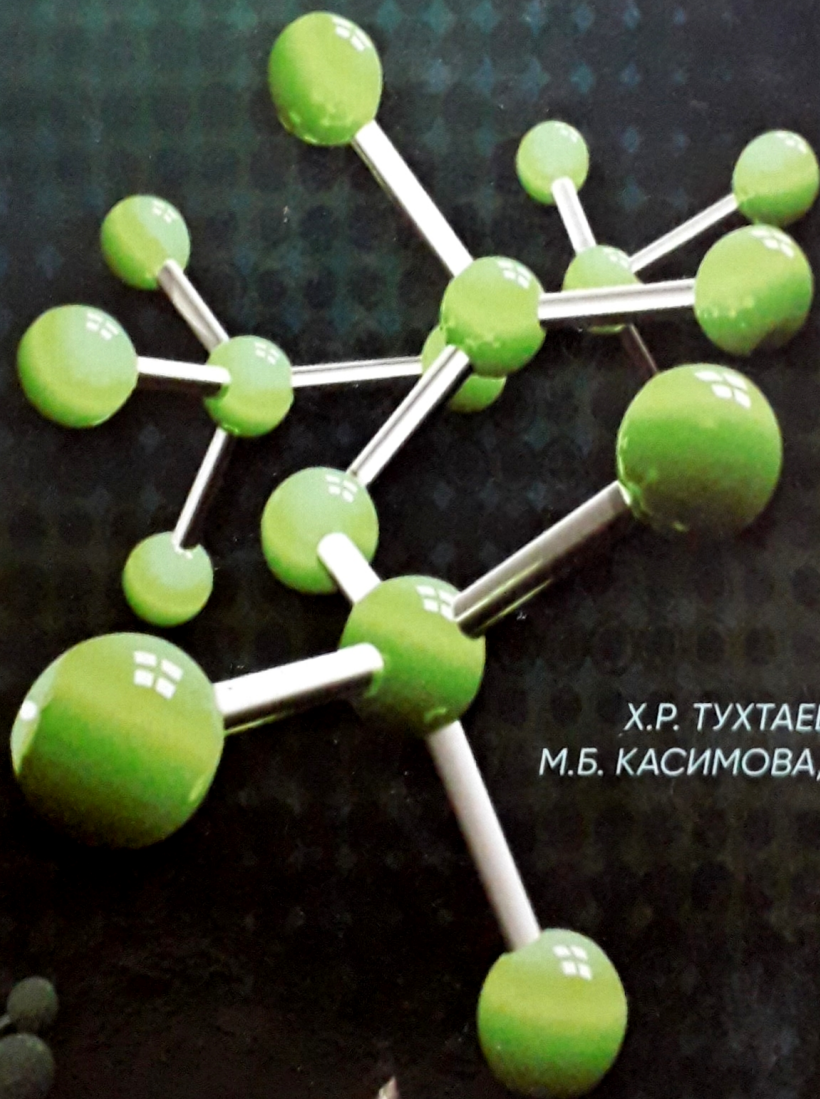


НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЧАСТЬ – ОБЩАЯ ХИМИЯ



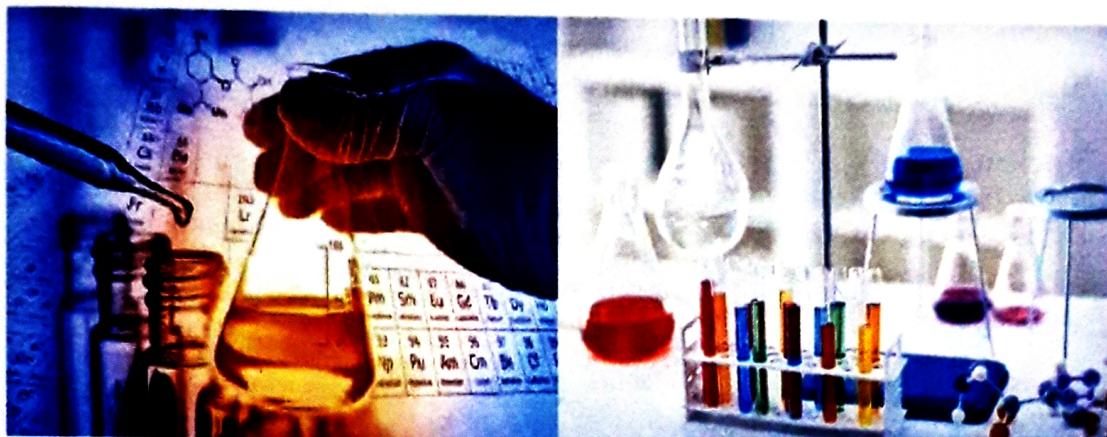
*Х.Р. ТУХТАЕВ, А.Т. ШАРИПОВ,
М.Б. КАСИМОВА, Ф.Р. ЖУМБАЕВ.*

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ, ФИЗИЧЕСКОЙ И
КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

546
5-99

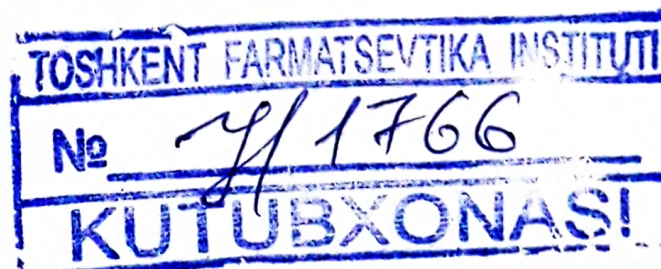


Учебное пособие
для студентов 1 курса фармацевтического
института по предмету:

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЧАСТЬ – ОБЩАЯ ХИМИЯ

Сфера знаний:	500000	Здравоохранение и социальное обеспечение
Сфера образования:	510000	Здравоохранения
Специальность	5510500	Фармация (по видам)
образования:	5510600	Промышленная фармация (по видам)

Ташкент
«EFFECT-D» – 2021



УДК 546(075.8)
КБК 24.1я73
Т 91

Авторы:

- Тухтаев Х.Р.** – ТашФармиИ, кафедра неорганической, физической и коллоидной химии, д.ф.н.;
- Шарипов А.Т.** – ТашФармиИ, кафедра неорганической, физической и коллоидной химии, д.ф.н.;
- Касимова М.Б.** – ТашФармиИ, кафедра неорганической, физической и коллоидной химии, ст. преп.;
- Жумабаев Ф.Р.** - ТашФармиИ, кафедра неорганической, физической и коллоидной химии, ассистент.

Рецензенты:

- Мухамедова Б.И.** – ТашФармиИ, кафедра аналитической химии, к.ф.н., доц.;
- Сидиков А.С.** – ТКТИ, кафедра общей и неорганической химии, д.х.н., проф.

ISBN 978-9943-7067-9-8

Т 91

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ЧАСТЬ – ОБЩАЯ ХИМИЯ. Учебное пособие для студентов 1 курса фармацевтического института; Тухтаев Х.Р. и др. / Ташкентский фармацевтический институт. – Т.: «EFFECT-D». 2021. – 386 б.

Выполнение лабораторных работ по неорганической химии потребует знать навыков использования необходимых оборудований и реактивов, особенно правил их безопасного применения. Для правильного и точного выполнения лабораторных заданий необходимо осваивать теоретический материал данного раздела. Согласно календарному плану лабораторные работы составляют основу самостоятельного задания студентов. Лабораторные работы подкрепляют прочитанных лекций и дают возможность усваивать материал самостоятельно.

Прежде всего студент должен прочитать данный материал из материалов учебника и текста лекций и переписать краткое содержание в рабочую тетрадь. Рабочая тетрадь отражает основную деятельность студента в химической лаборатории. В тетраде следует отражать свои наблюдения по выполненному опыту и выводы из занятия.

ISBN 978-9943-7067-9-8

© «EFFECT-D», 2021
© Тухтаев Х.Р. и др., 2021

СОДЕРЖАНИЕ

№	<i>Теоретические материалы</i>	
	Название темы	стр
I.	ГЛАВА 1. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	9
1.1.	1.1.1. Правила работы в химической лаборатории и техника безопасности в химической лаборатории	9
	1.1.2. Лабораторное оборудование и посуды	11
	1.1.3. Классификация неорганических соединений	24
	1.1.4. Простые вещества	25
	1.1.5. Сложные вещества	25
	1.1.6. Оксиды	26
	1.1.7. Основания	29
	1.1.8. Кислоты	31
	Лабораторная работа №1. Правила работы в химической лаборатории и техника безопасности в химической лаборатории. Лабораторное оборудование и посуды. Простые вещества и сложные вещества. Оксиды, основания и кислоты.	39
	<i>Вопросы и задание</i>	40
1.2.	Кислые, основные, двойные и комплексные соли. Их получение, строение и состояние в растворе.	44
	1.2.1. Средние соли	44
	1.2.2. Кислые соли	45
	1.2.3. Основные соли	47
	1.2.4. Двойные соли	48
	1.2.5. Смешанные соли	48
	1.2.6. Комплексные (соли) соединения	48
	Лабораторная работа №2. Соли.	50
	<i>Вопросы и задание</i>	51
1.3.	Строение атома	54
	1.3.1. Строение атома	54
	1.3.2. Ядерное строение атома	55
	1.3.3. Изотопы, изобары и изотоны	57
	1.3.4. Ядерные реакции	57
	1.3.5. Атомные спектры	59
	1.3.6. Квантовая теория света	60
	1.3.7. Теоретические основы квантовой механики	61
	1.3.8. Уравнение Шредингера	62
	1.3.9. Квантовые числа	62
	1.3.10. Основные законы химии	62
	1.3.11. Газовые законы	68

	1.3.12. Основные понятия	71
	1.3.13. Методы определения атомных масс	71
	1.3.14. Определения атомной массы	72
	1.3.15. Построение периодической системы	73
	1.3.16. Периодические свойства элементов и их соединений	75
	1.3.17. Закономерности в периодической таблице	77
	1.3.18. Электронное облако	79
	1.3.19. Строение электронных оболочек атомов	81
	Лабораторная работа № 3. Определение эквивалента металлов	90
	<i>Вопросы и задание</i>	93
1.4.	Химическая связь и строение молекул	106
	1.4.1. Природа химической связи и строение молекул	106
	1.4.2. Полярная ковалентная связь	106
	1.4.3. Правила октета	108
	1.4.4. Резонансные структуры	109
	1.4.5. Способы образования ковалентной связи	110
	1.4.6. Гипервалентность	114
	1.4.7. Гибридизация атомных электронных орбиталей	114
	1.4.8. Свойства ковалентной связи	117
	1.4.9. Метод молекулярных орбиталей	118
	1.4.10. Гетероядерные двухатомные молекулы	124
	1.4.11. Молекулярные орбитали многоатомных молекул	126
	1.4.12. Ионная связь	131
	1.4.13. Водородная связь	131
	1.4.14. Металлическая связь	132
	1.4.15. Межмолекулярное взаимодействие	133
	Лабораторная работа №4. Определение молекулярной массы газов	136
	<i>Вопросы и задание</i>	138
II.	ГЛАВА 2. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	144
2.1.	2.1.1. Энергетика химических реакций	144
	2.1.2. Термохимические расчеты	147
	2.1.3. Энтропия	150
	2.1.4. Изобарно-изотермический потенциал	154
	Лабораторная работа №5. Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты и сильного основания методом калориметрии	161
	<i>Вопросы и задание</i>	161

2.2.	Скорость химических реакций	167
	2.2.1. Скорость химической реакций	167
	2.2.2. Факторы влияющие на скорость реакции	167
	2.2.3. Порядок и молекулярность реакций	171
	2.2.4. Сложные реакции	173
	2.2.5. Катализ. Каталитические реакции	175
	Лабораторная работа №6. Определение скорости реакции взаимодействия тиосульфата натрия и серной кислоты	179
	<i>Вопросы и задание</i>	181
2.3.	Химическое равновесие	185
	2.3.1. Химическое равновесие	185
	2.3.2. Механизм химических реакций	187
	2.3.3. Условия проведения химических реакций	188
	Лабораторная работа №7. Изучение влияния различных факторов на химическое равновесие	190
	<i>Вопросы и задание</i>	191
III.	ГЛАВА 3. СТРОЕНИЕ ПРОСТЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ. СТРОЕНИЕ ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ	193
3.1.	3.1.1. Строение простых твердых тел	193
	3.1.2. Элементарная ячейка и описание кристаллической структуры	194
	3.1.3. Плотнейшие шаровые упаковки	195
	3.1.4. Пустоты в плотнейших упаковках	196
	3.1.5. Структуры металлов	198
	3.1.6. Политипия	199
	3.1.7. Структуры, не являющиеся плотнейшими упаковками	199
	3.1.8. Рентгеноструктурный анализ	202
	3.1.9. Полиморфизм металлов	203
	3.1.10. Сплавы	205
	3.1.11. Твердые растворы замещения	206
	3.1.12. Твердые растворы внедрения неметаллов	206
	3.1.13. Интерметаллиды	207
	3.1.14. Ионные соединения	207
	3.1.15. Основные структурные типы ионных соединений	208
	3.1.16. Ионные радиусы	215
	Лабораторная работа №8. Строение простых твердых тел. Строение ионных соединений и металлов	218
	<i>Вопросы и задание</i>	221

IV.	ГЛАВА 4. ХИМИЯ РАСТВОРОВ	222
4.1.	Растворы неэлектролитов	222
	4.1.1. Растворы	222
	4.1.2. Концентрация растворов	223
	4.1.3. Растворимость. Механизм растворения	224
	Лабораторная работа №9. Химия растворов. Приготовление растворов определенной концентрации (% , нормальной и молярной)	231
	<i>Вопросы и задание</i>	233
4.2.	Растворы электролитов.	239
	4.2.1. Теория электролитической диссоциации	239
	4.2.2. Сущность процесса электролитической диссоциации	240
	4.2.3. Произведение растворимости	243
	4.2.4. Реакции между ионами. Ионные уравнения	244
	4.2.5. Водородный показатель	244
	4.2.6. Понятие об индикаторах	245
	4.2.7. Выражение концентрации растворов через плотность	246
	4.2.8. Современная теория кислот и оснований	247
	4.2.9. Идеальные растворы. Свойства разбавленных растворов	250
	4.2.10. Сильные электролиты	254
	4.2.11. Активность и коэффициент активности. Ионная сила раствора	255
	Лабораторная работа №10. Физико-химические свойства растворов. Определение концентрации кислоты методом титрования.	257
	<i>Вопросы и задание</i>	261
4.3.	Гидролиз солей	270
	4.3.1. Типы гидролиза	270
	4.3.2. Константа гидролиза	273
	4.3.3. Степень гидролиза	274
	Лабораторная работа №11. Гидролиз солей и образование аквакатионов и гидроксоанионов в процессе гидролиза	277
	<i>Вопросы и задание</i>	278
V.	ГЛАВА 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ(ОВР). МЕТОДЫ УРАВНИВАНИЯ	284

5.1.	Окислительно-восстановительные реакции	284
	5.1.1. Окислительно-восстановительные реакции	284
	5.1.2. Типы окислительно-восстановительных реакций	285
	5.1.3. Методы уравнивания окислительно-восстановительных реакций	287
	5.1.4. Влияние среды на направление окислительной-восстановительных реакций	289
	5.1.5. Сложные окислительно-восстановительные реакции	292
	5.1.6. Эквивалент окислителя и восстановителя	293
	Лабораторная работа №12. Окислительно-восстановительные реакции	297
	<i>Вопросы и задание</i>	298
5.2.	Электролиз. Потенциалы Латимера и Фроста. Определение потенциалов	307
	5.2.1. Электролиз	307
	5.2.2. Основные законы электролиза	309
	5.2.3. Коррозия металлов	309
	5.2.4. Меры предотвращения коррозии	310
	5.2.5. Окислительно-восстановительные потенциалы	310
	5.2.6. Реакции с участием воды	313
	5.2.7. Потенциалы в виде диаграмм	313
	Лабораторная работа №13. Электролиз. Потенциалы Латимера и Фроста	316
	<i>Вопросы и задание</i>	318
VI.	ГЛАВА 6. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	319
6.1.	Химия координационных соединений	
	6.1.1. Химия координационных соединений	319
	6.1.2. Способы получения комплексных соединений	320
	6.1.3. Координационная теория Вернера	322
	6.1.4. Номенклатура комплексных соединений	324
	6.1.5. Важные типы комплексных соединений	325
	Лабораторная работа №14. Химия координационных соединений. Комплексные соединения. Способы получения комплексных соединений.	328
	<i>Вопросы и задание</i>	330
6.2.	Природа химической связи в комплексах	331
	6.2.1. Природа химической связи в комплексных соединениях	
	Пространственная изомерия и геометрия КС	337
	Лабораторная работа №15. Природа химической связи в комплексных соединениях. Реакции комплексных соединений	341

6.3.	Строение комплексов	343
	6.3.1. Строение комплексов	343
	6.3.2. Поли ядерные комплексы металлов	345
	6.3.3. Хелатные лиганды	347
	6.3.4. Константы образования и прочность комплексов	348
	6.3.5. Значение комплексных соединений в фармации	352
	Лабораторная работа №16. Комплексные соединения d-элементов и их состояние в растворе.	
	<i>Вопросы и задание</i>	354
		357
	ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА	368

ОБЩАЯ ЧАСТЬ



I ГЛАВА. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1.1. Правила работы в химической лаборатории и техника безопасности в химической лаборатории

Выполнение лабораторных работ по неорганической химии потребует знать навыков использования необходимых оборудований и реактивов, особенно правил их безопасного применения. Для правильного и точного выполнения лабораторных заданий необходимо осваивать теоретический материал данного раздела. Согласно календарному плану, лабораторные работы составляют основу самостоятельного задания студентов. Лабораторные работы подкрепляют прочитанные лекции и дают возможность усваивать материал самостоятельно.

Прежде всего студент должен прочитать данный материал из материалов учебника и текста лекций и переписать краткое содержание *в рабочую тетрадь*. Рабочая тетрадь отражает основную деятельность студента в химической лаборатории. В тетраде следует отражать свои наблюдения по выполненному опыту и выводы из занятия.

Лабораторные занятия осуществляются в рабочем столе. Рабочий стол должен содержаться в чистом и аккуратном состоянии. Чистота и порядок рабочего стола — это залог успешного проведения лабораторного занятия. В ходе занятия в лабораторном столе не должно быть лишних реактивов и оборудований.

Причиной искажения результатов работы, а также несчастные случаи в лаборатории возникают в результате без порядочной работы, от невнимательности, от незнания свойств кислот и оснований, и от несоблюдения элементарной техники безопасности.

В любых неожиданных случаях и опасных действиях сразу же надо обращаться к преподавателю или лаборанту!

Правила работы в лаборатории. Соблюдение следующих правил позволяет провести занятие эффективно и полезно:

1. Во время проведения опытов постарайтесь выполнять порядок выполнения работы. Теоретическую часть следует внимательно повторить по учебнику и по тексту лекций.

2. Для того чтобы начинать работу необходимо заранее готовить соответствующих инвентаризационные средства в химической лаборатории (посуду, оборудований, реактивы и др.).

3. Соблюдайте необходимые меры безопасности. При необходимости выполняйте работу в вытяжном шкафу.

4. Внимательно наблюдайте за ходом лабораторной работы, при необходимости напишите детали опытов подробно и результаты внесите в рабочую тетрадь. По окончании реакции быстро перепишите ход реакции в свою рабочую тетрадь. Оставьте место для написания оценки преподавателя.

Во время работы не надо торопиться, реактивы следует наливать в пробирки осторожно, не забрызгивая на рабочую стол. Если разлили концентрированных растворов кислот или щелочей, то об этом сразу надо доложить лаборанту. Места, где разлились кислоты или щелочь быстро, надо протереть и промыть с начало водой, а затем если кислота, то с раствором соды, а если щелочь, то 5% раствором уксусной кислоты.

Штатив с пробирками надо ставить перед собой, там же и рабочий тетрадь. Слева горелка, штатив, промывалка и др. Не следует перевести пробирки с реактивами с одного штатива в другую. Если в рабочем столе отсутствует какой-то реактив, не надо взять его из другого рабочего стола, а следует обращаться к лаборанту.

Во время пользования реактивами соблюдайте следующие правила:

1. Если для выполнения работы не указано количество реактива, то старайтесь взять по возможности меньшее количество этого реактива.

2. Излишний реактив не надо налить в посуду откуда взяли этот реактив. После того как был налит определенное количество реактива, сразу же закройте посуду и ставьте на место.

3. Если реактив взяли с помощью пипетки, то не промывая пипетку не надо взять с этой пипеткой другой реактив.

Правила безопасности в лаборатории

Вещества, применяемые в химической лаборатории и образуемые в химических реакциях являются опасными для здоровья человека. Поэтому во время лабораторных занятий следует соблюдать следующие правила техники безопасности:

1. Опыты с ядовитыми веществами следует провести под вытяжным шкафом.

2. Не надо на прямую нюхать выделяемых газов. Для установления запаха газа осторожно, придерживая сосуд на расстоянии 20 см, и рукой направить к себе. Таким образом можно нюхать и установить запах газа (рис.1).

В химической лаборатории запрещается установить вкус любого химического вещества.

3. При разбавлении сильных кислот, особенно концентрированной серной кислоты, осуществляют не путем добавления воды к кислоте, а наоборот, добавляют кислоту к воде.

4. Для исключения брызга реактива к лицу или одежде, осторожно добавить одного реактива к другому и не надо смотреть во внутрь сосуда.

5. При нагревании жидкостей не следует смотреть внутрь сосуда с целью исключения брызга жидкости.

6. При нагревании химических веществ в пробирке не следует направить горло пробирки в свою сторону или в сторону товарища.

7. При попадании на лицо или на руку какой-либо жидкости во время работы, это место быстро следует промыть с водой, протирать полотенцем. Если попало кислота или щелочь быстро и хорошо промыть с водой, протереть и обращаться к врачу.

