (к)	-205,9	-166,1	113,0
CuBr (к)	-141,42	-126,78	142,34
CuI ₂ (к)	-21,34	-23,85	159,0
Cu ₂ S (к)	-82,01	-86,19	119,24
CuS (к)	-48,5	-48,95	66,5
CuSO ₄ (к)	-771,1	-661,91	133,3
CuCO ₃ (к)	-594,96	-517,98	87,9
Cu(NO ₃) ₂ (к)	-307,11	-114,22	193
Fe (к)	0	0	27,15
FeO (к)	-263,68	-244,35	58,79
FeCl ₂	-341,0	-302,08	119,66
Fe ₂ O ₃ (к)	-821,32	-740,99	89,96
Fe(OH) ₃ (к)	-824,25	-694,54	96,23
FeCl ₃ (к)	-405,0	-336,39	130,1
FeSO ₄ (к)	-922,57	-829,69	107,51
FeCO ₃ (к)	-744,75	-637,88	92,9
GeO (к)	-305,4	-276,1	50,2
GeO ₂ (к)	-539,74	-531,4	52,30
H ₂ (г)	0	0	130,6
H ₂ O (г)	-241,84	-228,8	188,74
H ₂ O (ж)	-285,84	-237,5	69,96
H ₂ O ₂ (ж)	-187,36	-117,57	105,86
Hg (к)	0	0	76,1
HgCl ₂ (к)	-230,12	-185,77	144,35
Hg ₂ Cl ₂ (к)	-264,85	-210,66	185,81
I ₂ (к)	0	0	116,73
I ₂ (г)	62,24	19,4	260,58
HI (г)	25,94	1,30	206,33
HIO (ж)	-158,9	-98,7	24,32
K (к)	0	0	64,35
K ₂ O(к)	-361,5	-193,3	87,0
KOH (к)	-425,93	-374,47	59,41
KNO ₃ (к)	-492,71	-393,13	123,93
KNO ₂ (к)	-370,28	-281,58	117,17
K ₂ SO ₄ (к)	-1433,44	-1316,37	175,73
KHSO ₄ (к)	-1158,1	-1043,49	187,89

Вещество	ΔH°_{298} кДж/моль	ΔG°_{298} кДж/моль	ΔS°_{298} Дж/(моль·К)
KH (к)	-56,9	-38,49	67,95
Li (к)	0	0	28,03
Li ₂ O (к)	-595,8	-560,2	37,9
NiOH (к)	-487,8	-443,1	42,81
Mg (к)	0	0	32,55
MgO (к)	-601,24	-569,6	26,94
Mg(OH) ₂ (к)	-924,66	-833,7	63,14
MgCO ₃	-1096,21	-1029,3	65,69
MnSO ₄	-1063,74	-955,96	112,13
N ₂ (г)	0	0	191,5
N ₂ O (г)	81,55	103,6	220,0
NO (г)	90,37	86,69	210,62
NO ₂ (г)	33,89	51,84	240,45
N ₂ O ₄ (г)	9,37	98,29	304,3
NH ₃ (г)	-46,19	16,64	192,5
HNO ₃ (ж)	-173,0	-79,91	156,16
NH ₄ Cl (к)	-315,39	-343,64	94,56
NH ₄ OH (ж)	-366,69	-263,8	179,9
Na (к)	0	0	51,42
Na ₂ O (к)	-430,6	-376,6	71,1
NaOH (к)	-426,6	-377,0	64,18
NaCl (к)	-410	-384,0	72,36
Na ₂ CO ₃ (к)	-1129,0	-1047,7	136,0
Na ₂ SO ₄ (к)	-1384,0	-1266,8	149,4
Na ₂ SiO ₃ (к)	-1518,0	-1426,7	113,8
O ₂ (г)	0	0	205,03
P (красный)	-18,41	-13,81	22,8
PCl ₃ (г)	-277,0	-286,27	311,7
PCl ₅ (г)	-369,45	-324,55	362,9
HPO ₃ (ж)	-982,4	-902,91	150,6
H ₃ PO ₄ (ж)	-1271,94	-1147,25	200,83
Pb (к)	0	0	64,9
PbO (к)	-217,86	-188,49	67,4
PbO ₂ (к)	-276,86	-218,99	76,44
PbCl ₂ (к)	-359,2	-313,97	136,4
PbSO ₄ (к)	-918,1	-811,24	147,28
PbS (к)	-94,28	-92,68	91,20
Rb (к)	0	0	76,2