8. Работу с легко воспламеняющимися веществами следует провести вдали от огня или под вытяжным шкафом.

9. При горении бензола, бензина или эфира пламя не надо тушить с водой, а надо гасить песком.

10. При ожоге кожи, это место следует обрабатывать перманганатом калия, затем из аптечки берите мазь и смазывайте, а потом обязательно обращаться к врачу.

11. При отравлении газами быстро надо выйти на свежий воздух и обращаться к врачу.

12. Аммиачный раствор серебра не следует долго хранить, так как образуется **взрывчатое вещество** – гремучее серебро.

13. Надо собирать сломанные пробирки и куски бумаги в специальные сосуды.

14. По окончании лабораторной работы приведите в порядок рабочий стол. Проверьте закрытие кранов газа и воды, отключайте электричество. Ставьте реактивы в специальное место и сдавайте рабочее место лаборанту.

1.1.2. Лабораторное оборудования и посуды

Лабораторное оборудование и посуды делятся на предметы общего и индивидуального пользования. К оборудованию общего пользования следует отнести весы, вытяжные и сушильные шкафы, муфельные печи, микроскопы, приборы вакуумного фильтрования, рН метры, штативы для реактивов, промывалки и др. Этими оборудованьями оснащена лаборатория и студенты постоянно будут пользоваться ими.



Рис.1. Определение запаха газа.

К оборудованию индивидуального пользования относятся: нагреватели, спиртовка, железный штатив, электроплитка, пробирки, пипетки, фарфоровые чашки и др. Эти оборудования даются студентам во время занятий лаборантом и в конце занятия сдаются лаборанту.

Весы и взвешивание. Весы в химической лаборатории — это важное оборудование, так как опыты в лаборатории требуют определенной точности. Поэтому вещества взвешиваются с большой точностью. Каждый студент, работающий в лаборатории, должен знать правила работы с весами.



Рис.2. Технические весы.



Рис.3. Аптечные весы.

Весы бывают следующих типов:

1. Технические весы (рис.2) и аптечные весы (рис.3). Такие весы позволяют взвешивать с точностью 0,01 г. Этим весам используют для синтеза неорганических веществ, для определения массы реактивов до и после химической реакции.

2. Обычные весы, например торговые весы применяют, когда точность составляет 1-2 г (изменение в этих пределах не имеет значение).

3. Макро или микро аналитические весы (точность составляет $\pm 0,00001$ г) в основном применяется в количественном анализе (рис.4 и рис.5).

Каждые весы имеют своих разновесей: обычные весы имеют обычные разновесы, технические и аптечные весы имеют точных разновесей, аналитические весы имеют аналитических разновесей.

Разновесы используемые в технических, аптечных и аналитических весах хранятся в специальных коробочках. Их называют гирьками или пластинками. При взвешивании гирьки или пластинки используются пинцет.

Для разновешивания с начала следует проверить правильность работы весов. При правильной работе весов, во время качания в обе стороны стрелка имеют одинаковое отклонения. После установлении равновесия приступают к взвешиванию. Взвешиваемый предмет надо ставить в левую чашу весов. Разновесы следует ставить в правую чашу весов. При этом ставится с начала большие разновесы и постепенно малые по порядку. Разновесы ставится или отнимается при неизменном положении чашек.



Рис.4. Технические электронные весы.



Рис.5. Аналитические весы.

Сыпучие вещества не следует взвешивать в весах на чашке, их взвешивают на бюксе, часовом стекле или на бумаге. Особенно работать осторожно при взвешивании кислот.

При взвешивании в весах следует соблюдать следующих правил:

1. Если технические или аптечные весы не исправны и, если сами не можете починить их следует обратиться к преподавателю или лаборанту.

2. На чашку весов не ставить горячих, влажных и грязных предметов. Во время работы жидкостями следует избегать их соприкосновения разновесами и чашкой.

3. При добавлении предметов и при ставленные разновесей следует остановить весы.

4. В течении лабораторной работы все взвешивания должны производиться в одних и тех же весах и одинаковыми разновесами.

5. Разновесы в весах ставить и взять только с помощью пинцета.

6. После взвешивания разновесы следует ставить на место. В весах ничего не надо оставить.

7. После работы закрывайте весы и разновесы. Проверьте одинаковое положение весов и весы сдавайте к лаборанту.

Нагревательные приборы. В лаборатории в качестве нагревательных приборов применяют: газовые горелки, электроплитки и печи, водяные и песочные бани (Рис.6-8).

Имеются два вида газовых горелок. Горелки Бунзена и Теклю (рис.6). Изменение температуры при горении газовой горелки показано на рис.9. Иногда применяются «Сварочная горелка» (рис.7), горелка Меккера (рис.8) и аппарат для сварки (рис.10). Для длительного нагревания при 100-250°C можно использовать водяные и песочные бани. Водяная баня изготавливается из алюминия, меди, железа имеет форму в (рис.11). Баня закрывается разными кольцами. При этом надо наблюдать, чтобы вода на бане не кипел. Иногда для получения более высокой температуры можно применять масляную баню (рис.12) или баню с солями (NaCl, CaCl₂).

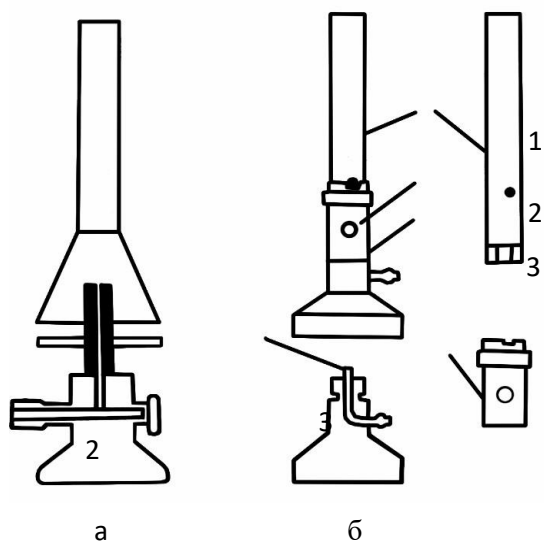


Рис.6.

Газовые горелки:

а) Теклю;

б) Бунзен.

1—трубка;

2—дырка для ввода воздуха;

3—основание.

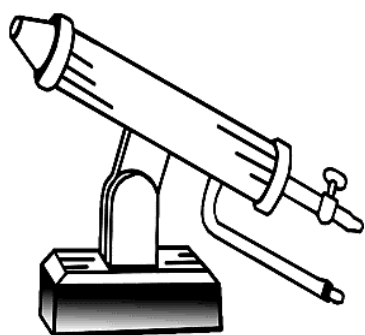


Рис.7. Горелка для нагревания.

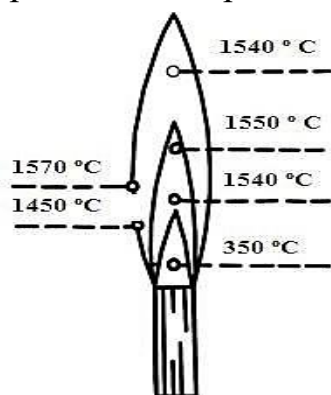


Рис.9. Температура нагревания в газовой горелке.

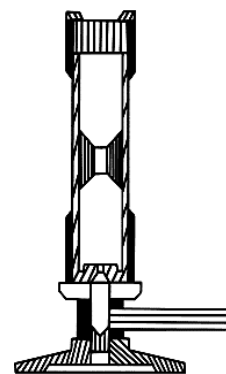


Рис.8. Горелка Меккера.

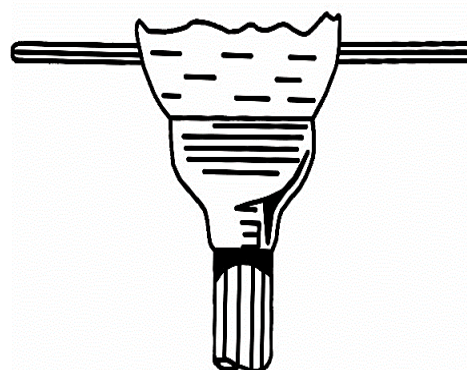


Рис.10. Аппарат для сварки.



Рис.11. Водяная баня.



Рис.12. Масляная баня.

Приборы и сосуды для выполнения практических работ

В практических занятиях в химической лаборатории во время выполнения опытов применяются тонкие стеклянные сосуды, в которых проводят разные реакции. Такие сосуды устойчивы к резким изменениям температуры и являются термостойкими. Наиболее применяемым сосудам относятся: сосуд для хранения реактивов, специальная пробирка (рис.13), химические пробирки (рис.14), химический стакан (рис.15), плоскодонные и круглодонные колбы (рис.16).

Показано колба Вюрца (рис.17), химическая реторта (рис.18), коническая колба (рис.19), капельная и разделительная воронка (рис. 20-22), часовое стекло (рис.23), эксикаторы (рис.24), мерные колбы (рис.25), мерные цилиндры и мензурки (рис.26-27), пипетки и бюретки (рис.28-29) и кристаллизатор (рис.30). Имеется специальный пластичный штатив для хранения реактивов (рис.31), а также химические железные штативы с лапками и кольцами (рис.32). Для нагревания стеклянных сосудов применяют асбестовые сетки (рис.33), для нагревания твердых веществ фарфоровые тигли (рис.36), и фарфоровые тройники (рис.34). В лабораторных занятиях используют фарфоровые чашки (рис.35), стаканы, а также фарфоровая ступка с пестиком. (рис.37).

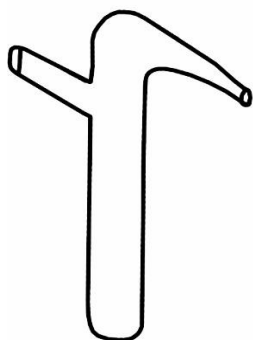


Рис.13. Кювета для реактивов.



Рис.14. Пробирки:
цилиндрические и конические.

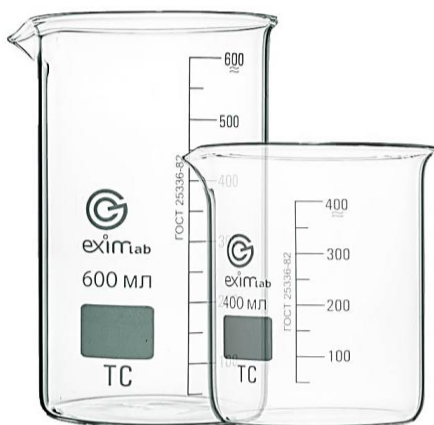


Рис.15. Химический стакан.



Рис.16. Плоскодонная и
круглодонная колбы.



Рис.17. Колба Вюрца.



Рис.18. Реторта.

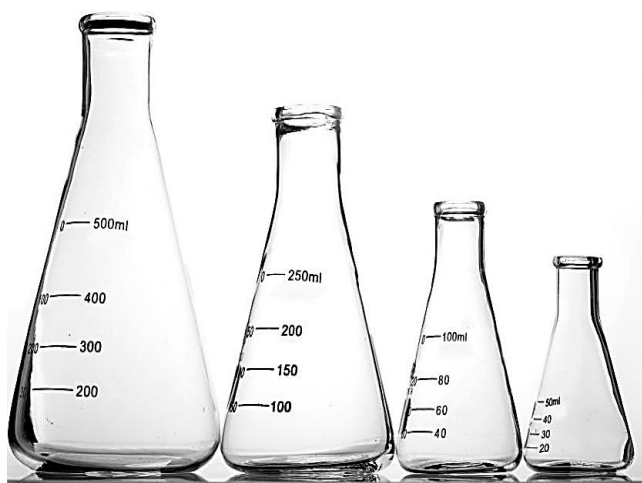


Рис.19. Конические колбы.



Рис.20. Химическая воронка.



Рис.21. Капельная воронка.



Рис.22. Разделительная воронка.

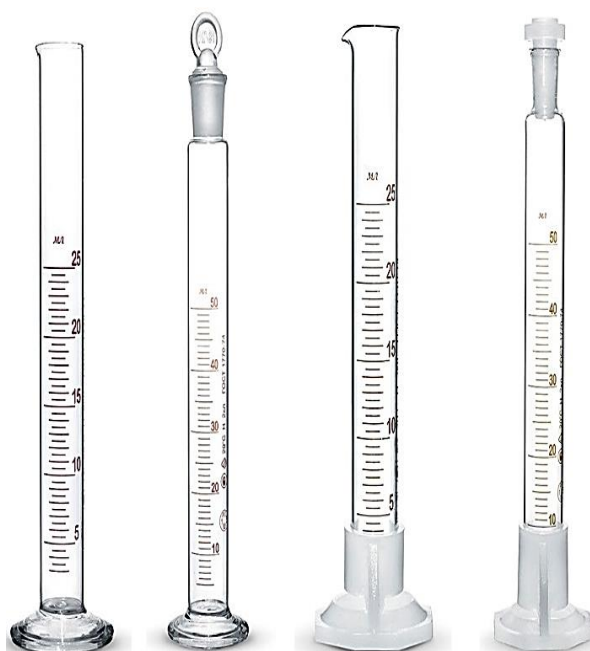


Рис.23. Часовое стекло.

Рис.25. Мерные колбы.

Рис.23. Часовое стекло.

Рис.26. Мерные цилиндры.

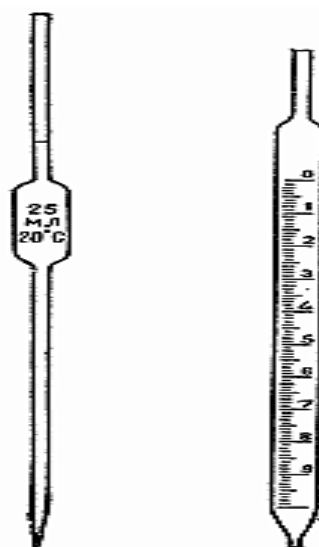


Рис.27. Мензурки.

Рис.28. Пипетки: 1-для раствора с одинаковым объемом; 2-для растворов с разными объемами.

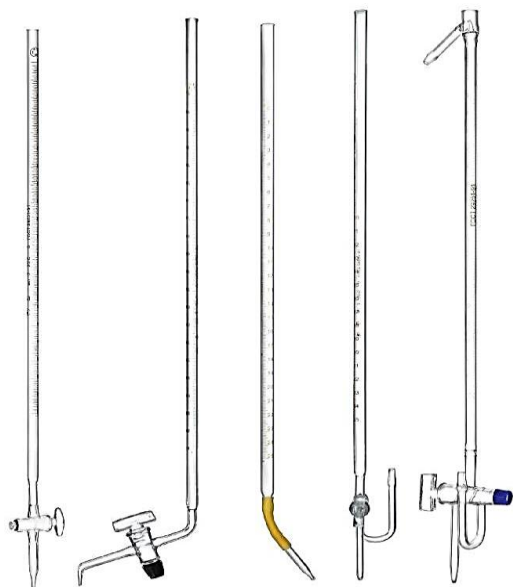


Рис.29. Бюретки.



Рис.30. Кристаллизатор.



Рис.31. Штатив для реактивов.

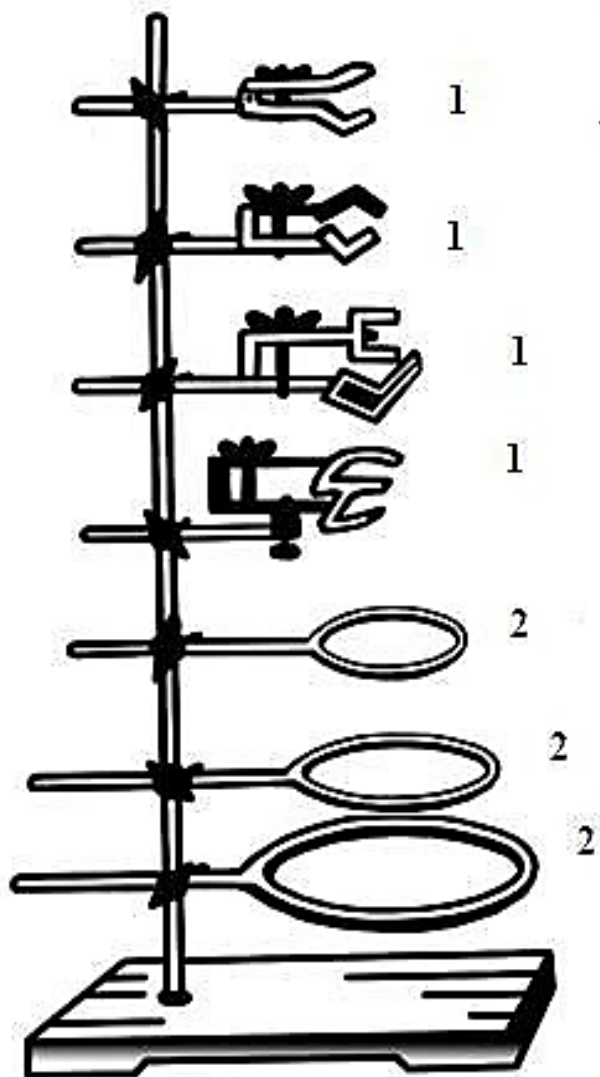


Рис.32. Лабораторный штатив.
1-держатели; 2-металлические кольца .

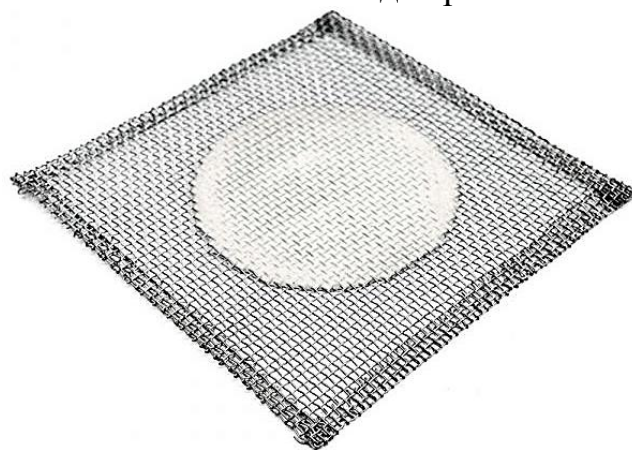


Рис.33. Асбестовая сетка.

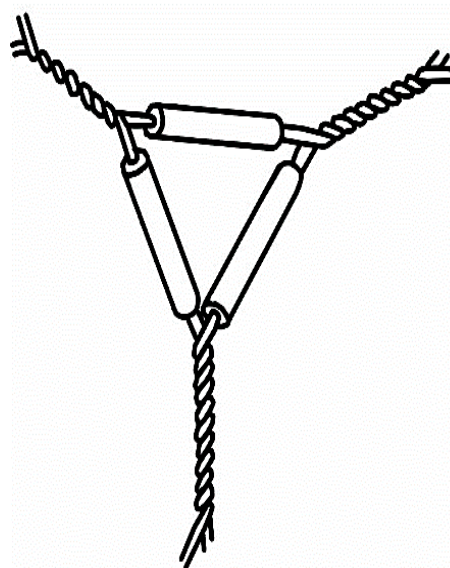


Рис.34. Тройник
с фарфоровой трубкой.



Рис.35. Фарфоровая чашка.



Рис.36. Фарфоровый тигель.



Рис.37. Фарфоровая ступка с пестиком.



Рис.38. Держатели пробирок: металлическая и деревянная.



Рис.39. (Ершики) Щетки для мытья посуды.



Рис.40. Доска для сушки сосудов.

Обычно реторты и пробирки нагреваются в открытом огне (без сеток). Чтобы нагреть содержимое в колбе, сначала колба медленно нагревается с круговыми движениями на поверхности газовой горелки. Если приходится нагревать пробирки длительно, то используются держатели (рис.38).

Все использованные сосуды в опытах промываются с водой со специальными ершиками (рис.39), затем ополаскивается с дистиллированной водой. Если сосуды очень грязные их промывают с «Хромовой смесью» (раствор дихромата калия в концентрированной серной кислоте). Вымытые сосуды ставят в сушильную доску (рис.40), а для ускоренной сушки в электрический сушильный шкаф (рис. 41).

Фильтрация – используется для отделения осадка от жидкости. Жидкость проводится через пористой материал - фильтр. Фильтр отделяет жидкость и твердый осадок. Жидкость, переходившая через фильтр и очищенная от твердой массы называют **фильтратом**. Обычно в лабораторных условиях используют бумажный фильтр. Для изготовления фильтра берут одного листа фильтровальной бумаги. Бумагу делят на два, потом на четыре части (рис.42 а, б, д) и после бумагу режут по окружности. Из этой бумаги отделяют пальцем один слой бумаги от трех остальных и получают конус.

Полученный конус плотно устанавливают на воронку и смачивают дистиллированной водой. Для увеличения поверхности фильтра часто делают складчатый (гофрированный) фильтр (рис.43). Правила изготовления такого фильтра можно спрашивать у лаборанта или преподавателя.

Во время фильтрования воронка устанавливается на железное кольцо в штативе. Жидкость при фильтровании наливают с помощью стеклянной палочки на 0,5 см ниже бумажной воронки (рис.44). Стеклянная палочка должна касаться к стенкам воронки.



Рис.41. Сушильный шкаф.

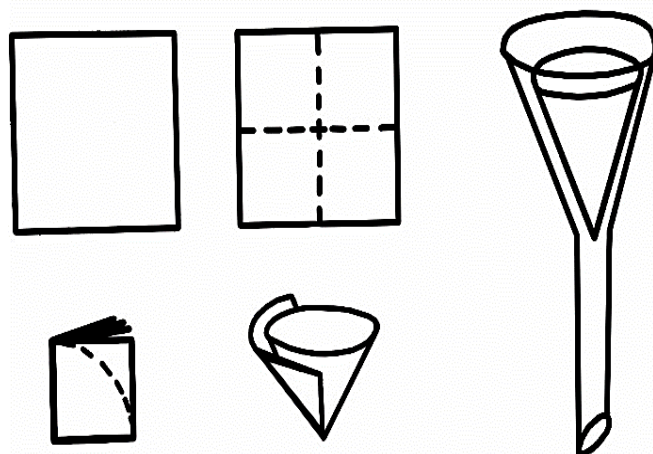


Рис.42. Изготовление фильтра.