Вещество	ΔH°_{298} кДж/моль	ΔG°_{298} кДж/моль	ΔS°_{298} Дж/(моль•К)
Rb ₂ O (к)	-330,12	-290,79	109,6
RbOH (к)	-413,80	-364,43	70,7
S (ромб.)	0	0	31,88
SO ₂ (г)	-296,9	-300,37	248,1
SO ₃ (г)	-395,2	-370,37	256,23
H ₂ S (г)	-20,15	-33,02	205,64
H ₂ S (ж)	-39,33	-27,36	122,2
H ₂ SO ₄ (ж)	-811,3	-724,0	156,9
H ₂ Se (г)	85,77	71,13	221,3
SiO ₂ (к)	-859,3	-803,75	42,09
SnO (к)	-286,0	-257,32	56,74
SnO ₂ (к)	-580,8	-519,65	52,34
SrO (к)	-590,4	-559,8	54,4
SrCO ₃ (к)	-1221,3	-1137,6	97,1
H ₂ Te (г)	154,39	138,48	234,3
Zn (к)	0	0	41,59
ZnO (к)	-349,0	-318,19	43,5
ZnS (к)	-201,0	-198,32	57,7
ZnSO ₄ (к)	-978,2	-871,75	124,6

ПРИЛОЖЕНИЕ 5
Плотность водных растворов кислот при 15°C

ρ, кг/м ³	Массовая доля, %			ρ, кг/м ³	Массовая доля, %		
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄		HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
1005	1,15	1,00	0,83	1195	38,16	31,62	26,68
1010	2,14	1,90	1,57	1200	39,11	32,36	27,32
1015	3,12	2,80	2,30	1205		33,09	27,95
1020	4,13	3,70	3,03	1210		33,82	28,58
1025	5,15	4,60	3,76	1215		34,55	28,84
1030	6,15	5,50	4,49	1220		35,28	29,21
1035	7,15	6,38	5,23	1225		36,03	30,48
1040	8,16	7,26	5,96	1230		36,78	31,11
1045	9,13	8,13	6,67	1235		37,53	31,70
1050	10,17	8,99	7,37	1240		38,29	32,28
1055	11,18	9,84	8,07	1245		39,05	32,86
1060	12,19	10,68	8,77	1250		39,82	33,43
1065	13,19	11,51	9,47	1255		40,58	34,00
1070	14,17	12,33	10,19	1260		41,34	34,57
1075	15,16	13,15	10,90	1265		42,10	35,14
1080	16,15	13,95	11,60	1270		42,87	35,71
1085	16,13	14,74	12,30	1275		43,64	36,29
1090	18,11	15,53	12,99	1280		44,41	36,87
1095	19,06	16,32	13,67	1285		45,18	37,45
1100	20,01	17,11	14,33	1290		45,95	38,03
1105	20,97	17,97	15,03	1295		46,72	38,61
1110	21,92	18,67	15,71	1300		47,49	39,19
1115	26,86	19,45	16,36	1305		48,26	39,77
1120	23,82	20,23	17,01	1310		49,07	40,35
1125	24,78	21,00	16,66	1315		49,89	40,93
1130	25,75	21,77	18,31	1320		50,71	41,50
1135	26,70	22,54	18,96	1325		51,53	42,08
1140	27,66	23,31	19,61	1330		53,37	42,66
1145	28,61	24,08	20,26	1335		53,22	43,20
1150	29,57	24,84	20,91	1340		54,07	43,07
1155	30,55	25,60	21,55	1345		54,93	44,28
1160	31,52	26,36	22,19	1350		55,79	44,82
1165	32,49	27,12	22,83	1355		56,66	45,35
1170	33,46	27,88	23,47	1360		57,57	45,88
1175	34,42	28,63	24,12	1365		58,48	46,41
1180	35,39	29,38	24,76	1370		59,39	46,94
1185	36,31	30,13	24,40	1375		60,30	47,47
1190	37,23	30,38	26,04	1380		61,27	48,00