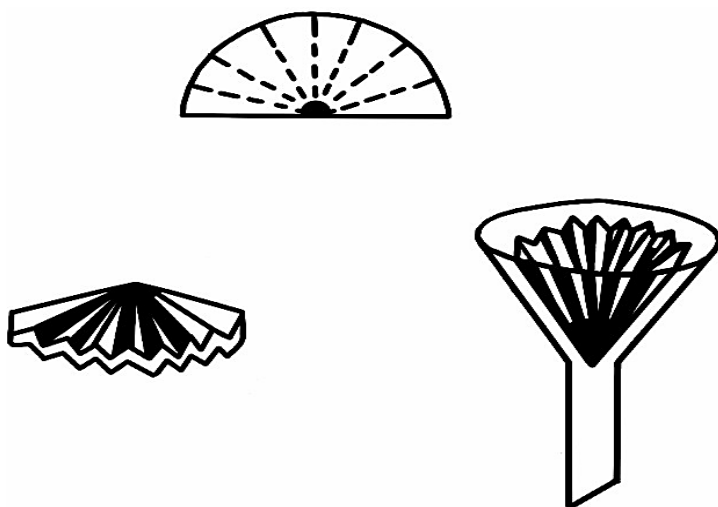


Рис.43. Изготовление винтообразного фильтра.

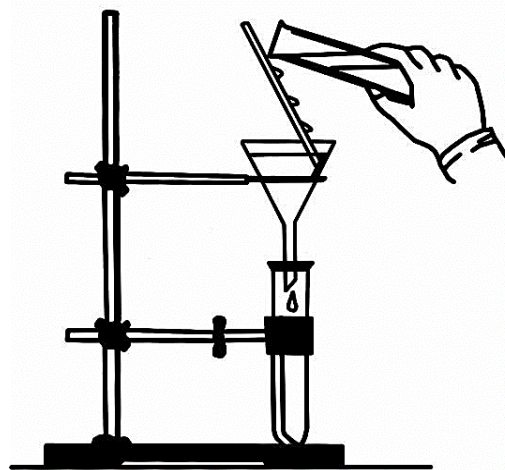


Рис.44. Фильтрация.

Для отделения жидкости от осадка можно использовать прибор для фильтрования под вакуумом (рис.45). Для этого плотно на резиновой подложке воронку Бюхнера устанавливают в колбу Бунзена. Колбу соединяют специальным устройством вакуума. Воздух внутри колбы постепенно отсасывается и создается вакуум. Между насосом и колбой Бунзена обязательно должен быть сосуд для сброса жидкости, потому что иногда в систему отбрасывается вода. На воронку Бюхнера кладут два слоя фильтровальной бумаги. Фильтр смачивается дистиллированной водой. Прибор соединяется насосом и создается вакуум. Фильтры должны плотно пристать к дну и стенкам воронки. Осадок наливается в воронку с помощью стеклянной палочки. Объем фильтрата не должен дойти до отростка, соединяющего колбу с сосудом для сброса жидкости. Чтобы прекратить фильтрование не надо сразу отключить вакуум-насос, нужно сначала отсоединить от сосуда для сброса жидкости, а после закрыть кран насоса. После этого осадок промывают с водой с помощью лабораторной промывалки (рис.46). Промывалка состоит из плоскодонной колбы, короткой изогнутой трубки и длинной стеклянной трубки, изогнутой под острым углом.

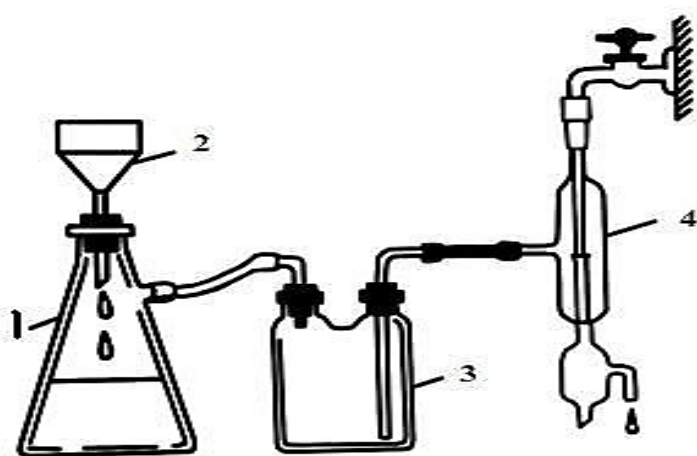


Рис.45. Фильтрация при низких давлениях.

1- колба Бунзена; 2-оронка Бюхнера;
3-сосуд для сброса жидкости; 4-водяной насос.

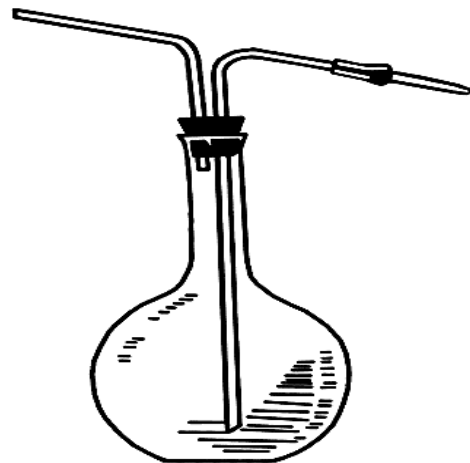


Рис.46. Промывалка.



Рис.47. Прибор для ускоренного определения pH.

Среду раствора определяют с помощью индикаторов: фенолфталеин, лакмус, метилоранж, универсальный и другие. Приблизительный рН определяется универсальной индикаторной бумагой. Значение рН также можно определяют с помощью рН метров (рис.47).

РАБОТА С ГАЗАМИ

Для сушки газов часто используют конц. серную кислоту. При получении некоторых газов часто применяется аппарат Киппа (рис.48). Аппарат Киппа состоит из специального стеклянного сосуда (1), шарообразной большой воронки (2). В воронке находится большая часть жидкости. К сосуду добавляют твердое вещество, из которого получают газ. Из воронки добавляют жидкость, она течет в нижнюю часть сосуда. На верхней части сосуда установлен кран (3) для вывода газа, а нижний части установлена тубус с пробкой для разлива жидкости (4).

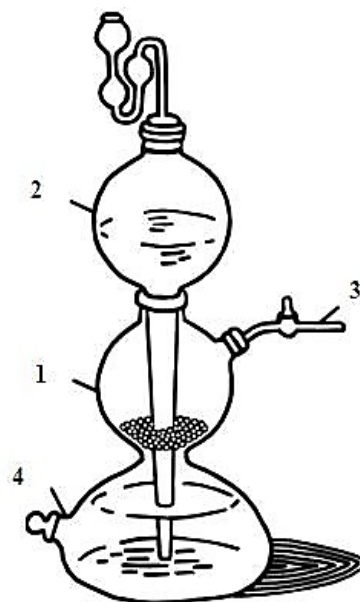


Рис.48 Аппарат Киппа.

В лабораторных условиях газ сушат пропусканием этого газа через фильтр из твердых веществ, или через конц. серной кислоты.

Для этого используют специальные склянки (склянки Тищенко или Дрекслея) или же через трубки различной формы (рис.49-50). В качестве осушителей используют безводного хлорида кальция, натронная известь, фосфорного ангидрида и др. веществ.



Рис.49. Осушительные склянки Дрекслея и Тищенко.

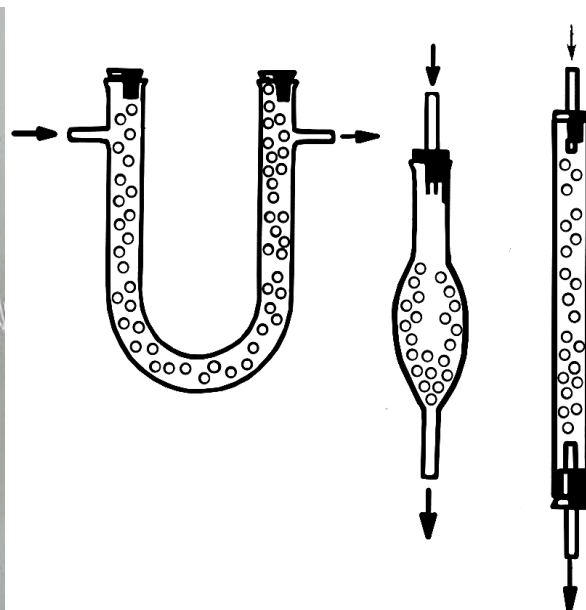


Рис.50. Трубки с хлоридом кальция.

Для получения газов используют различные стеклянные трубки (рис.51) с диаметром 3-4 мм. Такие трубки изготавливают в достаточном количестве для работающих в лаборатории студентов. В занятиях различные газы собираются по-разному (рис. 53). Если газ имеет молекулярную массу как у воздуха или же тяжелее, чем воздух то используют специальный прибор как показано в рис.52 б, если легче, чем воздух, то используют прибор типа показанной на рис.52 а. Часто газы собираются в пробирках заполненной водой (рис.53).

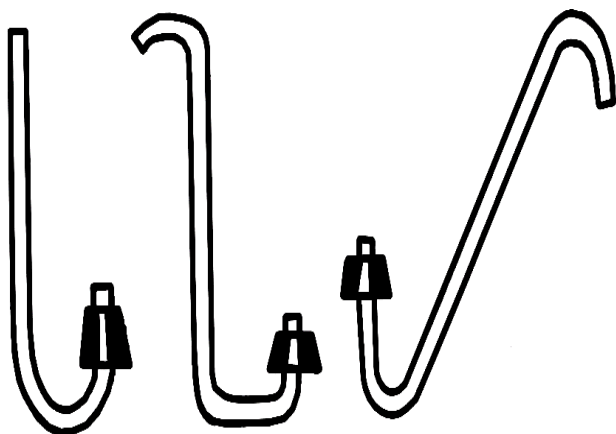


Рис.51. Трубки для сбора газов.

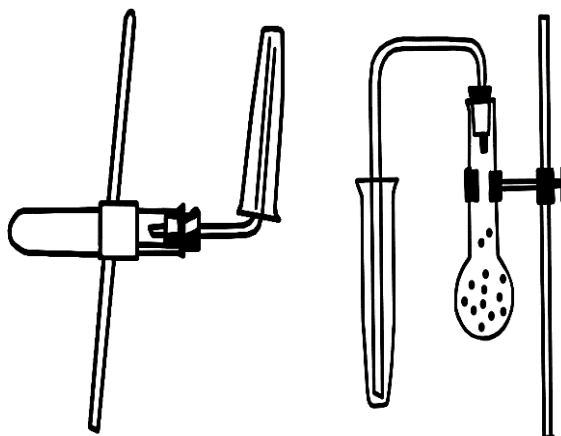


Рис.52. Способы для сбора газов:

- а) для газов легче воздуха;
- б) для газов тяжелее воздуха.

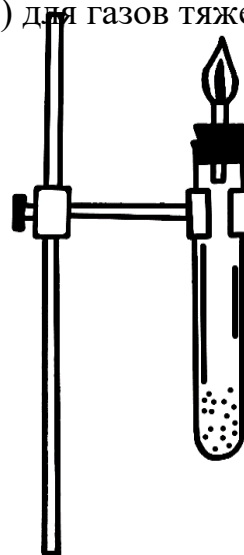
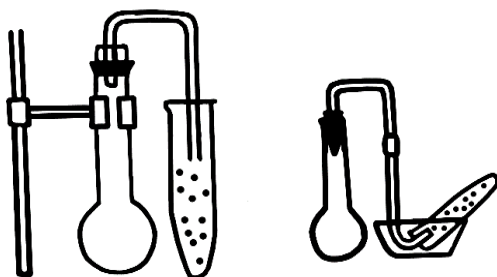


Рис.53. Установка для сбора (а) и сжигания газа (б).

Для этого пробирку заполняют водой, закрывают указательным пальцем и открывают под водой в кристаллизаторе и вносят трубку из аппарата Киппа к пробирке. Надо обращать внимание на полное вытеснение воздуха заполняемым газом. После заполнения пробирку с газом закрывают пальцем и поднимают из кристаллизатора. После этого его можно использовать в лабораторных занятиях. Для сжигания газа собирают прибор показанной на рис.53 а, б. Устанавливают трубки утонченным концом и сжигают.

1.1.3. Классификация неорганических соединений

Неорганические вещества делятся на две группы: простые и сложные. Молекулы простых веществ состоят из атомов одного химического элемента. Для примера можно привести всех элементов периодической системы. Например: **K, Na, Al, H₂, O₂, O₃, N₂, S₈, P₄, C** (графит, алмаз) и др. Простые вещества могут быть по своему составу одноатомные (**He, Ne, Ar, Xe, Kr**) и многоатомные (**H₂, N₂, O₂, O₃, P₄, S₈**).

Простые вещества делятся на две группы: это металлы и не металлы. Для разделения металлов в периодической таблице надо провести диагональ от 5 – го элемента бора (В) к 85 элементу астату (At). Внизу диагонали и под диагональю в побочных группах расположены металлы.

А в основных группах над диагональю расположены неметаллы:

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

□ - металлы □ - неметаллы □ - благородные газы

I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII				IX	
1	1,00797 Водород																		2 4,0026 Не Гелий
2	Li 6,939 Литий	Be 9,0122 Бериллий	5 10,811 В Бор	6 12,01115 C Углерод	7 14,0067 N Азот	8 15,9994 O Кислород	9 18,9984 F Фтор												10 20,183 Ne Неон
3	Na 22,9898 Натрий	Mg 24,312 Магний	13 26,9815 Al Алюминий	14 28,086 Si Кремний	15 30,9738 P Фосфор	16 32,064 S Сера	17 35,453 Cl Хлор												18 39,948 Ar Аргон
4	K 39,102 Калий	Ca 40,08 Кальций	20 44,956 Sc Скандий	21 47,90 Ti Титан	22 50,942 V Ванадий	23 51,996 Cr Хром	24 54,938 Mn Марганец	25 55,847 Fe Железо	26 58,9332 Co Кобальт	27 58,71 Ni Никель									36 83,80 Kr Криптон
5	Rb 85,47 Рубидий	Sr 87,62 Стронций	38 88,905 Y Иттрий	39 91,22 Zr Цирконий	40 92,906 Nb Нобелий	41 92,906 Mo Молибден	42 95,94 Tc Технеций [99]	43 101,07 Ru Рутений	44 102,905 Rh Родий	45 106,4 Pd Палладий									54 131,30 Xe Ксенон
6	Cs 132,905 Цезий	Ba 137,34 Барий	56 138,81 La * Лантан	57 178,49 Hf Гафний	58 180,948 Ta Тантал	59 186,2 W Вольфрам	60 186,2 Re Рений	61 190,2 Os Осмий	62 192,2 Ir Иридий	63 195,09 Pt Платина									86 [222] Rn Радон
7	Fr [223] Франций	Ra [226] Радий	88 [227] Ac ** Актиний	89 [261] Th Торий	90 [262] Pa Протактиний	91 [262] U Уран	92 [262] Np Нептуний	93 [262] Pu Плутоний	94 [262] Am Америций	95 [262] Cm Кюрий	96 [262] Bk Берклий	97 [262] Cf Калифорний	98 [262] Es Эйнштейний	99 [262] Fm Фермий	100 [262] Md Мейтнерий	101 [262] Lv Ливерморий	102 [262] Ts Теннесси	103 [262] Og Оганесон	110 [262] Nh Нихоний

Все неметаллы по агрегатному состоянию можно делить на три группы: газы, жидкости и твердые вещества. К газам относятся N₂, H₂, O₂, F₂ и Cl₂ а. также элементы 18 группы (инертные газы). В состоянии жидкости из простых веществ встречается бром. Все остальные неметаллы относятся к твердым веществам (C, B, S, P, As и др.). Металлы в обычных условиях твердые (кроме ртути) вещества. Они обладают металлической кристаллической решеткой.

Свойства одного элемента образовать нескольких простых веществ называется **аллотропией**. Причина образования аллотропии может быть:

- в составе простого вещества может быть несколько атомов;
- обладание молекулы разными кристаллическими строениями.

Например, молекулы O₂ и O₃ – аллотропные формы атомарного кислорода. Они отличаются друг от друга количеством атомов и строением молекулы. Углерод обладает несколькими аллотропическими видоизменениями. Например: алмаз (sp³-гибридизация), цепная пространственная структура (тетраэдр). В виде графита углерод обладает слоистой структурой. Каждый атом углерода связан с тремя соседними атомами. Карбин тоже один из аллотропии углерода атомы связаны между собой одинарной и двойной связью.

1.1.4. Простые вещества⁷

За счет связывания между собой атомов образуются разные виды простых веществ. При этом образуются простые вещества с разными свойствами (иногда аллотропические видоизменения).

Их можно делить на эти следующие виды:

Одноатомные молекулы: Такие частицы можно представить как одинарные шары в пространстве. К ним можно отнести: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, и др. При высоких температурах пары металлов тоже одноатомные (Hg, Zn).

Двухатомные молекулы: Молекулы образуются за счет спаривания неспаренных электронов. При этом образуются двухатомные молекулы. К таким молекулам относятся: H₂, N₂, O₂, S₂, P₂, Cl₂, Br₂, I₂. Их можно представить как два шарика, связанные нитью.

Многоатомные-дискретные молекулы: Такие молекулы образуются за счет *p-p* связывания. Молекулы белого фосфора (рис-1.1) обладают такой структурой. В таком виде фосфор более активен. Пространственная структура серы коронобразная. Она образуется при резком охлаждении расплавленной серы (рис-1.2).



Рис-1.1. Пространственное строение молекулы P₄.



Рис-1.2. Коронобразная структура молекулы S₈

Большие или полимерные молекулы: к таким молекулам относятся молекулы, образованные за счет одно, двух, трех или более ковалентных связей. В таких молекулах атомы переходят в цепные или пространственные строения. Например: B₁₂, C₆₀, графит, алмаз, карбин.

1.1.5. Сложные вещества

Молекулы сложных веществ состоят из атомов разных химических элементов. К таким веществам относятся: KOH, H₂SO₄, H₂O, HCl, Al₂O₃ и др.

Классификацию неорганических веществ осуществляют по-разному. Для классификации нужно взять за основу состав сложного вещества, свойства, взаимодействия с кислотами и основаниями, участие в разных реакциях. Смотря сколько атомы участвуют при образовании молекулы неорганические вещества делятся на **одноэлементные соединения** (O₂, N₂, O₃, P₄, S₈, C₆₀ и др), **двухэлементные (бинарные) соединения** (H₂O, CuO, KI, P₂O₅, SO₃), а также **многоэлементные соединения** (HNO₃, H₃PO₄, AlPO₄).

⁷ N.A.Parpiyev, A.G.Muftaxov, H.R.Rahimov, Anorganik kimyo. IO'zbekistonl, 2003, 8-9 b.

Неорганических веществ легче изучать разделяя их на две группы. По составу их можно делить на вещества постоянного состава и непостоянного состава. Вещества постоянного состава подчиняются закону постоянства состава. Обычно вещества постоянного состава имеют молекулярное строение с ковалентной связью. Такие вещества могут быть твердыми, жидкими и газообразными. Кристаллический состав веществ металлической, ионной и атомной структуры имеют непостоянный состав (немолекулярное строение). К таким соединениям можно отнести изменение от $\text{Cu}_{1,8}\text{O}$ до Cu_2O , Fe_2O до $\text{Fe}_{0,89}\text{O}$ до $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$. К соединениям немолькулярного строения относятся оксиды, карбиды, силициды, нитриды и фосфида.

При изучении неорганических веществ лучше делить их на четыре основные классы: оксиды, кислоты, основания и соли.

1.1.6. Оксиды

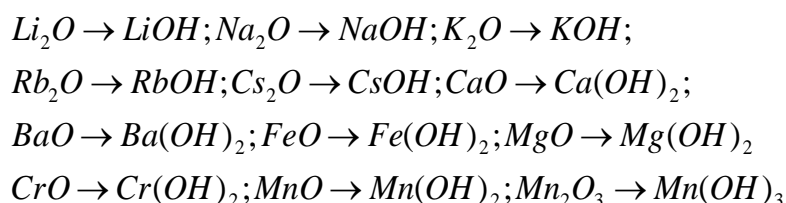
Оксиды — это (бинарные) сложные вещества, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород.

Общая формула оксидов состоит R_xO_y . X и Y называется индексом, который подбирается на основе валентности элемента. Формула оксидов подбираются: R_2O , RO , R_2O , R_1O_2 , R_2O_5 , R_1O_3 , R_2O_7 , R_1O_4 .

Номенклатура оксидов: В названиях оксидов вначале указывают слово оксид в именительном падеже (от латинского названия кислорода «оксигениум»), а затем — название элемента в родительном падеже. Если элемент образует несколько оксидов, то после названия элемента в скобках римской цифрой указывается численное значение его степени окисления: например, Cu_2O — оксид меди (I), CuO — оксид меди (II), Mn_2O_7 — оксид марганца (VII) и др.

Оксиды делятся на 4 группы: кислотные, основные, амфотерные и безразличные (соленобразующие или индифферентные). А также имеются соединения, имеющие в своем составе кислород. К ним относятся пероксиды и смещённые оксиды. Например: Na_2O_2 , K_2O_2 и Mn_3O_4 , Pb_3O_4 .

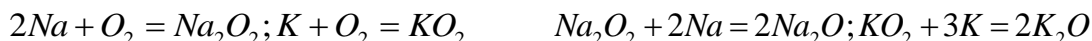
К основным оксидам соответствуют основания. Обычно основные оксиды — это оксиды металлов:



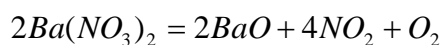
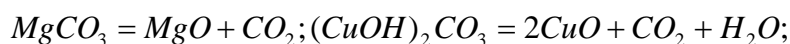
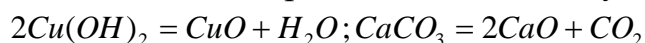
BeO , CuO , CrO , MnO , MgO и оксиды элементов побочной группы не взаимодействуют с водой. Гидроксиды таких элементов получают другими способами, т.е при взаимодействии солей этих металлов с гидроксидами. Основные оксиды получают при непосредственном взаимодействии металлов с кислородом:



Некоторые металлы при взаимодействии с кислородом образуют пероксиды, а потом пероксиды превращаются в оксиды:

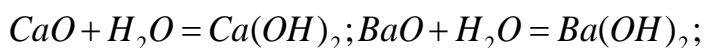
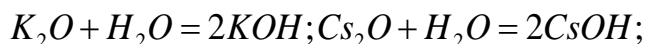


При разложении солей или гидроксидов также получают основных оксидов:



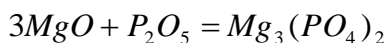
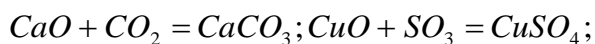
Химические свойства основных оксидов

Основные оксиды, это твердые вещества, некоторые из них хорошо растворяются в воде. Оксиды металлов 1 и 2 s группы кроме BeO и MgO при взаимодействии с водой образуют основания:

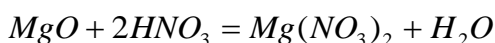
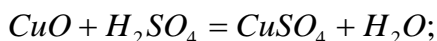


Оксиды металлов других групп не взаимодействуют с водой.

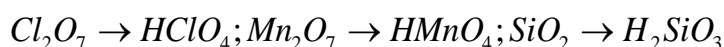
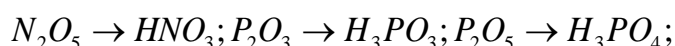
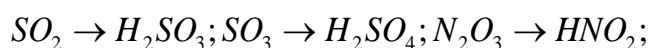
Основные оксиды при взаимодействии с кислотными оксидами образуют солей:



Основные оксиды при взаимодействии кислотами образуют солей и воды:

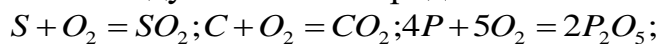


Кислотные оксиды. Вещества оксидам которых соответствуют кислоты называют кислотными оксидами. Кислотные оксиды — это оксиды неметаллов за исключением оксидов некоторых металлов с высшей степенью окисления: **CrO₃**; **Mn₂O₇**; **MnO₃**. Их ещё называют ангидридами (обезвоженными кислотами). Каждому кислотному оксиду соответствует кислота определенного вида:

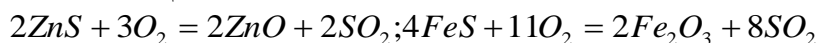


Получение:

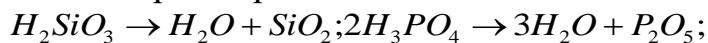
При горении неметаллов в воздухе или кислороде:



При горении сложных веществ:



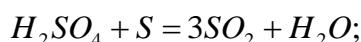
При обезвоживании кислот при нагревании:



При взаимодействии металлов с кислотами:



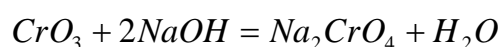
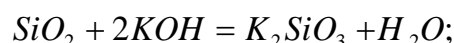
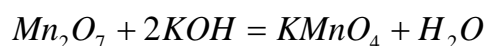
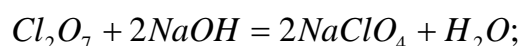
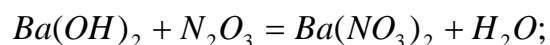
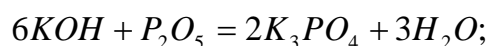
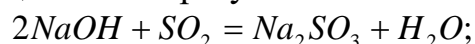
При взаимодействии неметаллов с кислотами:



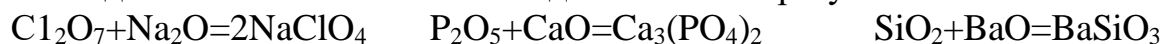
Свойства. Кислотные оксиды встречаются обычно газообразным (SO_2 , NO_2 , CO_2), и в твердом виде (P_2O_5 , CrO_3 , SiO_2 , N_2O_5). Обычно кислотные оксиды при взаимодействии с водой образуют кислоты. При взаимодействии с водой кислота не образуется в случае оксиды кремния (IV):



При взаимодействии щелочей образуются соли:



При взаимодействии с основными оксидами также образует соли:



При взаимодействии солей с кислотными оксидами происходит выделение кислотного оксида:

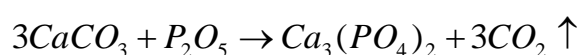
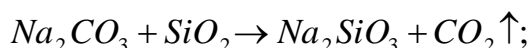


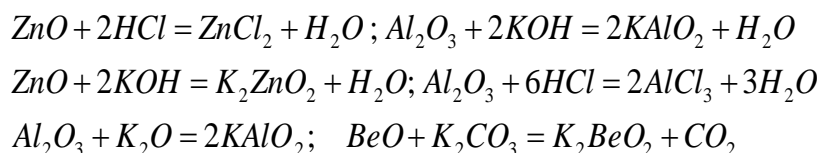
Таблица 1.1. Кислоты и основания амфотерных оксидов.

Амфотерные оксиды	Основания	Кислоты*	Названия остатки кислот
ZnO	Zn(OH) ₂	H ₂ ZnO ₂	Цинкат
BeO	Be(OH) ₂	H ₂ BeO ₂	Бериллат
Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃	HAlO ₂ H ₃ AlO ₃	м-алюминат о-алюминат
Cr ₂ O ₃	Cr(OH) ₃	HCrO ₂ H ₃ CrO ₃	м-хромит о-хромит
MnO ₂	Mn(OH) ₄	H ₂ MnO ₃ H ₄ MnO ₄	м-манганит о-манганит
SnO ₂	Sn(OH) ₄	H ₂ SnO ₃ H ₄ SnO ₄	м-станнат о-станнат
PbO ₂	Pb(OH) ₄	H ₂ PbO ₃ H ₄ PbO ₄	м-плюмбат о-плюмбат

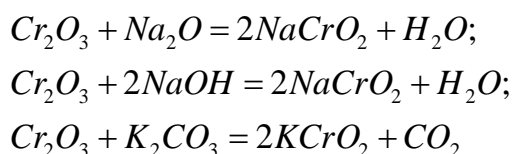
*кислоты в свободном состоянии не получены.

Амфотерные оксиды. Амфотерным оксидам соответствуют и кислоты, и основания. Они обладают двойными свойствами. Амфотерность наблюдается в следующих оксидах: **ZnO, BeO, SnO, PbO, Al₂O₃, Cr₂O₃, SnO₂, PbO₂, GeO₂ и MnO₂** (таблица-1.1).

Свойства. Амфотерные оксиды — это твердые вещества, которые не растворяются в воде. Они взаимодействуют как кислотными, так и основными оксидами. При этом образуются соли кислот амфотерных оксидов:

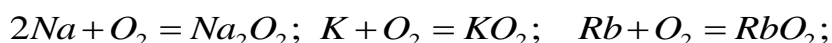


Оксид хрома (III) не растворяется ни в кислоте, ни в щелочах, но при высоких температурах в щелочах или карбонатах образуют хромитов:



Индифферентные или безразличные оксиды. Такие оксиды не образуют солей и у них отсутствуют кислоты или основания. К таким оксидам относятся **CO, NO, N₂O, SiO**.

Пероксиды. Пероксиды белые твердые вещества. Их можно рассматривать как соль перекиси водорода **H₂O₂**. Например **Na₂O₂, K₂O₂, BaO₂**, к примеру к пероксидам можно еще причислять и озонидных соединений **KO₃**. Пероксиды образуются при горении активных металлов в воздухе:



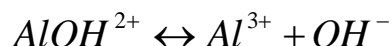
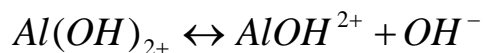
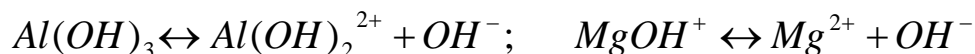
Смешанные оксиды. К таким веществам можно отнести такие соединения как **Fe₃O₄, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Mn₂O₃, Mn₃O₄, Co₃O₄**. Этих веществ можно считать смесью оксидов, или скорее всего надо рассматривать как соли. Их можно писать, как соль какого-то металла. Например: **Fe(FeO₂)₂, PbPbO₃, Pb₂PbO₄, Mn₂MnO₄**. К таким соединениям можно причислять и шпинели, это смесь оксидов II и III валентных разных металлов, например: **FeO*Al₂O₃, ZnO*Al₂O₃, MgO*Al₂O₃** и др.

1.1.7. Основания

Основания сложные вещества, состоящие из атомов металла и гидроксильной группы.

Общая формула оснований: **Me(OH)_n** n=1,2,3,4. n - валентность металла, который принимает значения до 4. Например, **KOH, NaOH, RbOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, Pb(OH)₂, Pb(OH)₄, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, Mn(OH)₂, Mn(OH)₃, Mn(OH)₄**.

Основания в качестве электролита в водном растворе образуют катионы металла (NH_4^+) и анионы гидроксила. Если основания много кислотные, то происходит ступенчатая диссоциация:



Водные растворы оснований разъедают тканей. В присутствии оснований индикатор лакмус окрашивается в синий цвет, а индикатор фенолфталеин окрашивается в розовый цвет. Кислотность оснований равен количеству гидроксильных групп.

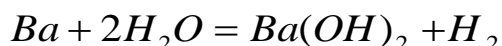
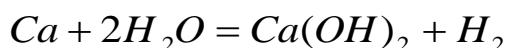
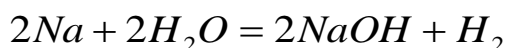
Основания делятся на две группы. Водорастворимые и водонерастворимые. Растворимых в воде оснований называют щелочами. К ним относятся: **NH_4OH , LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$.** Основания по степени диссоциации делятся на сильные и слабые электролиты. К сильным электролитам относятся все щелочи кроме **NH_4OH .** Водонерастворимые или малорастворимые основания относятся к слабым электролитам. Например: **$\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$,** и др.

Номенклатура. При номенклатуре оснований к названию элемента добавляется слова гидроксид и указывается в скобках валентность элемента (если элемент проявляет изменчивую валентность).

Например: **NaOH** - гидроксид натрия или едкий натрий, **$\text{Cr}(\text{OH})_2$** – гидроксид хрома (II), **$\text{Cr}(\text{OH})_3$** - гидроксид хрома (III) и тд. .

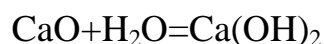
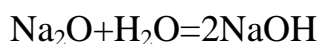
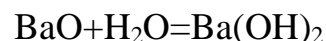
Получение:

1. При растворении в воде активных металлов щелочных и щелочноземельных металлов образуется щелочь и выделяется водород:

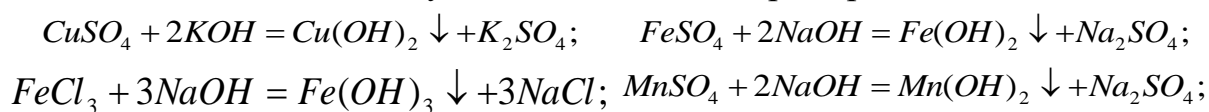


2. NaOH и KOH могут быть получены методом электролиза.

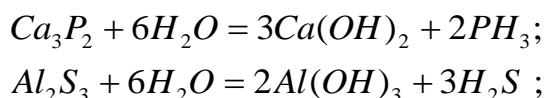
3. Водорастворимые основания могут быть получены путем растворения основных оксидов в воде, таким образом получают основания s-элементов 1 и 2 группы кроме $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



4. Основания нерастворимых оксидов получают из солей. Оксиды металлов CuO, FeO, MnO, CrO нерастворимы в воде. Поэтому для получения оснований соли этих металлов взаимодействуют с щелочами. Например:

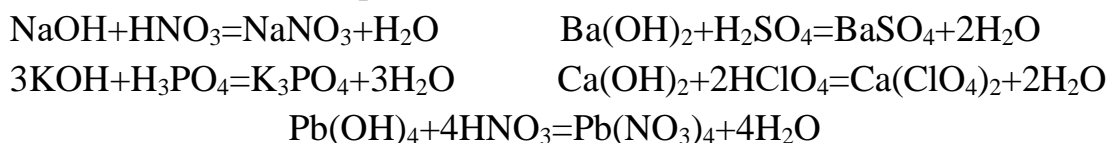


5. При взаимодействии гидридов, нитридов, фосфидов и сульфидов тоже получаются основания: $CaH_2 + H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$; $AlN + 3H_2O = Al(OH)_3 + NH_3$;

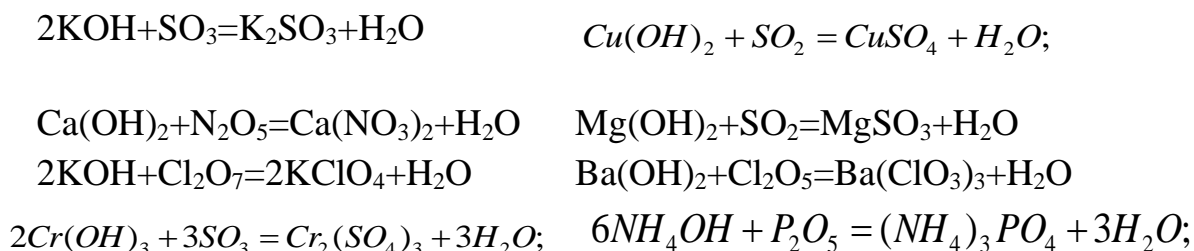


Свойства. Основания обычно твердые вещества. Они обладают различными цветами, изменение цвета дает возможность отличить основания друг от друга. Только **NH₄OH** из-за того, что образуется растворением аммиака в воде существует в растворе (жидкость)

Основания взаимодействуют с кислотами и образуют соль и воду. Такая реакция называется нейтрализацией:

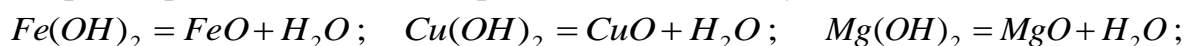


Основания также реагируют с кислотными оксидами. При этом также образуется соль и вода:



При взаимодействии оснований с солями обычно образуются нерастворимые основания.

При нагревании основания разлагаются на воду и на основной оксид:



1.1.8. Кислоты

Сложные вещества, состоящие из атомов водорода и кислотного остатка называются кислотами. Общая формула кислот: H_nR . n – основность кислоты или валентность кислотного остатка; R-кислотный остаток. Необходимо хорошо знать название кислот, валентность кислотного остатка и их графическую формулу. Названия кислот и валентность кислотного остатка приведены в таблице-1.2

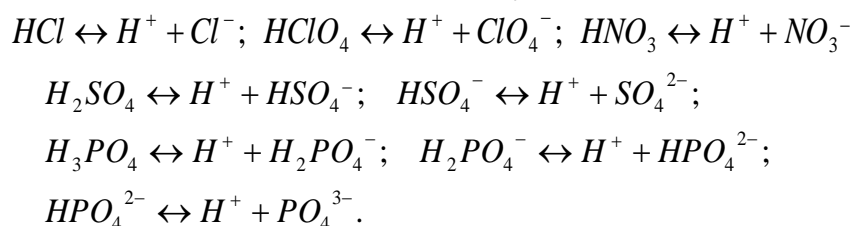
Таблица - 1.2. Перечень наиболее важных неорганических кислот.

№	Кислоты и их ангидриды	Название кислот (номенклатура)	Название остатка	R ⁿ	Соли
1	HCl	Хлороводородная кислота, соляная	хлорид	Cl ^I	NaCl
2	HBr	Бромоводородная кислота	бромид	Br ^I	KBr
3	HI	Йодоводородная кислота	йодид	I ^I	NaI
4	HF	Фтороводородная кислота, плавиковая	фторид	F ^I	CaF ₂
5	HCN	Цианистоводородная к-та	цианид	CN ^I	KCN
6	HCNS	Роданистоводородная к-та	роданид	CNS ^I	NaCNS
7	H ₂ S	Сероводородная кислота	сульфид	S ⁿ	K ₂ S
8	HNO ₂ N ₂ O ₃	Азотистая кислота	нитрит	NO ₂ ^I	NaNO ₂
9	HNO ₃ N ₂ O ₅	Азотная кислота	нитрат	NO ₃ ^I	KNO ₃
10	H ₂ SO ₃ SO ₂	Сернистая кислота	сульфит	SO ₃ ^{II}	Na ₂ SO ₃
11	H ₂ SO ₄ SO ₃	Серная кислота	сульфат	SO ₄ ^{II}	Na ₂ SO ₄
12	H ₃ PO ₃ P ₂ O ₃	Фосфористая кислота	фосфит	HPO ₃ ^{II}	Na ₂ HPO ₃
13	H ₃ PO ₄ P ₂ O ₅	Ортофосфорная кислота	ортофосфат	PO ₄ ^{III}	Na ₃ PO ₄
14	HPO ₃ P ₂ O ₅	м-фосфорная кислота	метафосфат	PO ₃ ^I	KPO ₃
15	H ₄ P ₂ O ₇ P ₂ O ₅	Дифосфорная, пиродифосфорная кислота	Дифосфат, пиродифосфат	P ₂ O ₇ ^{IV}	Na ₄ P ₂ O ₇
16	H ₂ CO ₃ CO ₂	Угльная кислота	карбонат	CO ₃ ^{II}	K ₂ CO ₃
17	H ₂ SiO ₃ SiO ₂	м-кремниевая кислота	метасиликат	SiO ₃ ^{II}	Na ₂ SiO ₃
17	H ₄ SiO ₄ SiO ₂	о-кремниевая кислота	ортосиликат	SiO ₄ ^{IV}	Na ₄ SiO ₄
18	HClO Cl ₂ O	Хлорноватистая кислота	гипохлорит	ClO ^I	NaClO
19	HClO ₂ Cl ₂ O ₃ *	Хлорноватая кислота	хлорит	ClO ₂ ^I	KClO ₂
20	HClO ₃ Cl ₂ O ₅ *	Хлористая кислота	хлорат	ClO ₃ ^I	KClO ₃
21	HClO ₄ Cl ₂ O ₇	Хлорная кислота	перхлорат	ClO ₄ ^I	KClO ₄
22	H ₂ CrO ₄ CrO ₃	Хромовая кислота	хромат	CrO ₄ ^{II}	K ₂ CrO ₄
23	H ₂ Cr ₂ O ₇ CrO ₃	Дихромовая кислота	дихромат	Cr ₂ O ₇ ^{II}	K ₂ Cr ₂ O ₇
24	HMnO ₄ Mn ₂ O ₇	Марганцовая кислота	перманганат	MnO ₄ ^I	NaMnO ₄
25	H ₂ MnO ₄ MnO ₃	Марганцовистая к-та	манганат	MnO ₄ ^{II}	K ₂ MnO ₄
26	H ₃ BO ₃ B ₂ O ₃	Ортоборная кислота	ортоборат		
27	HBO ₂ B ₂ O ₃	Метаборная кислота	метаборат	BO ₂ ^I	KBO ₂
28	H ₂ B ₄ O ₇ B ₂ O ₃	Тетраборная кислота	тетраборат	B ₄ O ₇ ^{II}	Na ₂ B ₄ O ₇
29	CH ₃ COOH	Уксусная кислота	ацетат	CH ₃ COO ^I	CH ₃ COOK

Rⁿ -валентность кислотного остатка

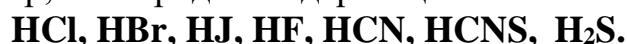
*Оксиды неустойчивы

Кислоты в качестве электролита в водном растворе образуют в виде катиона ионов водорода, и анионов кислотного остатка. Если кислота многоосновное, то диссоциация кислот идет ступенчато:



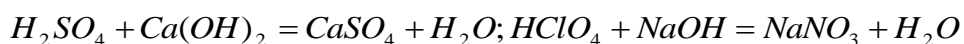
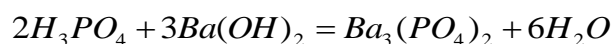
Растворы кислот имеют кислый вкус, индикатор лакмус окрашивается в присутствии оснований в красный цвет. Индикатор фенолфталеин в присутствии кислот не изменяет свой цвет.

Кислоты делятся на две группы кислородосодержащие и кислород не содержащие. Например, кислород не содержащие кислоты:

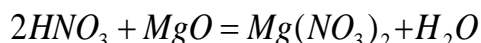
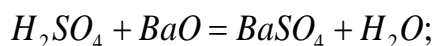


Кислородосодержащим кислотам относятся: **HNO₃, H₂SO₃, H₂SO₄.**

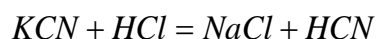
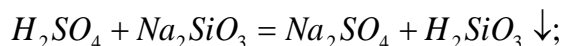
Химические свойства кислот. Кислоты также вступают в реакцию нейтрализации: $HCl + KOH = KCl + H_2O$; $HClO_4 + NaOH = NaNO_3 + H_2O$



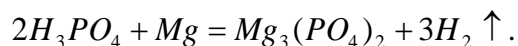
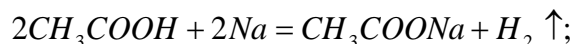
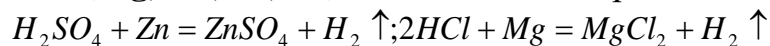
Кислоты вступают в реакцию взаимодействия с основными оксидами образуя солей и воду:



При взаимодействии кислот с солями выделяется слабая кислота и образуется новая соль:

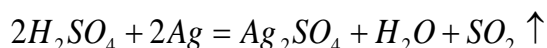
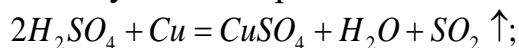


Из кислот **HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, CH₃COOH** при взаимодействии с активными металлами (**Mg, Zn, Al, Fe**) выделяется водород и соли этих кислот:

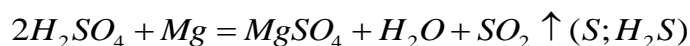


При взаимодействии этих кислот с пассивными металлами типа **Cu, Ag, Hg, Au, Pt** реакция не идет и водород не выделяется. Концентрированная серная кислота (98%) с металлами взаимодействует по-особому.