ρ , кг/м ³	Массовая доля, %			ρ , кг/м ³	Массовая доля, %		
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄		HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
1385		62,24	48,53	1575			66,30
1390		63,23	49,06	1580			66,71
1395		64,25	49,59	1585			67,13
1400		65,30	50,11	1590			67,59
1405		66,40	50,63	1600			68,51
1410		67,50	51,15	1605			68,97
1415		68,63	51,66	1610			69,43
1420		69,80	52,15	1615			66,89
1425		70,98	52,63	1620			70,32
1430		72,17	53,11	1625			70,74
1435		73,39	53,59	1630			71,16
1440		74,68	54,07	1635			71,57
1445		75,98	54,55	1640			71,99
1450		77,28	55,03	1645			72,40
1455		78,60	55,50	1650			72,82
1460		79,98	55,97	1655			73,28
1465		81,42	51,43	1660			73,64
1470		82,90	56,90	1665			74,07
1475		84,45	57,37	1670			74,51
1480		86,05	57,83	1675			74,97
1485		87,70	58,28	1680			75,42
1490		86,60	58,74	1685			75,86
1495		91,60	59,22	1690			76,30
1500		94,09	59,70	1695			76,73
1505		96,39	60,18	1700			77,17
1510		98,10	60,65	1705			77,60
1515		99,08	61,12	1710			78,04
1520		99,67	61,59	1715			78,48
1525			62,66	1720			78,92
1530			62,53	1725			79,36
1535			63,00	1730			79,80
1540			63,43	1735			80,24
1545			63,85	1740			80,68
1550			64,26	1745			81,12
1555			64,67	1750			81,56
1560			65,08	1755			82,00
1565			65,49	1760			82,44
1570			65,90	1765			82,88

ρ , кг/м ³	Массовая доля, %			ρ , кг/м ³	Массовая доля, %		
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄		HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
1770			83,83	1835			93,43
1775			83,90	1840			95,60
1780			84,50	1840,5			96,95
1785			85,10	1841			97,00
1790			85,70	1841,5			97,70
1800			86,90	1841			98,20
1805			87,60	1840,5			98,70
1810			88,30	1840			99,20
1815			89,05	1839,5			99,45
1820			90,05	1839			99,70
1825			91,00	1830,5			99,95
1830			92,10				

ПРИЛОЖЕНИЕ 6
Плотность водных растворов щелочей при 15°C

ρ, кг/м ³	Массовая доля, %		ρ, кг/м ³	Массовая доля, %	
	КОН	NaOH		КОН	NaOH
1007	0,9	0,61	1263	28,0	23,67
1014	1,7	1,20	1274	28,9	24,81
1022	2,6	2,00	1285	29,8	25,80
1029	3,5	2,71	1297	30,7	26,83
1037	4,5	3,35	1308	31,8	27,80
1054	5,6	4,00	1320	32,7	28,83
1052	6,4	4,64	1332	33,7	29,93
1060	7,4	5,29	1345	34,9	31,22
1067	8,2	5,87	1357	35,9	32,47
1075	9,2	6,55	1370	36,9	33,69
1083	10,1	7,31	1383	37,8	34,96
1091	10,9	8,00	1397	38,9	36,25
1100	12,0	8,68	1410	39,9	37,47
1108	12,9	9,42	1424	40,9	38,80
1116	13,8	10,06	1438	42,1	39,99
1125	14,8	10,97	1453	43,4	41,41
1134	15,7	11,84	1468	44,6	42,83
1142	16,5	12,64	1483	45,8	44,88
1152	17,6	13,55	1498	47,1	46,15
1162	18,6	14,37	1514	48,3	47,60
1171	19,5	15,13	1530	49,4	49,02
1180	20,5	15,91	1546	50,6	
1190	21,4	16,77	1563	51,9	
1200	22,4	17,67	1580	53,2	
1231	25,1	20,59	1597	54,4	
1241	26,1	21,42	1615	55,9	
1252	27,0	22,64	1634	57,5	