Концентрированная серная кислота с **Fe, Al, Cr, Au и Pt** не взаимодействует. При взаимодействии **Cu, Ag, Hg** с концентрированной серной кислотой реакция идет следующим образом:



При взаимодействии концентрированной серной кислоты с **Ca, Mg и Zn**:



Почти все металлы взаимодействуют с азотной кислотой. Конц. азотная кислота (63% и более) в обычных условиях не взаимодействует следующими металлами **Fe, Cr, Al, Au и Pt**. При взаимодействии металлов **Cu, Ag, Hg и Pb** с конц. азотной кислотой происходит следующая реакция:

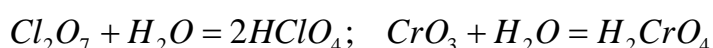
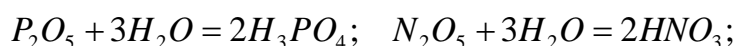
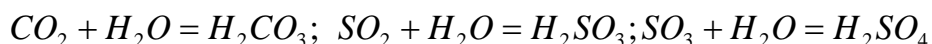


Если эти же металлы взаимодействуют с разбавленной кислотой:

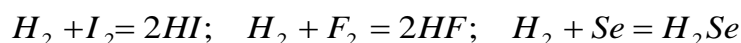
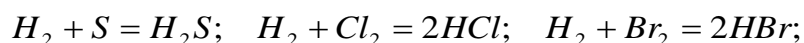


При взаимодействии активных металлов (**Ca, Mg, Zn**) с конц. азотной кислотой образуется **NO₂, N₂, N₂O**. Если эти же металлы взаимодействуют с разбавленной кислотой, то образуются **NO** или **NH₄NO₃**.

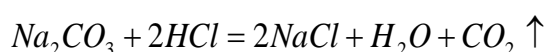
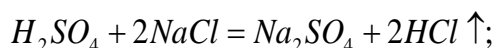
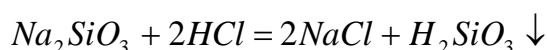
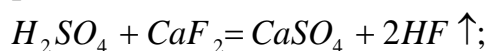
Получение кислот. При взаимодействии кислотных оксидов (кроме оксида кремния) с водой образуются кислоты:



Бескислородные кислоты могут быть получены при взаимодействии неметаллов и водорода. При этом образуются газы и при растворении этих газов в воде образуются кислоты:



При взаимодействии кислот с солями тоже образуются слабые кислоты и при этом можно наблюдать образование слабых летучих кислот (или не растворимых) или их разложения:



В промышленности азотную и серную кислот получают особыми способами.

ПЕД. ТЕХНОЛОГИИ ПО ТЕМЕ:

Метод «МШПО» (мнение, причина, пример, обобщение).

Данная технология применяется для решения спорных проблем. Всем участникам спора предоставляется возможность свободно высказать свою точку зрения и защищать ее. Метод позволит сформировать у студентов культуру ведения спора и умения защищать своего мнения.

М – изложить свое мнение;

П - причины вашего мнение;

П - приведите примеры, подтверждающие вашего мнения;

О – обобщите свое мнение.

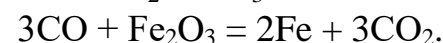
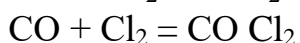
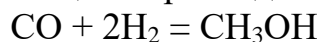
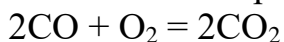
Для применения данного метода, студентов делят на маленькие группы. Каждая группа высказывает свое мнение, приводит аргументы устно или в виде соответствующих уравнений реакций. В конце преподаватель сделает общий вывод.

М – СО - оксид углерода (II), несолеобразующий, индифферентный оксид.

П - В обычных условиях индифферентные оксиды не реагируют с водой, кислотой и щелочами, поэтому они несолеобразующие.

П – СО – без запаха, без цвета и очень ядовитый газ. Чтобы очистить воздух от СО нельзя его пропустить через воду, кислоты и щелочи, так как это не дает никакого эффекта. СО не растворяется в воде, кислоте и в щелочах.

О – Индифферентные оксиды не взаимодействуют с водой, кислотой, со щелочами и не образует солей. Они могут участвовать в окислительно – восстановительных реакциях, в реакциях присоединения:



Метод «Бумеранг».

Студентов делят на 2-3 группы. Каждой группе дают приготовленные задания. Группы в течение примерно 10-15 минут, коллективно обсуждают вопросы и готовят правильные ответы. Затем группы поменяются заданиями, с целью ознакомления. После чего каждая группа отвечает на свои вопросы. Члены другой группы могут задавать вопросы дополнительно. В конце преподаватель сделает общий вывод и оценивает студентов.

Задание 1.

1. Оксиды. Оксиды неметаллов.
2. Индифферентные оксиды.
3. Основные оксиды и его свойства.
4. Получение оксидов.

Задание 2.

1. Кислотные оксиды и его свойства.
2. Оксиды металлов.
3. Амфотерные оксиды и его свойства.
4. Применение оксидов.

Метод «Вертушки».

Студентов делят на 3 или 5 групп, и раздают в каждую группу раздаточный материал. Каждая группа по отдельности отмечает правильные ответы, затем эти материалы перемещают, и опять раздают. Таким образом, материал меняется 3-5 раз. После этого преподаватель со студентами обсуждают правильные ответы.

Задание 1.

№	Оксиды	Основ. оксиды	Кислот. оксиды	Амфотер. оксиды	Индефер. Оксиды
1.	Взаимодействует с кислотами и кислотными оксидами.				
2.	Взаимодействует с основаниями и основными оксидами.				
3.	Образует солей				
4.	Не образует солей.				
5.	Не реагирует с водой.				
6.	Образуется с металлами.				
7.	Образуется при горении неметаллов.				

Задание 2.

№	Оксиды	Основ. оксиды	Кислот. оксиды	Амфотер. оксиды	Индефер. Оксиды
1.	Оксиды элементов I группы.				
2.	Оксиды элементов VII группы.				
3.	Образуется при каталитическом окислении аммиака.				
4.	Оксиды высшей степени окисления Cr и Mn.				
5.	Не растворяется в воде.				
6.	Растворяется в кислотах и в щелочах				
7.	Не растворяется в воде, в кислоте и в щелочах. Не образует солей.				

Метод «Вертушки».

Студентов делят на 3 или 5 групп, и раздают в каждую группу раздаточный материал. Каждая группа по отдельности отмечает правильные ответы, затем эти материалы перемещают, и опять раздают. Таким образом, материал меняется 3-5 раз. После этого преподаватель со студентами обсуждают правильные ответы.

Задание 1.

№	Основные классы неорганических веществ	Простое в-во	Основание	кислоты	Соли
1.	Его раствор на ощупь мыльная, и при добавлении фенолфталеин, окрашивается в малиновый цвет.				
2.	Газ, которым дышат живые организмы и растения.				
3.	Его раствор имеет кислый вкус и окрашивает лакмус в красный цвет.				
4.	Продукт взаимодействия щелочных и щелочноземельных металлов с водой.				
5.	Газ, выходящий при выдохе и продукт растворения этого газа в воде.				
6.	Используемое вещество при промышленном получении гидроксидов калия и натрия				
7.	Продукт взаимодействия щелочи и кислоты.				

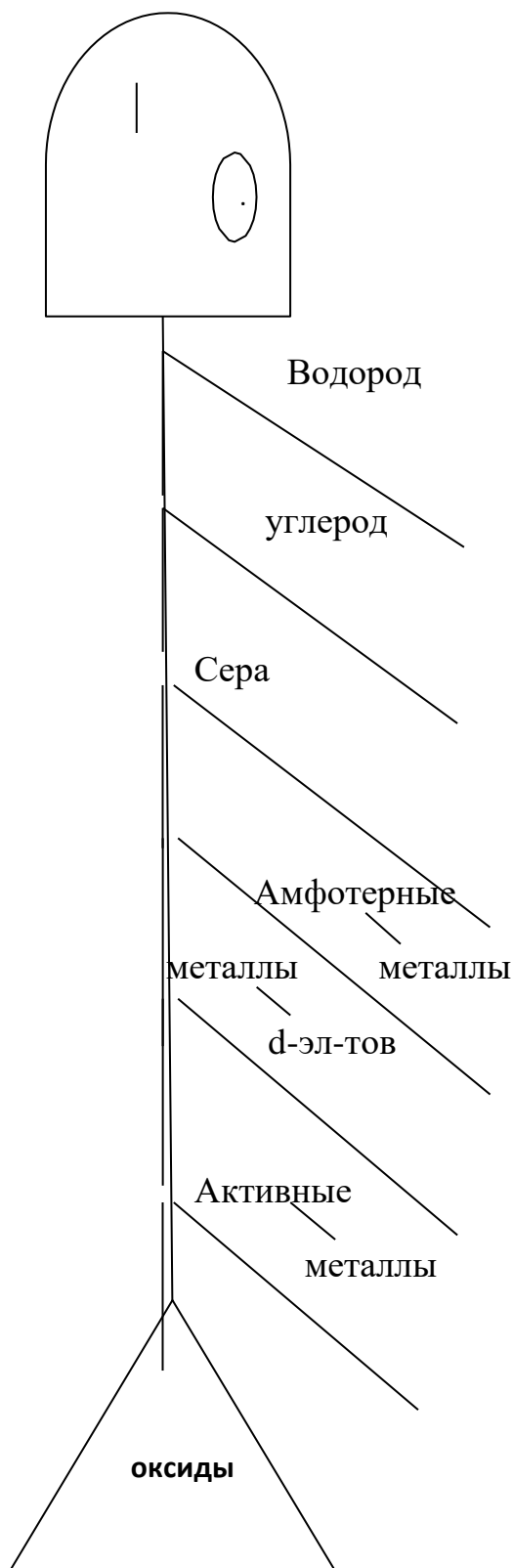
Задание 2.

№	Основные классы неорганических веществ	оксиды	кислоты	основания	соли
1.	Продукт взаимодействия основного оксида с кислотой.				
2.	Продукт коррозии железа				
3.	Продукт взаимодействия кислотного оксида с водой.				
4.	Продукт взаимодействия основного оксида с водой.				
5.	Продукт взаимодействия кислотного и основного оксида.				
6.	Используют при получении водорода электролизом.				
7.	Удушающий газ.				

МЕТОД «Скелет рыбы».

Студентам раздается раздаточный материал, в котором нарисован скелет рыбы. В центре в место головы написана общая тема, по ребрам написаны вопросы. Студенты в течение 10 минут должны писать ответы по другую сторону ребра. Преподаватель собирает и оценивает студентов.

Метод «Скелет рыбы»



МЕТОД «БУМЕРАНГ».

Студентов делят на 2-3 группы. Каждой группе дают подготовленные задания. Группы в течение примерно 10-15 минут, коллективно обсуждают вопросы и готовят правильные ответы. Затем группы поменяются заданиями, с целью ознакомления. После чего каждая группа отвечает на свои вопросы. Члены другой группы могут задавать вопросы дополнительно. В конце преподаватель сделает общий вывод и оценит студентов.

Задание 1.

1. Основания. Кислотность оснований.
2. Растворимость оснований. Получение щелочей и оснований.
3. Сильные и слабые основания.
4. Свойства амфотерных гидроксидов.

Задание 2.

1. Кислоты и типы кислот. Диссоциация многоосновных кислот.
2. Сильные и слабые кислоты. Использование индикаторов при определении среды растворов.
3. Свойства и получения кислот.
4. Структурная формула кислот и оснований.

Задание 3.

1. Соли и типы солей.
2. Получение нормальных солей.
3. Свойства и структурная формула солей.
4. Реакция взаимодействия солей с основаниями и кислотам.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1. ОКСИДЫ, ОСНОВАНИЯ И КИСЛОТЫ.

Опыты:

Необходимые оборудования и реактивы: штатив с лапкой, кристаллизатор, стеклянная палочка, колба с пластинкой, железная ложечка для сжигания, пробирки, согнутая стеклянная трубка, вата, синяя лакмусовая бумага, красный фосфор, кристаллы: ацетата натрия, хлорида натрия, растворы: конц. серная кислота, 0,05 н нитрат серебра, 2 н серная кислота.

Опыт 1. Взаимодействие основных оксидов с водой

Брать две пробирки и наливать в каждую по 3-4 мл воды. В первую пробирку положить немножко оксида кальция, а во вторую пробирку положить столько же оксида магния. Хорошо перемешать и проверить растворы индикаторами - лакмусом и фенолфталеином.

Опыт 2. Взаимодействие кислотного оксида с водой

а) 1/3 часть пробирки заполняйте с водой, и сюда же добавьте с помощью стеклянной палочки немного фосфорного ангидрида и растворяйте. Среду полученного раствора проверяйте с помощью лакмусовой бумаги. Напишите уравнение реакции;

б) к стеклянной баночке добавьте 3-4 мл воды. С помощью железной ложечки нагревайте кусочки серы до образования пламени. Пламя опускайте в баночку не касаясь дно банки. С помощью стеклянной пластинки закрывайте баночку. После горения серы уберите ложечку и хорошо смешивайте содержимое банке, проверяйте среду раствора с помощью лакмусовой бумаги. Напишите уравнения реакции.

Опыт 3. Получение и разложение основания

Налить в пробирку 1 мл раствора сульфата меди (II) и добавить 1 мл гидроксида натрия. Обратите внимание на цвет осадка. Написать уравнение реакции. Нагреть пробирку, обратить внимание на изменение цвета осадка, написать уравнение реакции.

Опыт 4. Изучение взаимодействия соли и кислоты

а) Соберите прибор как показано на рис.52. В пробирку насыпать 2 г поваренной соли и на 1/3 часть конц. серной кислоты ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$). Пробирку закройте с пробкой с газоотводящим трубкой и криво установите в штатив, второй конец стеклянную трубку положите в сухую пробирку, а конец закройте ватой. Пробирку, загруженную соли и кислоты осторожно нагревайте. При образовании белого дыма в пробирке, закройте его главным пальцем и установите в кристаллизатор с водой в обратном положении. Под водой откройте палец и изучайте растворимость кислоты в воде. Полученный раствор делите на два: к первой части раствору налейте раствор нитрата серебра, вторую часть раствора проверьте с лакмусовой бумагой и определите среду. Напишите уравнения реакций;

б) в пробирку возьмите 0,5 г сухого ацетата натрия. К полученному массу добавьте 8-10 капель разбавленного раствора серной кислоты. Образовавшийся кислоту можно определить по запаху. Напишите уравнения реакции.

Опыт 5. Взаимодействия металлов с водой

а) Налить в кристаллизатор до половины воды. Взять щипцами маленький кусочек металлического натрия и насухо вытереть с помощью фильтровальной бумагой от керосина. Осторожно бросить в воду и наблюдать за реакцией. Полученный раствор проверить фенолфталеином. Наблюдать за изменением окраски раствора. Написать уравнение реакции.

б) В пробирку налить 3-4 мл дистиллированной воды, положить туда немножко металлического магния. Нагреть пробирку до кипения. В раствор добавить 1-2 капли фенолфталеина. Наблюдать за изменением окраски раствора. Написать уравнение реакции.

Опыт 6. Взаимодействия кислотного оксида с водой

В 1/3 часть пробирки налейте воду. Туда же с помощью стеклянной палочки добавьте немного оксида фосфора(V) и растворите перемешивая. Проверить среду раствора лакмусовой бумагой. Написать уравнение реакции.

Вопросы и задание

1-задание: Напишите оксидов следующих элементов:

Na, K, Ca, Al, B, Cr, Mn, P, N, S, C, Si, Zn.

2-задание. Напишите графическую формулу следующих кислот:

H_2SO_4 , H_2CO_3 , HPO_3 , H_3PO_4 , HClO_4 .

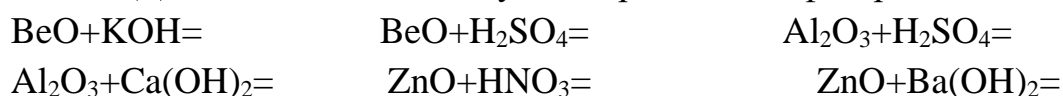
3-задание. Напишите получения следующих кислот: HNO_3 , HClO_4 , H_3PO_4 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и H_2S . Уравнивайте реакции.

4-задание. Напишите оксиды следующих элементов: Mn, Cr, Fe, S, P, C, Si, Al, Zn и Sn и среди них найдите кислотных, основных и амфотерных оксидов.

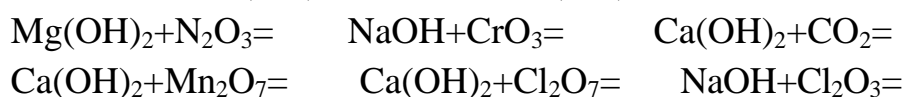
5-задание. Какие соединения образуются при взаимодействии этих оксидов: BaO, FeO, CuO, K_2O , Na_2O , CaO, MnO, SrO, CrO с водой? А какие оксиды с водой не взаимодействуют?

6-задание. Какие соединения образуются при реакции следующих оксидов: SO_2 , SO_3 , P_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7 , MnO_3 , N_2O_5 , N_2O_3 , Cl_2O , Cl_2O_3 , Cl_2O_5 , Cl_2O_7 , P_2O_3 с водой?

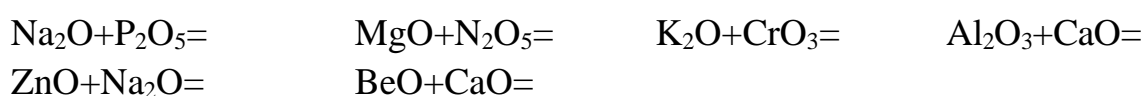
7-задание. Довести до конца следующие реакции амфотерных оксидов:



8-задание. Какие соединения образуются при реакции кислотных оксидов с щелочами? $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{P}_2\text{O}_5 =$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{N}_2\text{O}_5 =$ $\text{KOH} + \text{SO}_2 =$



9-задание. Напишите реакцию которые происходят между кислотными и основными оксидами: $\text{CaO} + \text{CO}_2 =$ $\text{BaO} + \text{P}_2\text{O}_5 =$ $\text{CuO} + \text{SO}_3 =$



10-задание. Напишите оксиды соответствующих следующим кислотам:



11-задание. Напишите оксиды соответствующих следующим основаниям:



12. Массовая доля кислорода в оксиде трехвалентного металла составляет 47,06%. Определите металл.

13. При (н.у.) сколько литр кислорода понадобится для превращения 0,5 моль оксида фосфора (III) на оксид фосфора (V)?

14. Какие из перечисленных оксидов могут взаимодействовать между собой. Напишите уравнений реакций. CaO , MgO , V_2O_3 , SO_2 , BeO , SiO , Cu_2O , CuO , P_2O_5 , Mn_2O_7 , Fe_2O_3 .

15. При нагревании 24 г оксида серы (VI) образовалось 10 л газов, объем которых измерен при температуре 600°C и давлении 290 кПа. Рассчитайте степень разложения оксида серы (VI).

16. Образец гематита содержит 75% Fe_2O_3 . Какова массовая доля железа в данном образце?

17. При сгорании 0,6 г вещества образуется 448 мл (н.у.) диоксида углерода и 0,36 г воды. Масса 1 л (н.у.) газа равна 2,68 г. Выведите молекулярную формулу вещества.

18. Из скольких граммов фосфорного ангидрида получится 392 кг ортофосфорная кислота?

19. Сколько граммов KMnO_4 понадобится, чтобы получить при (н.у.) 8 литров кислорода?

20. Сколько граммов 40% раствор серной кислоты необходимо, чтобы нейтрализовать 8 мл 1 М раствора едкого натра.

21. Определять массовую долю (%) образующейся азотной кислоты при растворении 10,8 г оксида азота (V) в 89,2 г воды.

22. Сколько граммов меди растворяется в 100 г концентрированной (63%) азотной кислоте? Сколько литров газа выделяется в результате реакции при (н.у.)?

23. При растворении магния в разбавленной азотной кислоте выделяется 5,6 л оксид азота (II) (н.у.). Определите массу магния.

24. Который из следующих веществ вступает в реакцию с гидроксидом натрия: HNO_3 , CaO , CO_2 , CuSO_4 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, P_2O_5 ?

25. Напишите графическую формулу следующих веществ:

а) H_2SO_4 , HNO_3 , H_2SiO_3 , H_2S , H_3PO_4 , HPO_3 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, H_2SO_3 , HNO_2 , HMnO_4 ;

б) NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_4$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, KOH , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$;

Тестовые задания

Вариант 1

1. Какие оксиды растворимы в растворе щелочи?

1. BeO ; 2. SiO_2 ; 3. CuO ; 4. CaO .

A) 1 и 2 B) 1 и 3 C) 1 и 4 D) 2 и 3 E) 3 и 4

2. Какие смеси растворяются в разбавленной соляной кислоте?