ПРИЛОЖЕНИЕ 7
Степень диссоциации электролитов (при 18°C)

Название электролита	Формула	Степень диссоциации,	
		1 н	0,1 н
1. Кислоты			
Азотная	HNO_3	82	92
Соляная	HCl	78	92
Бромоводородная	HBr	—	92
Иодоводородная	HI	—	92
Фтороводородная	HF	7,0	8,5
Серная	H_2SO_4	51	58
Сероводородная	H_2S	—	0,07
Сернистая	H_2SO_3	—	34
Угольная	H_2CO_3	—	0,17
Фосфорная	H_3PO_4	—	27
Борная (орто)	H_3BO_3	—	0,01
Уксусная	CH_3COOH	0,4	1,3
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	—	31
2. Основания			
Гидроксид калия	KOH	77	91
Гидроксид натрия	NaOH	78	91
Гидроксид аммония	NH_4OH	0,4	1,3
Гидроксид бария	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	69	80
Гидроксид кальция	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	—	78
3. Соли			
Хлорид натрия	NaCl	67	84
Хлорид калия	KCl	75	86
Нитрат калия	KNO_3	64	83
Сульфат калия	K_2SO_4	53	71
Сульфат меди	CuSO_4	—	40
Ацетат натрия	CH_3COONa	53	79
Сульфат натрия	Na_2SO_4	45	69
Хлорид аммония	NH_4Cl	74	85
Ацетат калия	CH_3COOK	64	—
Нитрат серебра	AgNO_3	58	81
Гидрокарбонат натрия	NaHCO_3	52	—

Для сильных электролитов приведены их кажущиеся степени диссоциации. Значения для многоосновных кислот относятся к первой ступени диссоциации.

ПРИЛОЖЕНИЕ 8
Константы диссоциации слабых электролитов

Название электролита	Формула	K_D
Азотистая кислота	HNO_2	$K = 5,1 \cdot 10^{-4}$
Борная кислота (орто)	H_3BO_3	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$
Борная кислота (тетра)	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$K = 1,8 \cdot 10^{-4}$
Муравьиная кислота	HCOOH	$K = 1,8 \cdot 10^{-4}$
Сернистая кислота	H_2SO_3	$K_1 = 1,4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная кислота	H_2S	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 2,5 \cdot 10^{-13}$
Синильная кислота	HCN	$K = 5,0 \cdot 10^{-10}$
Угольная кислота	H_2CO_3	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$
Уксусная кислота	CH_3COOH	$K = 1,74 \cdot 10^{-5}$
Фосфорная кислота (орто)	H_3PO_4	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$
Щавелевая кислота	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	$K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид аммония	NH_4OH	$K = 1,76 \cdot 10^{-5}$
Вода	H_2O	$K = 1,86 \cdot 10^{-16}$

ПРИЛОЖЕНИЕ 9

Криоскопические и эбуллиоскопические константы растворителей

Растворитель	K	E	$t_{пл}^{\circ C}$	$t_{кип}^{\circ C}$
Анилин	5,87	3,22	-5,96	184,4
Ацетон	2,40	1,48	-94,6	56,0
Бензол	5,10	2,57	5,4	80,2
Вода	1,85	0,52	0	100,0
Камфора	40,0	6,09	174,0	204,0
Нитробензол	6,90	5,27	5,7	210,9
Фенол	7,30	3,60	41,0	182,1
Хлороформ	4,90	3,88	-63,2	61,2
Четыреххлористый углерод	2,98	5,30	-23,0	76,7

ПРИЛОЖЕНИЕ 10
Произведения растворимости труднорастворимых веществ
при комнатной температуре

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
AgSCN	$1,0 \cdot 10^{-12}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	Mg(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ CO ₃	$1,2 \cdot 10^{-12}$	MgS	$2,0 \cdot 10^{-15}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Mn(OH) ₂	$1,9 \cdot 10^{-13}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1,0 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	NiCO ₃	$1,3 \cdot 10^{-7}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$
Al(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-34}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Pb(OH) ₂	$7,9 \cdot 10^{-16}$
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	Sb ₂ S ₃	$1,0 \cdot 10^{-30}$
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	H ₂ SiO ₃	$1,0 \cdot 10^{-10}$
Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$	SnS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Cu(OH) ₂	$8,3 \cdot 10^{-20}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	SrC ₂ O ₄	$1,6 \cdot 10^{-7}$
FeCO ₃	$3,5 \cdot 10^{-11}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Fe(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-16}$	Zn(OH) ₂	$1,4 \cdot 10^{-17}$
Fe(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-38}$	ZnS	$8,0 \cdot 10^{-26}$

ПРИЛОЖЕНИЕ 11

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при 25°C

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение реакции	φ° , В
Li^+	Li (ТВ)	$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,02
K^+	K (ТВ)	$\text{K}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2,92
Ba^{2+}	Ba (ТВ)	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,90
Sr^{2+}	Sr (ТВ)	$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2,89
Ca^{2+}	Ca (ТВ)	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87
Na^+	Na (ТВ)	$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
Mg^{2+}	Mg (ТВ)	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,34
Al^{3+}	Al (ТВ)	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,67
Mn^{2+}	Mn (ТВ)	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,05
SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,90
NO_3^-	NO_2 (Г)	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,85
Zn^{2+}	Zn (ТВ)	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
Cr^{3+}	Cr (ТВ)	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,71
AsO_4^{3-}	AsO_2^-	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ (ТВ)	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
Fe^{2+}	Fe (ТВ)	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
Cd^{2+}	Cd (ТВ)	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
Co^{2+}	Co (ТВ)	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
Ni^{2+}	Ni (ТВ)	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25
NO_3^-	NO (Г)	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14
Sn^{2+}	Sn (ТВ)	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
Pb^{2+}	Pb (ТВ)	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13
CrO_4^{2-}	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,12
2H^+	H_2	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	$\pm 0,00$
NO_3^-	NO_2^-	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
S(ТВ)	H_2S	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	+0,14
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Co}(\text{OH})_3$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_3 + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,20
SO_4^{2-}	H_2SO_3	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,20
Cu^{2+}	Cu (ТВ)	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
Co^{3+}	Co (ТВ)	$\text{Co}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	+0,43
H_2SO_3	S (ТВ)	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
$\text{Ni}(\text{OH})_3$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_3 + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,49
ClO_4^-	Cl^-	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+0,51
I_2	2I^-	$\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,53
MnO_4^-	MnO_4^{2-}	$\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0,54

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение реакции	φ° , В
MnO_4^-	MnO_2 (ТВ)	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,57
MnO_4^{2-}	MnO_2 (ТВ)	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,58
BrO_3^-	Br^-	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightleftharpoons \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,60
O_2	H_2O_2	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
H_2SeO_3	Se	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightleftharpoons \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,74
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77
NO_3^-	NO_2 (г)	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,81
NO_3^-	NH_4^+	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
NO_3^-	NO (г)	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
HNO_2	NO (г)	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
Br_2 (ж)	2Br^-	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,08
IO_3^-	I^-	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,09
MnO_2 (ТВ)	Mn^{2+}	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,28
ClO_4^-	Cl^-	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,34
Cl_2 (г)	2Cl^-	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	2Cr^{3+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,36
ClO_3^-	Cl^-	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
PbO_2 (ТВ)	Pb^{2+}	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,46
HClO	Cl^-	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50
MnO_4^-	Mn^{2+}	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,52
H_2O_2	H_2O	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
Co^{3+}	Co^{2+}	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,84
F_2 (г)	2F^-	$\text{F}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,85

ПРИЛОЖЕНИЕ 12
Константы нестойкости комплексных ионов

Уравнение диссоциации комплексного иона	Константа нестойкости
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$6,8 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-18}$
$[\text{AlF}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$	$5,0 \cdot 10^{-18}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$7,7 \cdot 10^{-18}$
$[\text{CdI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{I}^-$	$7,9 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 4\text{CNS}^-$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 4\text{CN}^-$	$5,1 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$9,3 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{HgCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$6,0 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$3,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CNS}^-$	$1,3 \cdot 10^{-22}$
$[\text{HgI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$1,4 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$9,8 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Zn}(\text{CNS})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{CNS}^-$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$	$7,1 \cdot 10^{-16}$