1. Fe и Cu; 2. Al и Mg; 3. CaCO_3 и BaCO_3 ; 4. BaSO_4 и KCl

A) 1 и 2 B) 1 и 3 C) 1 и 4 D) 2 и 3 E) 2 и 4

3. Между какими оксидами возможно химическое взаимодействие?

1. Na_2O ; 2. CuO ; 3. NO ; 4. SiO_2

A) 1 и 2 B) 1 и 3 C) 1 и 4 D) 2 и 3 E) 3 и 4

4. Вещества, в каком ряду могут взаимодействовать с KOH ?

A) Cl_2 , KCl , KHCO_3 ; B) ZnCl_2 , HCl , SO_2 ; C) MgCl_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, HNO_3 ;

D) CuSO_4 , FeO , $\text{Al}(\text{OH})_3$; E) P_2O_5 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CuO .

5. Какие продукты образуются при взаимодействии серы с концентрированной серной кислотой?

A) SO_2 , H_2O ; B) H_2O , H_2S ; C) S, S_2O , H_2O ; D) SO_3 , H_2O ; E) H_2O , H_2S , S.

6. При растворении, каких веществ в воде образуются осадок и газообразное вещество?

A) Al_2O_3 B) FeS_2 C) Al_2C_3 D) MnCO_3 E) PH_3 .

7. В каком ряду все гидроксиды взаимодействуют со щелочью?

A) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ B) $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$

C) $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_2$ D) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$

E) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$

8. Какие из перечисленных газов вступают во взаимодействие со щелочью?

1. N_2O ; 2. NO_2 ; 3. NO ; 4. C_2H_6 ; 5. CO_2 .

A) 1,2 B) 2,3 C) 2,5 D) 1,3 E) 3,5

9. В какой реакции образуется основание?

1. $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{HCl} \rightarrow$ 2. $\text{CaO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ 3. $\text{Be} + \text{NaOH} \rightarrow$

4. $\text{Cr}_2\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ 5. $\text{SO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ 6. $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$

10. Какие пары веществ могут взаимодействовать с раствором щелочи?

1. Si; 2. Cu; 3. SiO_2 ; 4. FeO .

A) 1,2 B) 2,3 C) 1,4 D) 2,4 E) 1,3

11. С каким веществом может реагировать фосфор?
 А) HCl В) H₂S С) KClO₃ D) NH₃ E) CH₃COOH.
12. Какие оксиды обладают амфотерным свойством?
 1. CaO; 2. FeO; 3. Al₂O₃; 4. SnO; 5. Mn₂O₃; 6. MnO₂; 7. CrO₃; 8. K₂O.
 А) 1,2,3 В) 5,6,7 С) 2,4,8 D) 3,4,6 E) 1,5,8
13. Ангидридом, какой кислоты является оксид хлора (VII)?
 А) хлористоводородной В) хлорноватой С) хлористой D) хлорной
 E) хлорноватистой.
14. С какими веществами могут взаимодействовать кислотные оксиды?
 А) H₂O, CaO, NaOH В) Na, O₂, S С) CO₂, Na₂O, N₂O₅
 D) NaCl, NaOH, CuO E) HCl, NaOH, CuSO₄
15. Какими свойствами отличаются CO₂ и SiO₂ друг от друга?
 1. Валентностью C и Si; 2. Степенью окисления C и Si;
 3. Типом кристаллической решетки; 4. Типом гибридизации C и Si;
 5. Температурами кипения и плавления.
 А) 1,3,5 В) 1,2,3 С) 3,4,5 D) 2,4,5 E) 1,2,5.
16. С какими концентрированными растворами кислот вступает во взаимодействие углерод?
 1. HCl; 2. HNO₃; 3. H₃PO₄; 4. H₂SO₄
 А) 1,2 В) 1,4 С) 1,3 D) 2,3 E) 2,4
17. Какие из основных оксидов могут взаимодействовать с водой?
 1. K₂O; 2. Al₂O₃; 3. CuO; 4. Na₂O; 5. Li₂O; 6. CrO; 7. ZnO 8. NiO.
 А) 1,2,3 В) 4,5,6 С) 1,4,5 D) 6,7,8 E) 2,3,8.
18. Какие из следующих оксидов металлов проявляют основные свойства?
 1. Mn₂O₇; 2. MgO; 3. Cr₂O₃; 4. MnO₃; 5. Na₂O; 6. FeO; 7. BeO; 8. ZnO.
 А) 1,2,3 В) 4,7,5 С) 1,4,5 D) 2,5,6 E) 1,3,6.
19. Какие из следующих оксидов металлов проявляют кислотными свойствами?
 1. CO; 2. Na₂O; 3. SO₃; 4. PbO; 5. CrO₃; 6. MnO; 7. NO₂; 8. NiO; 9. Al₂O₃.
 А) 1,2,3 В) 4,5,6 С) 7,8,9 D) 3, 5, 7 E) 2,4,6
20. Какие вещества растворимы в щелочи?
 1. Cr; 2. Zn; 3. Ba; 4. Al; 5. C; 6. Si.
 А) 2,4,6 В) 1,3,5 С) 2,3,5 D) 3,5, 6 E) 4,5,6
21. При взаимодействии соляной кислоты, с какими веществами выделится газообразный продукт?
 1. медь; 2. малахит; 3. перманганат; 4. поваренная соль.
 А) 1,2 В) 2,3 С) 1,3 D) 1, 4 E) 3,4
22. Какое вещество обладает свойством регенерировать воздух?
 А) Na₂O; В) Na₂O₂; С) NaBr; D) Na₂S; E) Na₂CO₃.
23. Укажите вещество, обладающее воду отнимающим свойством?
24. А) N₂O₃; В) N₂O₅; С) P₂O₅; D) H₃PO₄; E) CO₂.
25. С какими веществами может реагировать соляная кислота при комнатной температуре?
 1. Cu; 2. NaHCO₃; 3. SiO₂; 4. NaNO₃; 5. ZnOHCl.
 А) 1,2 В) 2,3 С) 3,4 D) 1,5 E) 2,5.

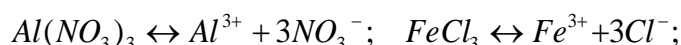
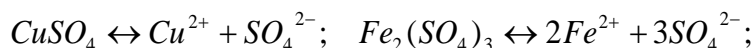
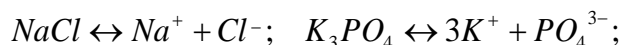
1.2. Средние, кислые, основные, двойные и комплексные соли. Их получение, строение и состояние в растворе.

Соли — это сложные вещества, содержащие атомов солеобразующего металла (NH_4^+) и кислотного остатка. Соли образуются из кислот путем замены атомов водорода кислоты на различные металлы. Например, атом водорода HCl на различные металлы типа K , Ca , Al , Sn или на ион аммония NH_4^+ , и образуются следующие соли: KCl , CaCl_2 , AlCl_3 , SnCl_4 , NH_4Cl .

Соли делятся на 5 групп. Это средние, кислые, основные, двойные и комплексные соли.

1.2.1. Средние соли

Средние соли. Они образуются только из металла и кислотного остатка. Средние соли — это продукты полного замещения водорода в кислоте на атомы металла или (NH_4^+). Средние соли диссоциируются полностью и при диссоциации образуются катионы металла и анионы кислотного остатка:



Номенклатура солей. Очень распространен международная номенклатура солей. Например:

NaCl — хлорид натрия

NaNO_3 — нитрат натрия

KCNS — роданид калия

Na_2S — сульфид натрия

K_2SO_4 — сульфат калия

K_2SO_3 — сульфит калия

Na_3AsO_3 — арсенит натрия

Na_3AsO_4 — арсенат натрия

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — фосфат кальция

Na_2SiO_3 — силикат натрия

Для солей, образованных металлами с переменной валентностью, валентность металла указывают в скобках, как в оксидах или основаниях:

Fe SO_4 — сульфат железа (II)

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — сульфат железа (III)

$(\text{Cu})_2\text{SO}_4$ — сульфат меди (I)

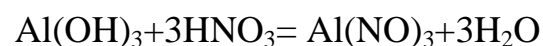
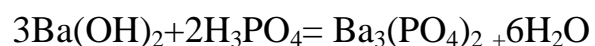
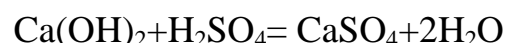
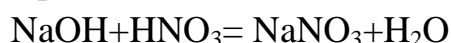
CuSO_4 — сульфат меди (II)

Название кислой соли имеет приставку *гидро*, указывающая на наличие незамещенных атомов водорода; если таких незамещенных атомов два или больше, то их число обозначается греческими числительными (ди-, три-, и т.д.). Например: NaHSO_4 — гидросульфат натрия; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ — дигидрофосфат кальция; CaHPO_4 — гидрофосфат кальция:

Аналогично основная соль характеризуется приставкой *гидроксо*, указывающей на наличие незамещенных гидроксильных групп. Например: $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ — дигидроксохлорид алюминия; AlOHCl_2 — гидроксохлорид алюминия; CuOHNO_3 — гидроксонитрат меди

Получение средних солей:

1. При взаимодействии кислот и оснований:



Такая реакция сводится к взаимодействию ионов водорода и гидроксила путем образования воды при нейтрализации: $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$

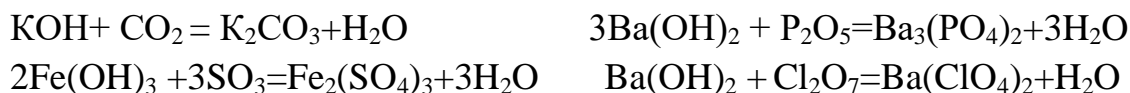
2. При взаимодействии кислот с основными оксидами также образуются средние соли:



3. Соли можно получить при взаимодействии кислот и солей:



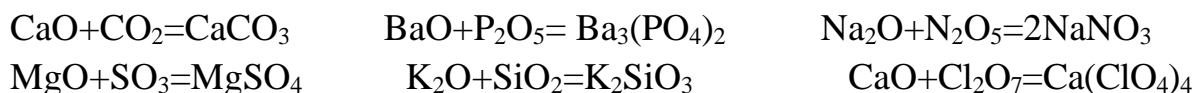
4. Взаимодействия оснований с кислотными оксидами также образуют солей:



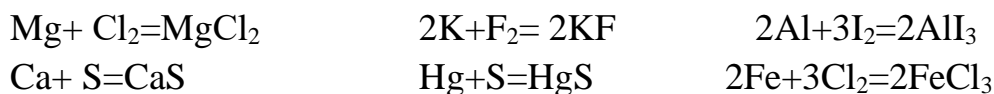
5. При взаимодействии оснований и солей также образуются новые соли:



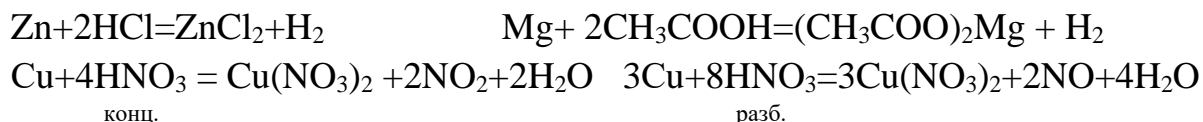
6. Образование солей происходит при взаимодействии кислотных оксидов и основных оксидов:



7. Соли образуются при взаимодействии металлов с неметаллами:



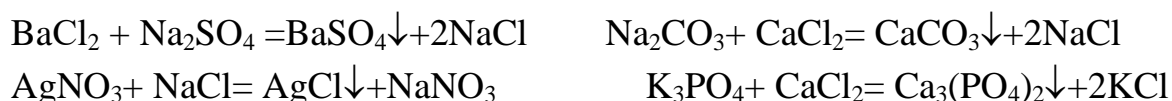
8. Образование солей происходит при взаимодействии кислот и металлов:



9. При взаимодействии солей с активными металлами происходит образование новых солей:



10. При взаимодействии двух разных солей также приведут к образованию новых солей:



1.2.2. Кислые соли

Кислые соли. В составе таких солей имеются атомы металла, атомы водорода и кислотного остатка. Обычно из одноосновных кислот кислые соли не образуются (HCl , HClO_4 , HNO_3 , HMnO_4). Для образования кислых солей кислоты должны быть многоосновными. Кислые соли — продукты частичного замещения катионов водорода в кислотах на катионы металла или (NH_4^+).

При диссоциации кислых солей образуются катионы металла, катионы водорода и анионы кислотного остатка. Обычно диссоциация кислых солей идет ступенчато:

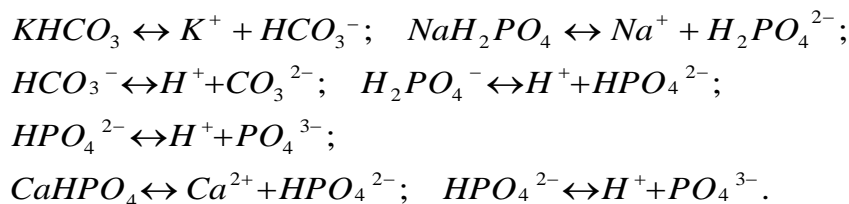
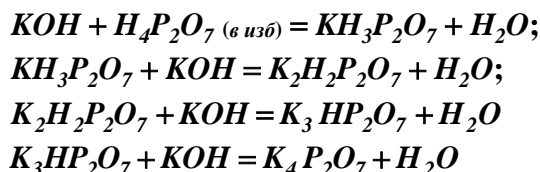
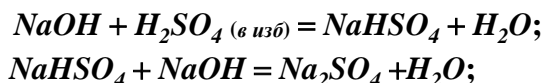
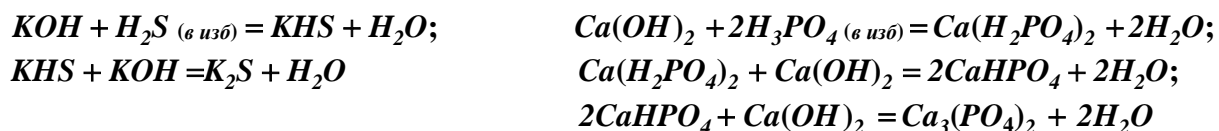


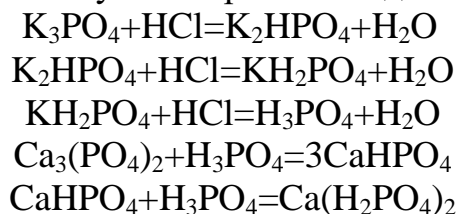
Таблица 1.3. Кислоты и соответствующим им остатки и кислые соли.

Кислоты	Кислотный остаток	Кислая соль	Название солей
H_2CO_3	HCO_3^{I}	NaHCO_3	Гидрокарбонат натрия
H_2S	HS^{I}	KHS	Гидросульфид калия
H_2SO_3	HSO_3^{I}	NaHSO_3	Гидросульфит натрия
H_2SO_4	HSO_4^{I}	KHSO_4	Гидросульфат калия
H_3PO_4	$\text{H}_2\text{PO}_4^{\text{I}}$	NaH_2PO_4	Дигидрофосфат натрия
	HPO_4^{II}	Na_2HPO_4	Гидрофосфат натрия
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^{\text{II}}$	$\text{KH}_3\text{P}_2\text{O}_7$	Тригидродифосфат калия
	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{\text{II}}$	$\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Дигидродифосфат калия
	$\text{HP}_2\text{O}_7^{\text{III}}$	$\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7$	Гидрофосфат калия

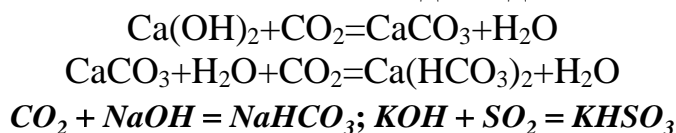
Получение кислых солей. 1. При взаимодействии многоосновных кислот с сильными основаниями и при избытке кислоты образуются кислые соли. При дальнейшем добавлении основания образуются средние соли:



2. Кислые соли могут быть получены при взаимодействии на средние соли сильных кислот:



3. При взаимодействии кислотных оксидов и оснований с начала образуется средняя соль, а при избытке кислотного оксида выделяется кислая соль:



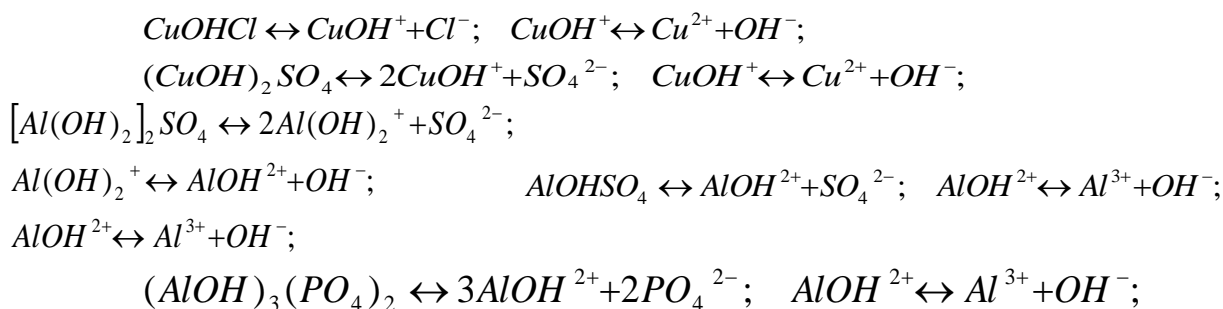
1.2.3. Основные соли

Основные соли. В составе основных солей имеются атомы металла, гидроксильная группа и кислотный остаток. Основные соли не образуются из однокислотных оснований типа **NaOH, KOH, LiOH, NH₄OH** и др. Основные соли образуются из многокислотных оснований:

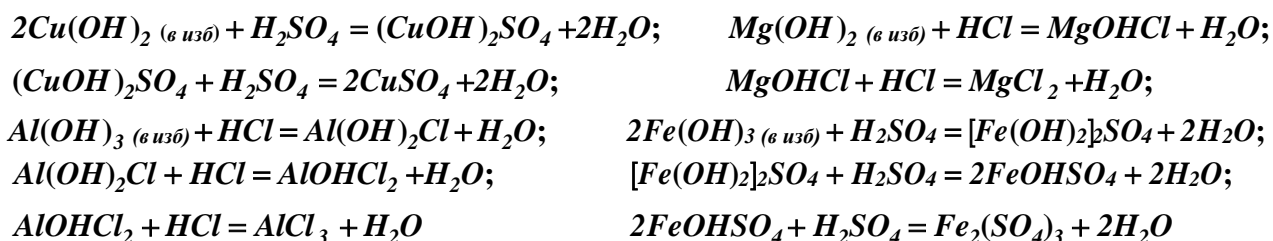
Таблица-1.4. Основания и соответствующие им остатки и основные соли.

Основания	Остаток	Основная соль	Название солей
Mg(OH)₂	MgOH^I	MgOHCl	Хлорид гидроксимагния
Cu(OH)₂	CuOH^I	CuOHNO₃	Нитрат гидроксимеди (II)
Al(OH)₃	Al(OH)₂^I AlOH^{II}	Al(OH)₂NO₃ AlOH(NO₃)₂ AlOHSO₄ [Al(OH)₂]₂SO₄	Нитрат дигидроксиалюминия Нитрат гидроксиалюминия Сульфат гидроксиалюминия Сульфат дигидроксиалюминия
Cr(OH)₃	Cr(OH)₂^I CrOH^{II}	Cr(OH)₂NO₃ CrOH(NO₃)₂	Нитрат дигидроксихрома (III) Нитрат гидроксихрома (III)
Fe(OH)₃	Fe(OH)₂^I FeOH^{II}	[Fe(OH)₂]₂SO₄ FeOHSO₄	Сульфат дигидроксижелеза (III) Сульфат гидроксижелеза (III)
Mg(OH)₂	MgOH	(MgOH)₃PO₄	Фосфат гидроксимагния

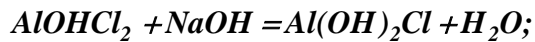
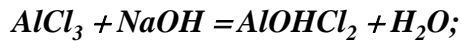
Диссоциация основных солей. При диссоциации основных солей образуются катион металла, анионы гидроксильной группы и кислотного остатка. Обычно диссоциация основных солей идет ступенчато:



Получение основных солей. 1. Основные соли получают при взаимодействии многокислотных оснований и сильных кислот. При этом основание берется в избытке:



2. При взаимодействии средних солей со щелочами получают основные соли:

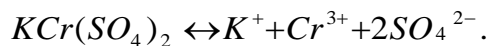
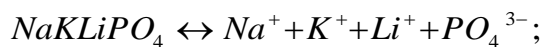
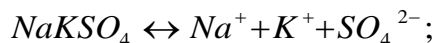


1.2.4. Двойные соли

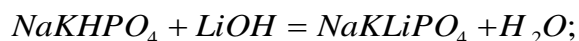
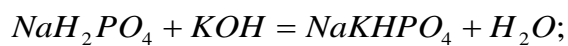
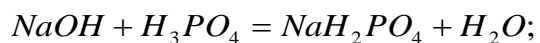
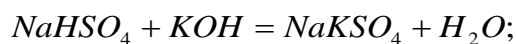
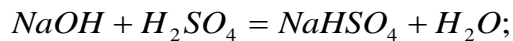
Двойные соли. Такие соли содержат в своем составе два или более разных металлов в качестве катиона. Такие соли образуются за счет вытеснения водорода разными катионами металлов из многоосновных кислот:



При диссоциации двойных солей образуются разные катионы и анион кислотного остатка. Двойные соли также подобно средним солям диссоциируют полностью:

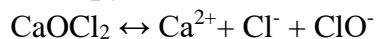


Получение двойных солей. Образуются при взаимодействии многоосновных кислот и сильных оснований:

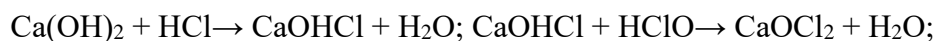


1.2.5. Смешанные соли

Смешанные соли. Такие соли содержат в своем составе один катион и несколько разных анионов. Например: $CaOCl_2$. Хлорная известь. Такие соли образуются за счет вытеснения гидроксидов на разными кислотными остатками из многокислотных оснований. При диссоциации смешанных солей образуются один катион и разные анионы (кислотные остатки). Смешанные соли также подобно средним солям диссоциируют полностью:



Получение смешанных солей. Образуются при взаимодействии многокислотных оснований и сильных кислот:



1.2.6. Комплексные (соли) соединения

Комплексные соединения. Соединения, в составе которых имеются комплексообразующий атом и лиганды называются комплексными соединениями. Вещества, образующие в растворе комплексных катионов, анионов или нейтральных частиц называются комплексными солями. У комплексных соединений имеются своеобразные свойства.