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Периоды	Ряды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII									
I	1	H 1.00797 Водород								(H)	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>Символ элемента</p> <p>Na</p> <p>22.9898</p> <p>Название</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Порядковый номер</p> <p>11</p> <p>Относительная масса</p> </div> </div>				He 4.0026 Гелий	2		
II	2	Li 6.941 Литий	Be 9.0122 Бериллий	B 10.811 Бор	C 12.011 Углерод	N 14.0067 Азот	O 15.9994 Кислород	F 18.9984 Фтор									Ne 20.179 Неон	10
III	3	Na 22.9898 Натрий	Mg 24.305 Магний	Al 26.9815 Алюминий	Si 28.086 Кремний	P 30.9738 Фосфор	S 32.064 Сера	Cl 35.453 Хлор									Ar 39.948 Аргон	18
IV	4	K 39.0983 Калий	Ca 40.08 Кальций	Sc 44.956 Скандий	Ti 47.88 Титан	V 50.942 Ванадий	Cr 51.996 Хром	Mn 54.938 Марганец	Fe 55.847 Железо	Co 58.9332 Кобальт	Ni 58.69 Никель							
	5	Cu 63.546 Медь	Zn 65.38 Цинк	Ga 69.72 Галлий	Ge 72.59 Германий	As 74.9216 Мышьяк	Se 78.96 Селен	Br 79.904 Бром										Kr 83.80 Криптон
V	6	Rb 85.4678 Рубидий	Sr 87.62 Стронций	Y 88.9059 Иттрий	Zr 91.22 Цирконий	Nb 92.9064 Ниобий	Mo 95.94 Молибден	Tc [98] Технеций	Ru 101.07 Рутений	Rh 102.905 Родий	Pd 106.42 Палладий							
	7	Ag 107.868 Серебро	Cd 112.40 Кадмий	In 114.82 Индий	Sn 118.69 Олово	Sb 121.75 Сурьма	Te 127.60 Теллур	I 126.9044 Йод										Xe 131.30 Ксенон
VI	8	Cs 132.905 Цезий	Ba 137.34 Барий	La* 138.905 Лантан	Hf 178.49 Гафний	Ta 180.948 Тантал	W 183.85 Вольфрам	Re 186.207 Рений	Os 190.2 Осмий	Ir 192.22 Иридий	Pt 195.09 Платина							
	9	Au 196.967 Золото	Hg 200.59 Ртуть	Tl 204.383 Таллий	Pb 207.19 Свинец	Bi 208.980 Висмут	Po [209] Полоний	At [210] Астат										Rn [222] Радон
VII	10	Fr [223] Франций	Ra [226] Радий	Ac** [227] Актиний	Rf [261] Резерфордий	Db [262] Дубний	Sg [266] Сиборгий	Bh [264] Борий	Hs [269] Хассий	Mt [268] Мейтнерий								
8	9	Ce 140.12 Церий	Pr 140.907 Празеодим	Nd 144.24 Неодим	Pm [145] Прометий	Sm 150.35 Самарий	Eu 151.96 Европий	Gd 157.25 Гадолиний	Tb 158.924 Тербий	Dy 162.50 Диспрозий	Ho 164.930 Гольмий	Er 167.26 Эрбий	Tm 168.934 Тулий	Yb 173.04 Иттербий	Lu 174.967 Лютеций			
9	10	Th 232.038 Торий	Pa [231] Протактиний	U 238.03 Уран	Np 237,048 Нептуний	Pu [244] Плутоний	Am [243] Америций	Cm [247] Кюрий	Bk [247] Берклий	Cf [251] Калифорний	Es [252] Эйнштейний	Fm [257] Фермий	Md [260] Менделевий	No [259] Нобелий	Lr [262] Лоуренсий			

Валентина Ивановна Митрофанова,
Доцент кафедры химии и естествознания АмГУ, канд хим. наук
Светлана Анатольевна Лескова
Доцент кафедры химии и естествознания АмГУ, канд хим. наук

Химия. Лабораторный практикум. Учебное пособие.

Изд-во АмГУ. Подписано к печати . Формат 60x84/16. Усл. печ. л.
13,6. Тираж 50. Заказ