Образование комплексных соединений основывается на следующие принципы:

1. В составе комплексных соединений имеется комплексообразующий ион.

Большинство комплексообразующие ионы металлы (иногда неметаллы также встречается). К комплексообразующим ионам относятся в основном d-элементы (таблица-1.5).

2. Нейтральные молекулы или ионы, связанные с комплексообразующим ионом, называют лигандами. К лигандам относятся:

а) нейтральные молекулы: NH_3 , H_2O , CO , NO ;

б) анионы или кислотные остатки: NO_3^- , CO_3^{2-} , CN^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , J^- , OH^- .

Таблица-1.5. Валентность и координационные числа комплексообразующих ионов.

I	II	III	IV
Cu^+	Zn^{2+}	Al^{3+}	Pt^{4+}
Ag^+	Cu^{2+}	Fe^{2+}	
Au^+	Hg^{2+}	Fe^{3+}	
Hg^+	Cd^{2+}	Cr^{3+}	
Корд.ч.	2	4	6

3. Число лигандов связанных с комплексообразующими ионами называют координационным числом. Обычно координационное число два раза больше, чем валентность.

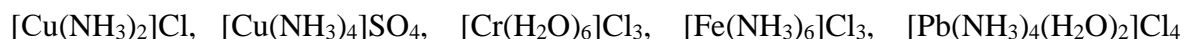
4. Комплексообразующий ион, лиганд с учетом координационного числа входят в состав внутренней сферы комплексного соединения и пишется через квадратные скобки.

5. В зависимости от природы лиганда внутренняя сфера может иметь положительный или отрицательный заряд.

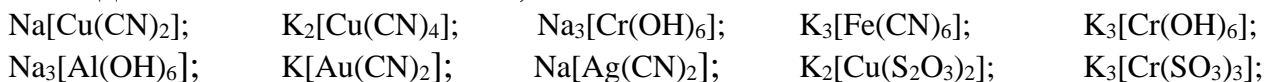
6. Ионы, не входящие во внутреннюю сферу, называются внешней сферой.

7. По заряду внутренней сферы комплексные соединения делятся на 3 типа. Катионные, анионные и нейтральные.

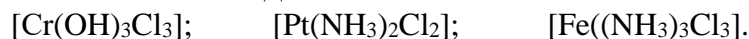
8. Если во внутренней сфере находятся нейтральные молекулы, то внутренняя сфера имеет положительный заряд. Такие комплексы относятся к катионным комплексам:



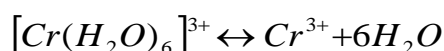
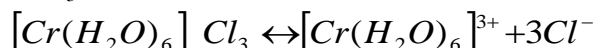
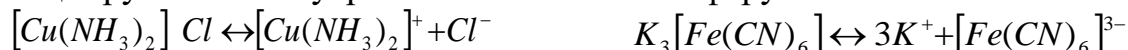
9. Если внутренняя сфера имеет отрицательный заряд то в качестве лигандов использованы анионы, то такие комплексы называются анионными:



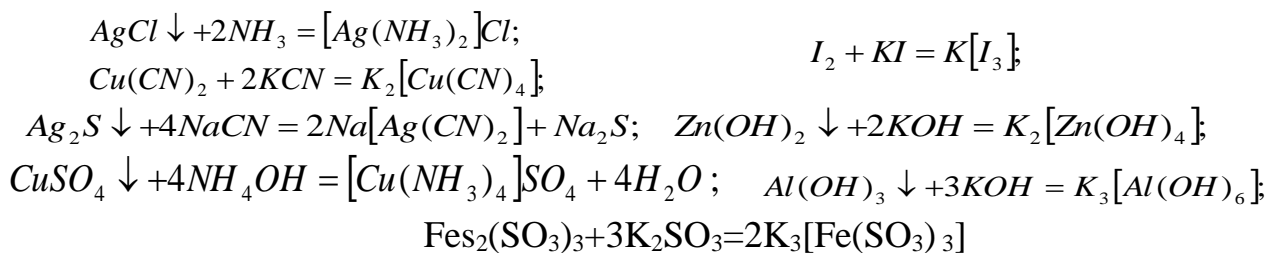
10. Есть комплексы, которые не имеют внешней сферы. Заряд внутренней сферы таких комплексов равны нулю. Такие комплексы называются нейтральными комплексными соединениями:



Комплексные соединения диссоциирует ступенчато. Сначала они диссоциируются на внутреннюю и внешнюю сферу:



При образовании комплексов происходит образование осадка, растворение осадка или же изменение окраски растворов:



В соответствующих разделах дальнейшем, отдельно будет описано номенклатура, геометрия, структура, магнитные и оптические свойства комплексов.

НОВЫЕ ПЕДАГОГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ: МЕТОД «Выбирай соперника»

Студентов делят на маленькие группы. У преподавателя на руках вопросник с 12–14 вопросами. Вопросы пронумерованы. Студент из 1-й группы выбирает себе соперника из 2-й группы и номер вопроса. Преподаватель читает вопрос. Студент из 2-й группы должен отвечать на вопрос, но если он не сможет отвечать, то студент с 1-й группы, выбравший соперника сам должен отвечать. На дополнение имеют право только студенты выбравшего номер вопроса. А потом студент из 2-й группы выбирает соперника и вопроса, и т.д.

Вопросы:

1. Средние соли
2. Кислые соли
3. Основные соли
4. Двойные соли
5. Комплексные (соли)

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2. СОЛИ.

Опыты:

Необходимые оборудования и реактивы: аппарат Киппа для получения углекислого газа, фарфоровая чашка, лакмусовая бумага, стеклянные палочки, пробирки, металлический цинк.

Растворы: гидроксид бария 2 н, 2 н соляная кислота, едкий натрий, сульфат натрия 0,5 н, нитрат серебра 0,05 н, хлорид железа (II) 0,5 н, хлорид или нитрат бария 0,5 н, сульфат калия 0,5 н, сульфат магния 0,5 н, хлорид кобальта 0,5 н, гидроксид аммония 0,5 н.

1. Опыт. Реакция нейтрализации

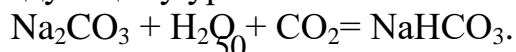
Налить в коническую колбу 10 мл 2 н раствор гидроксида натрия. Добавить 1-2 капли фенолфталеина. Добавить по каплям 2 н раствора соляной кислоты до исчезновения окраски.

2. Опыт. Взаимодействие соли с кислотами

В пробирку положить 0,5 г сухого ацетата натрия и наливать 2 мл разбавленной серной кислоты. По запаху можно определять полученную уксусную кислоту. Написать уравнение реакции.

3. Опыт. Получение кислой соли

В пробирку налить 2-3 мл 80% спиртовой раствор Na_2CO_3 . Пропустить туда с аппарата Киппа оксид углерода (IV). Наблюдать получения белого осадка. Реакция протекает по следующему уравнению:



4. Опыт. Получение основных солей

а) в две пробирки налить по 2 мл 2 н раствора сульфата меди (II). В первую пробирку налить в избытке, а во вторую налить немного раствора едкого натра. Нагревать оба пробирки. Наблюдать в первой пробирке почернение, из-за разложения образовавшегося гидроксида меди (II). Во второй пробирке из-за образования основной соли не наблюдается изменение окраски. Написать уравнение реакции.

б) в пробирку взять 3-4 мл 2 н раствора хлорида кобальта (II). Добавить немного 2 н раствор едкого натрия, при этом образуется основная соль синефиолетового цвета. Продолжаем добавления раствора едкого натрия, при этом наблюдаем изменение окраски осадка из-за образования из основной соли гидроксида кобальта (II). Написать уравнение реакции.

5. Опыт. Получение комплексной соли

Налить в пробирку 1 мл 0,5 н раствора CuSO_4 и добавить по каплям 0,5 н раствор аммиака до образования осадка. Взболтать пробирку.



Добавить раствор аммиака до растворения образовавшегося осадка. Написать уравнение реакции образования сульфата тетрааминмеди (II).

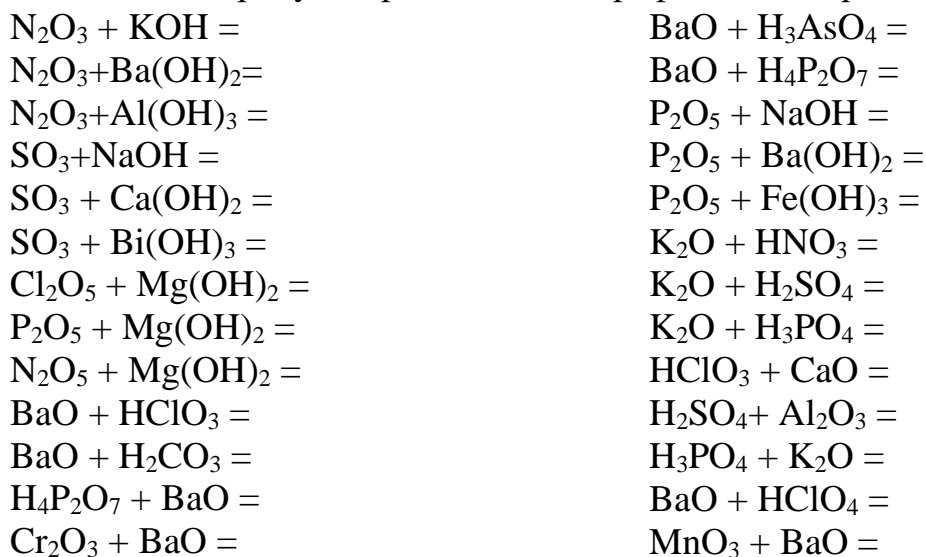
Вопросы и задания

1- задание. Напишите реакцию получения следующих солей:

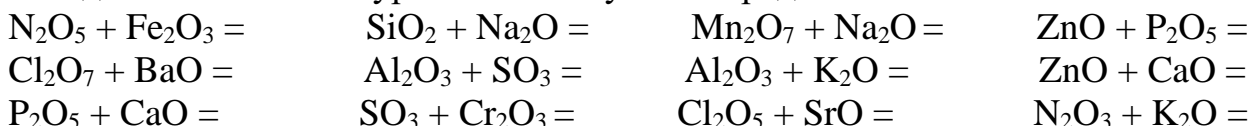


2- задание. Написать графическую формулу следующих солей: K_2SO_4 , CaSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, Na_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, AlPO_4 , $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$.

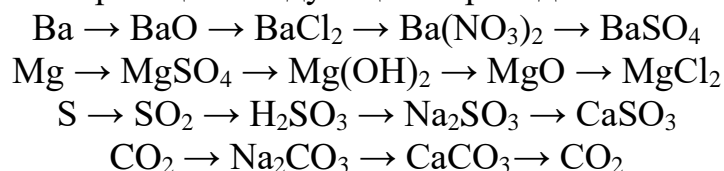
3- задание. Напишите продукты реакции и их графические строения:



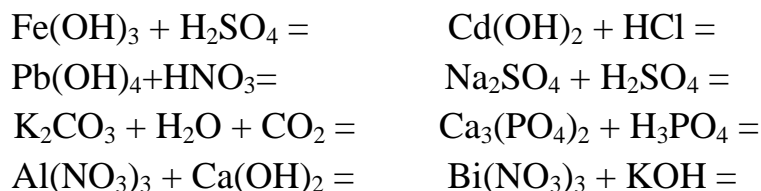
4- задание. Напишите уравнения получения средних солей:



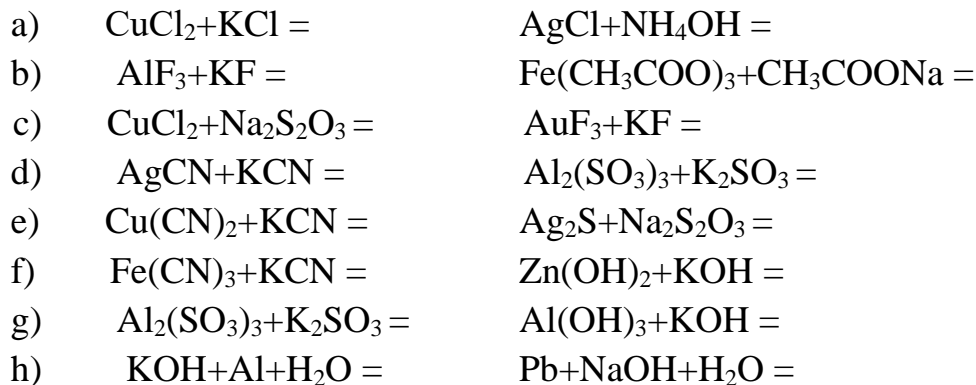
5- задание. Напишите реакций следующих переходов:



6. Какое количество серебра нужно растворить в концентрированной азотной кислоте, чтобы получить 100 г нитрата серебра?
7. Напишите образования кислых солей при взаимодействии KOH, Ca(OH)₂ с H₃AsO₄, H₄P₂O₇, H₂SO₄.
8. Напишите образования основных солей при взаимодействии Cu(OH)₂, Bi(OH)₃ с H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃.
9. Напишите структурную формулу следующих солей: K₂CrO₄, KClO₄, Na₂B₄O₇, KMnO₄, NaH₂AsO₄, [Al(OH)₂]₂SO₄, Bi(OH)₂NO₃, Ca(HCO₃)₂, Al₂(SO₄)₃, [Cr(OH)₂]₃PO₄, Ba(HCr₂O₇)₂.
10. Какую реакцию на лакмус будет показывать раствор, содержащей 30 г азотной кислоты, после добавления к нему 20 г гидроксида калия? Какова масса образующейся соли?
11. Какая масса хлорида серебра получится при взаимодействии 10 г хлорида натрия и 17 г нитрата серебра? Какие вещества будут находиться в растворе по окончании реакции? Какова их масса?
12. Какое количество сульфата цинка можно получить при взаимодействии 150 г металлического цинка с разбавленной серной кислотой?
13. Сколько литров оксида углерода (IV) необходимо (н.у.) для получения гидрокарбоната бария из 2 г карбоната бария?
14. В 2 молярный раствор серной кислоты добавили 2 молярный раствор едкого натрия и выпаривали досуха. В результате, какой соль образовалось и сколько?
15. Сколько кг едкого натрия понадобится, чтобы превратить 4,9 кг серной кислоты в кислую соль?
16. Чтобы нейтрализовать, 1,47 г ортофосфорной кислоты использовано 1,2 г едкого натрия. В результате какая соль образовалось, и сколько граммов?
17. Напишите уравнений реакций следующих превращений:
- Al → Al₂(SO₄)₃ → Al(OH)₃ → Al(OH)₂Cl → AlOHCl₂ → AlCl₃
 - Cu(NO₃)₂ → CuOHNO₃ → Cu(OH)₂ → CuO → CuSO₄
 - Na → NaOH → NaH₂PO₄ → Na₃PO₄
18. Через 80 г 10% раствор гидроксида натрия (ρ=1г/см³), пропустили 2,24 л сероводород. Определить состав и массу полученной соли.
19. Чтобы образовалось кислая соль, сколько граммов сероводорода надо пропустить через раствор, в котором содержится 28 граммов едкого калия?
20. Напишите графическую формулу следующих веществ:
- NaHCO₃, Ca(HSO₃)₂, NaH₂PO₄, Na₂HPO₄, Ca(H₂PO₄)₂, NaHSO₄, Ba(H₃P₂O₇)₂, Ba₂P₂O₇, BaH₂P₂O₇, Ba₃(HP₂O₇)₂;
 - Fe(OH)₂Cl, FeOHNO₃, CuOHCl, (ZnOH)₂SO₄, [Al(OH)₂]₂SO₄, CrOH(NO₃)₂, NiOHNO₃, (CuOH)₂SO₄, MgOHCl;
 - CaSO₄, Ca₃(PO₄)₂, Al₂(SO₄)₃, Fe(NO₃)₃, FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃, Ca₂P₂O₇, KMnO₄, K₂MnO₄, K₂Cr₂O₇.
21. Напишите всех солей, которые могут образоваться в ходе реакции:
- $$\text{KOH} + \text{H}_3\text{AsO}_4 = \qquad \qquad \text{Ba(OH)}_2 + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 =$$



22. Напишите реакции образования комплексных соединений:



Тестовые задания

1. В каких молярных соотношениях нужно смещать Fe(OH)_3 и H_3PO_4 , чтобы получить гидрофосфат железа (III)?
A) 3:1 B) 1:1 C) 1:2 D) 3:2 E) 2:3.
2. Какие соли разлагаются при нагревании без остатка?
A) NaNO_3 B) AgNO_3 C) KHCO_3 D) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ E) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
3. При опускании, каких металлов в раствор $\text{Cu(NO}_3)_2$ выделяется медь?
4. A) Ag, Mg, Al; B) Hg, Ag, Pt; C) Fe, Hg, Ag; D) Pb, Zn, Ag; E) Al, Zn, Fe.
5. По каким реакциям нельзя получить железо?
1) $\text{FeCl}_3 + \text{Mg} \rightarrow$ 2) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cu} \rightarrow$ 3) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow$
4) $\text{Fe}_2\text{SO}_4 + \text{Hg} \rightarrow$ 5) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow$
A) 1 и 4 B) 2 и 4 C) 2 и 3 D) 1 и 2 E) 3 и 5
6. Какова масса твердого продукта, образующегося при прокаливании 11,1 г малахита? ($M_r [\text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{CuCO}_3] = 222$ г/моль)
A) 4 г B) 8 г C) 6 г D) 10 г E) 11 г
7. Какие вещества образуются при сжигании цинковой обманки на воздухе?
1. Основной оксид; 2. Кислотный оксид; 3. Амфотерный оксид; 4. Средняя соль.
A) 1 и 2 B) 1 и 3 C) 2 и 3 D) 1 и 4 E) только 4

1.3. СТРОЕНИЕ АТОМА

1.3.1. Строение атома

Долгое время в науке считалось, что атомы — неделимые. Существовало мнение что в атоме не может быть других более мелких частиц. В то же время нельзя было превращение элемента одного атома на элемент другого атома.

Однако в начале XIX века английский физик Дж.Томсон открыл электрон. Электрон считается наименьшей частицей атома и имеет отрицательный заряд. Масса электрона равна $9,1095 \cdot 10^{-28}$ г. Это 1843 раза меньше атомной массы водорода. Заряд электрона принято равным -1.

Электрон имеет отрицательный заряд, однако атом электронейтрален. Значит в составе атома имеется и положительно заряженная частица. После открытия радиоактивности было установлено, что атом содержит еще мельчайших частиц.

Явления радиоактивности был открыт в 1896 г. французским ученым Анри Беккерелем. Он определил, что уран и его соединения способны излучать невидимых к глазу частиц.

В настоящее время имеются три вида излучений. Это α -, β - и γ - излучения. При воздействии магнитного поля эти излучения делятся на три части.

α - излучения при воздействии магнитного поля движутся к отрицательному полюсу, значит эти частицы имеют положительный заряд. Каждая α - частица образована из атомов гелия при потери 2-х электронов. Поэтому α - частицы имеют заряд +2, а атомная масса частиц как у гелия. Присоединяя электронов на воздухе α - частицы превращаются на атомы гелия.

β - излучения состоят из пучка электронов. Такие частицы движутся со скоростью 200000 км/сек, а при воздействии магнитного поля движутся к положительному полюсу.

γ - излучения состоят электромагнитных волн. Они не имеют заряда. Радиоактивный распад частиц идет с выделением большого количества энергии.

1.3.2. Ядерное строение атома

Впервые теория строения атома было создано английским ученым Дж.Томсоном в 1903 г. Эта теория называется ион-электронной или статической теорией.

Согласно теории Томсона, атом представляет собой положительно заряженный шар, внутри которого колеблются электроны. Положительно заряженная часть атома заполняет его основную часть.

В 1911 году Эрнест Резерфорд (1871-1937) создал динамическому или ядерную строение атома. Для подтверждения свою теорию он изучал прохождение α -частиц через тонкую металлическую (золотую) фольгу. Если через отверстие (L) пропустить α -излучения из источника (K), проходя через металл эти частицы оставляют след на экране (E). Э. Резерфорд изучал прохождение α -частиц через тонкую фольгу металла (M) и обнаружил самопроизвольное рассеивание α -частиц (рис.1.3.1). Это явление известно всему миру как опыты по рассеиванию α -частиц. Рассеивание α -частиц не может быть объяснено на основе теории Томсона. Только высокая концентрация положительных зарядов способен изменять направление α -частиц. Из-за этого пришлось отказаться от теории Томсона.

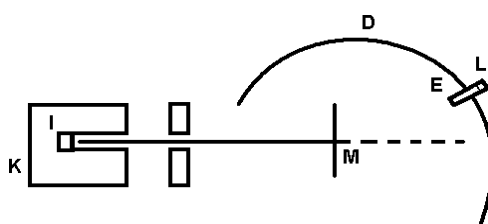


Рис.1.3.1. Рассеивание α - частиц через металлическую фольгу.

Если пропускать α -частицы через металлическую фольгу с толщиной около 100000 атомов, то в основном α -частицы проходят через фольгу. В экране покрытой сульфидом цинка наблюдаются вспышки, вызванной ударом α -частиц на экран. Все-таки иногда наблюдался изменение направления α - частиц. Основываясь на эти опыты Е. Резерфорд пришел к выводу, что в центре атома находится ядро. Проходя вблизи ядро α -частицы меняют направление движения (рис.1.3.2.)

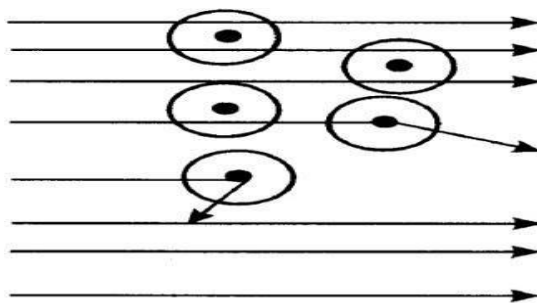


Рис.1.3.2. Прохождение α -частиц через металлическую фольгу

На основе опытов изменения направления α - частиц Э. Резерфорд создал планетарный модель строения атома.

Согласно этой теории в центре атома находится ядро очень малого размера. Вся масса атома сосредоточена в его ядре. Вокруг ядра движутся отрицательно заряженные электроны. Центробежные силы препятствуют притяжению электронов к ядру.

Если атом имеет размер 10^{-11} м, то размер ядра достигается приблизительно 10^{-16} м. По сравнению атома ядро 100000 раза меньше. Поэтому большинства α -

частицы через металлическую фольгу легко проходят и не изменяют направление. Если α -частицы проходят вблизи ядра, то меняют свое направление. Изменение направления α -частиц не только доказывает существование ядра, но и дает возможность определять их заряды. Порядковый номер элементов в периодической системе указывают на заряде ядра, число протонов и вокруг движущийся электронов.

В 1913 году ученик Резерфорда английский ученый **Г.Мозли (1887-1015)** проверяя рентгеновских спектров элементов нашел зависимость между порядковым номером элемента и частотой волны рентгеновских излучений:

$$\sqrt{\nu} = A(z - b)$$

Где z – порядковый номер элемента; A , b постоянные числа; ν -частота волны рентгеновских излучений. Иногда в формулу вместо ν -ставят $\nu = 1/\lambda$ λ -длина волны рентгеновских излучений.

На основе формулы Г. Мозли измеряя длины волны рентгеновских излучений можно найти порядкового номера элементов. Закон Мозли показал, что химические элементы правильно расположены в периодической таблице Д.И.Менделеева. На основе изучения рентгеновских спектров был открыт $Z=75$ элемент рений. Согласно этому закону, порядковый номер элемента, это не просто нумерация, но и показывает заряд ядра каждого атома данного элемента, и многие свойства атома зависит от заряда ядра.

Например, в атоме натрия ${}_{11}\text{Na}^{23}$ имеется 11 протонов и 11 электронов. Протоны и нейтроны разновидности одной частицы нуклона. Масса протона 1,0073 а.е.у. заряд равен +1. Масса нейтрона равна 1,0087 заряд равна нулю. Изучая взаимодействия атома Ве с α -частицами в 1932 году английский физик Дж. Чэдвик открыл нейтральной частицы и назвал нейтроном (${}^1_0\text{n}$).

В 1932 году после открытия нейтрона **Д.И.Иваненко и Гейзенберг** предложили протонно-нейтронную теорию строения ядра. Согласно этой теории в ядре расположены протоны и нейтроны. Число нейтронов определяют по формуле:

$$N = A - Z$$

N -число нейтронов в атоме; A -атомная масса элемента; Z -порядковый номер элемента.

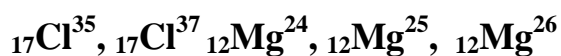
Протоны и нейтроны удерживаются в ядре ядерными силами. Эти силы действуют в очень коротких расстояниях (10^{-16} м). В ядре возможны реакции превращения нейтронов в протоны или наоборот:



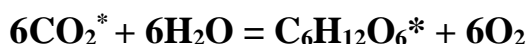
${}^0_{-1}\text{e}$ и ${}^0_{+1}\text{e}$ электрон и позитрон.

1.3.3. Изотопы, изобары и изотоны

Набор атомов одинаковом зарядом ядра, но с различными атомными массами называют изотопами. В составе этих частиц количество нейтронов различны.

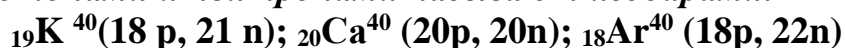


«Меченные атомы» или индикаторные изотопы часто используются в химических и биологических процессах. В качестве таких индикаторов применяют O^{18} и C^{13} . Например, для выяснения процесса фотосинтеза был использован CO_2 содержащий изотоп кислорода O^{18} (O^*). При этом изотоп оказался в составе глюкозы:



Фармацевтическом анализе часто используют радиопрепаратов. Для оценки качества радиоактивных препаратов измеряют концентрацию β - или γ -препаратов методом спектрофотометрии.

Набор частиц с одинаковым количеством нуклонов (атомных масс), но с разными протонами и нейтронами называют изобарами.



Изотоны это частицы, которые имеют одинаковое количество нейтронов.



Для определения возраста горных пород, минералов и веществ органической природы известны несколько способов применения изотопов. При этом используют изотопов свинца, гелия и углерода. Время полураспада изотопов C^{14} составляет 5710 лет. Этот изотоп образуется в атмосфере при различных космических излучениях и живые организмы их усваивают. После гибели организма концентрация изотопа будет уменьшаться. Сравнивая концентрацию углерода в атмосфере и в археологической находке, устанавливают возраст данного объекта.

1.3.4. Ядерные реакции

Реакции, происходящие в ядре и изменения при нем изучаются в ядерной физике. В ядерных реакциях из-за перераспределения протонов и нейтронов в ядре образуются новые химические элементы.

В настоящее время на основе ядерных реакций можно получить практически всех элементов периодической таблицы. Для осуществления ядерных реакций на ядро атома воздействуют нейтронами, протонами, α -частицами или другими ядрами. В этих реакциях частицы должны иметь большую энергию и скорость. Время жизни нового ядра, образованного при взаимодействии ядра атома с какими-то частицами составляет 10^{-7} с. Это частица в свою очередь может испускать элементарных частиц и превращаться на новую и более легкое ядро.

В 1919 году первая ядерная реакция осуществлена Э. Резерфордом. Он взаимодействовал элемента ${}^7_{14}\text{N}$ с гелием синтезировал ${}^8_{17}\text{O}$:



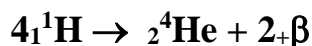
Открыты ряд новых элементов в результате бомбардировки атомов тяжелых металлов с частицами, обладающими большой скоростью и высокой энергией. При бомбардировке урана ускоренными нейтронами образуется элемент 93-нептун. При этом последовательно идут несколько ядерных реакций. В 1939 году открыто спонтанное деление урана горячими нейтронами:



Деление тяжелых ядер самопроизвольно двум (иногда четыре) новым частицам приводят к образованию новых ядер. Деление ядра приводят к выделению большого количества энергии. И в этой реакции наблюдается выделение 200 МэВ энергии. При этом выделяется $19,2 \cdot 10^9$ кДж/ моль энергии, которая равноценно энергии выделяемое 2 миллиона кг высоко качественного угля.

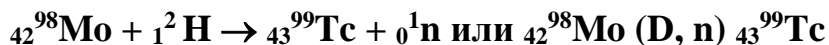
В ядерных реакциях при расходе одного нейтрона выделяется два или трех нейтронов и в свою очередь идет цепная реакция. Взрыв атомной бомбы основано на эти реакции. Управляемые ядерные реакции урана или плутония используется в ядерных реакторах при получении электроэнергии.

Большое практическое значение имеет управляемые термоядерные реакции. Термоядерные реакции идут при очень высоких температурах, например, при 10^7 К. Синтез ядра гелия осуществляется по этой реакции:



В термоядерных реакциях выделяются большое количество энергии. На 1 г водорода выделяется 6,87 МэВ энергии или 644 миллион кДж/ моль энергии. При сжигании 15 миллиона кг высоко качественного угля выделяется такое же количество энергии.

Первый химический элемент, полученный на основе ядерных реакций, считается технеций. Для его синтеза на изотоп молибдена действуют дейтронами:



В последствии получены 85-элемент астат, 61-элемент прометий, 87-элемент франций.

Для получения трансурановых элементов в ядерных реакциях используют α - частиц, нейтронов, дейтронов и ионов разных элементов с высокой энергией. В принципе можно получить фактически всех изотопов трансурановых элементов воздействуя на изотопы нейтронов в ядерных реакторах. На основе этих реакций получены трансурановые элементы до фермия ($z=100$). В будущем также для получения более тяжелых элементов могут быть использованы ядерные реакции.

Радиопрепараты используются для лечения различных онкологических болезней и для выяснения причин заболеваний. Незнание свойств радиопрепаратов приводит к тяжелым последствиям как у больных и обслуживающего персонала.

Изотопы следующих элементов: H^3 , C^{11} , C^{14} , O^{15} , P^{30} , P^{32} , K^{43} , Fe^{52} , Fe^{55} , Co^{57} , Co^{58} , I^{126} , Hg^{203} в настоящее время широко используются в фармации. Главным в фармацевтическом анализе является наличие примесей в составе радиоизотопов и их подлинность. Для количественного анализа изотопов используют радиометрический метод и ядерную спектрометрию.

В практической медицине радиоактивные изотопы применяются для лечения различных онкологических заболеваний. Для обнаружения болезней щитовидной железы используется изотоп йод-31. Меченные нуклиды фосфора-32, цинка-65, золота-198 и фосфата натрия назначаются при лечении хронического лейкоза.

Опыты показывают, что радиоактивное излучение останавливают развитие раковых клеток и даже приводят к распаду таких клеток в составе организма. Радиоактивный изотоп кобальт-60 применяется при облучении с γ -излучением для лечения онкологических больных. Главным преимуществом этого изотопа считают его легкий распад при введении в организм.

Для изучения обмена веществ в организме в качестве индикаторного электрода используют меди-64, серебра-110 и золота-198 в процессе биологических, биохимических и клинических исследованиях.

1.3.5. Атомные спектры

Ядерное строение атома является главным шагом при изучении строения вещества. **Теория Резерфорда имеет два противоречия:**

-эта теория не смогла объяснить устойчивость атома. Электрон, вращаясь вокруг ядра испускает электромагнитные излучения и теряет свою энергию и должен приближаться к ядру. Исчерпав всю энергию, он должен «упасть» к ядру. Однако атом является устойчивой системой и достаточно долго существует.

-строения атома по Резерфорду дает неправильные представления о характере атомных спектров. Вращаясь вокруг ядра, электрон все время приближается к ядру и должен менять скорость вращения. Частота испускаемого излучения электрона должен соответствовать частотой вращения и должен непрерывно изменяться. Значит спектр излучения атома должен быть непрерывным. Однако атомные спектры являются линейчатыми. Например, пары калия дают спектр, состоящий из трех линий- два красных и один фиолетовый.

Таким образом, теория Резерфорда не смог объяснить устойчивость атома и линейчатый характер атомных спектров.

Известно, что раскаленное твердое тело или жидкость через стеклянную призму дает сплошной спектр. Излучения, испускаемые раскаленными газами и парами, имеют линейчатый характер. Такие спектры характерны для каждого элемента и используется в спектральном анализе.

1.3.6. Квантовая теория света

В 1900 году немецкий физик Макс Планк (1858-1947) показал, что лучистая энергия испускается и поглощается нагретым телом не непрерывно, а дискретно, т.е. отдельными порциями. Энергия такой порции (E) связан частотой излучения ν и имеет формулу:

$$E = h \cdot \nu$$

Эту формулу принято называть формулой Планка, где h - коэффициент пропорциональности и константа Планка, численное значение которой равно $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·сек.

В 1905 г. известный немецкий ученый Алберт Эйнштейн (1879-1955) при изучении фотоэлектрического эффекта установил, что электромагнитные излучения распространяются в виде фотонов (порциями или квантами). Отсюда можно сделать важное заключение о том, что световые излучения есть пучки материальных частиц. Энергия фотонов определяется по формуле Планка. Квантовая теория света подтверждает факт неделимости фотонов. Световые излучения оставляют след в фотографической бумаге и проявляют свойства частицы. Обладая свойством и частицы, и волны световые излучения могут подвергаться интерференции и дифракции. Итак, фотоны обладают свойством частицы и волны.

Строение электронных оболочек по теории Бора. Датский физик Нильс Бор (1885-1962) учитывая ядерную модель атома, квантовую теорию света и дискретную природу излучений создал свою теорию. При этом энергия электрона в атоме меняется дискретно. Энергетические состояния атома квантованы.

Теория Бора была сформулирована в виде трех постулатов:

- 1. Электрон может вращаться вокруг ядра не по любым, а только по круговым орбитам. Такие орбиты получили название «стационарные».**
- 2. Двигаясь по «стационарным орбитам», электрон не излучает электромагнитной энергии.**
- 3. Излучение электромагнитной энергии происходит при скачкообразном переходе с одной «стационарной орбиты» на другую. Выделенная или поглощенная энергия определяется по разности энергии атома в конечном и начальном состоянии:**

$$h \cdot \nu = E_2 - E_1$$

$E_2 - E_1$ -разность энергии в конечном и начальном состояниях.

На основе теории Бора был рассчитан спектры атома водорода, что оказался хороший соответствию с теорией. Одним из недостатков теории Бора неясность расположения электрона в процессе перехода из одной орбиты в другую. Переход из одной орбиты в другую не может совершатся мгновенно. Эта теория не смогла объяснить спектральных характеристик много электронных атомов. Остался также неясным интенсивность линий в атомном спектре водорода. Теория Бора имела огромное значение в развитии представлений о строении атома.

1.3.7. Теоретические основы квантовой механики

Раздел физики, описывающие движение и взаимодействие микрочастиц называется квантовой или волновой механикой. К микрочастицам относятся атомы, электроны, фотоны, нейтроны и др. Законы микромира отличаются от классических законов макрочастиц. Квантовая механика основывается на квантовании энергии, волновом характере движения микрочастиц и статическом характере описания движения микрообъектов.

Фотоэлектрический эффект, излучение раскаленных твердых тел, атомные спектры элементов и др. позволяют сделать вывод о том, что энергия распространяется, излучается и передается в виде квантов, не непрерывно, а дискретно, в виде отдельных порций.

1924 г. Французский физик де-Бройль (1892-1987) выдвигал идею о применении корпускулярно-волнового дуализма не только к фотонам, но и для электронов. Учитывая скорость движения электронов (v) и массу(m) с длиной волны (λ) он вывел формулу:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

В последствии для потока электронов обнаружено наличие дифракции и интерференции. Исследуя строение веществ с помощью потока электронов в настоящее время разработаны методы электронографии. Таким образом, для электрона присуща корпускулярно-волновая двойственность.

В квантовой механике для определения природы микрочастиц применяют принцип неопределенности, разработанный немецким физиком **Вернером Гейзенбергом (1901-1976)** в 1927 году:

Невозможно одновременно определить и скорость, и положение микрочастицы (ее координаты). Математическое выражение принципа неопределенности имеет вид:

$$\Delta q \cdot \Delta V \geq \frac{h}{m}$$

Произведение неопределенностей положения и скорости не может быть меньше h/m .

1.3.8. Уравнение Шредингера

В 1926 году для описания состояния электрона около ядерном пространстве Эрвин Шредингер (1881-1967) предложил уравнение, которое связывает волновую функцию электрона (ψ) с потенциальной энергией (U), а также его полной энергией (E):

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

Где, $\nabla^2 \psi = \partial^2 \psi / \partial x^2 + \partial^2 \psi / \partial y^2 + \partial^2 \psi / \partial z^2$ сумма вторых производных волной функции по координатам x, y, z ; m - масса электрона; h -постоянная Планка.

1.3.9. Квантовые числа

Атомные орбитали описываются с помощью квантовых чисел: обозначая их n –главное квантовое число; l -орбитальное квантовое число; m_l –магнитное квантовое число.

1. Главное квантовое число показывает запас энергии электрона, а также номера и размера энергетической облака. n может принимать значения от 1 до ∞ . Энергия электрона в атоме квантована. Чем больше n , тем больше запас энергии электрона в атоме.

Для энергетических слоев атома принято соответствующие обозначения:

Главное квантовое число, n	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение энергетического слоя	K	L	M	N	O	P	Q

2. Орбитальное (азимутальное или побочное) квантовое число (l) определяет энергию электрона и форму электронной облака. На каждое значение главного квантового числа соответственно принимается значение орбитального квантового числа от 0 до $n - 1$:

	$l=n-1$						
$n = 1$	2	3	4	5	6		
$l = 0$	1	2	3	4	5		
обозначение	s	p	d	f	g	h	e

На разные значения n приходится разные значения l . Например, для $n=1$, возможно, только 1 значение l , которое равно нулю ($l=0$). $n=2$, возможно, l принимает значение 0 и 1, $n=3$, l принимает значение 0,1,2 и т.д. При изменении значения l меняется форма электронных оболочек.

Таблица 1.3.1 Зависимость между орбитальной и магнитной квантовой числами

Электроны	Орбитальное квантовое число, l	Магнитное квантовое число (m_l)	Число орбиталей ($2l+1$)
s	0	0	1
p	1	+1,0,-1	3
d	2	+2,+1,0,-1,-2	5
f	3	+3,+2,+1,0,-1,-2,-3	7

3. m магнитное квантовое число показывает число возможных состояний и ориентации электронного облака в пространстве. Магнитное квантовое число может принимать любые целочисленные значения от $+l$ до $-l$. Значения магнитного квантового числа, может быть, как положительные, так и отрицательные. Для значений l возможные значения магнитного квантового числа соответствует $2l+1$. Как показано в таблице 21, $l=0$, магнитное квантовое число тоже будет равно 0. Для $l=1$, возможные значения m_l от -1 , 0, до $+1$. Для $l=2$ возможные значения m_l $-2, -1, 0$ и $+1, +2$.

Атомная электронная орбиталь характеризуется определенным набором квантовых чисел n , l и m_l , что характеризуется своим размером, формой и ориентацией электронного облака в пространстве (табл.1.3.1).

4. Спиновое квантовое число (от английского spin-кручение, вращение) обозначают буквой S и получил название спин. Спин относится как квант механическое свойство электрона и не связан с перемещением частицы. Другое описание спина относится к спиновому магнитному числу, и оно может иметь только два значения $+1/2$ (вращение по часовой стрелке) $-1/2$ (вращение против часовой стрелке) и обозначается m_s .

Эти два значения определяют ориентацию спина по отношению к выбранной

$$\uparrow m_s = +\frac{1}{2} \quad \downarrow m_s = -\frac{1}{2}$$

оси. Такие состояния определяются стрелками

Полная характеристика атома осуществляется указанием состояния электрона на основе четырех квантовых чисел n , l , m_l и m_s .

1.3.10. Основные законы химии

Химия – это предмет, который изучает веществ, их состав, свойства, строение и происходящие в них изменения.

Атомно-молекулярное учение было предложено русским ученым М.В. Ломоносовым:

Все вещества состоят из мельчайших частиц, физически неделимых и обладающих способностью взаимного притяжения; свойства веществ обусловлены свойствами этих частиц – «корпускул»;

Различные вещества отличаются по составу (корпускул);

Корпускулы находятся в непрерывном движении, что обуславливает все изменения веществ;

Атомы отличаются друг от друга зарядом ядра, массой и некоторыми другими свойствами;

Между атомами и между молекулами всегда имеется сила притяжения и сила отталкивания, и вследствие этого возникает между ними расстояние.

Длина расстояния зависит от агрегатного состояния атома или молекул;

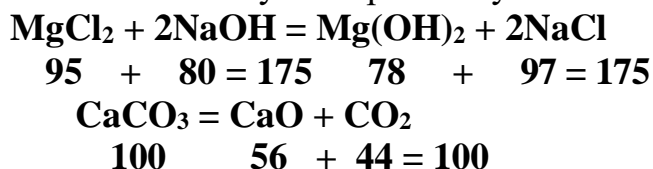
Если вещества находятся в газовом состоянии сила притяжения атомов и молекул слабее, а в твердом состоянии очень сильная. А в жидком состоянии сила притяжения, сила отталкивания и расстояния находятся между газом и твердом состоянии;

Всякий химический процесс приводит к получению новых веществ или новых молекул.

Закон сохранения массы. Великий русский ученый М.В. Ломоносов создал при Академии наук химическую лабораторию. В ней он изучал протекание химических реакций, взвешивая исходные вещества и продукты реакции. Таким образом, он установил **закон сохранения массы**.

Масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции. М.В. Ломоносов сформулировал этот закон в 1748 году, а экспериментально в 1756 году подтвердил его на примере обжигания металлов в запаянных сосудах.

Позже, в 1789 году, независимо от М.В. Ломоносова этот закон был вновь установлен французским химиком Антуан Лоран Лавуазье.



Этот закон является основным законом химии. Все расчеты по химическим реакциям производятся на его основе. Именно с открытием этого закона связывают возникновение современной химии как точной науки. С законом сохранения масс веществ тесно связан закон сохранения энергии: «Энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, но одни ее виды могут превращаться в другие в строго эквивалентных количествах».

В 1905 году немецкий ученый А. Эйнштейн показал, что между массой тела и его энергией существует связь, выражаемая соотношением:

$$E = m \cdot c^2$$

где, E-энергия, m-масса, c-скорость света в вакууме, равная $3 \cdot 10^8$ км/сек.

Тепловые эффекты химических реакций так малы по своей величине, что изменение массы веществ в их результате не могут быть измерены. Закон сохранения масс веществ соблюдается практически при всех химических реакциях, кроме ядерных.

Закон постоянства состава. В 1781 году А. Лавуазье получил газ CO_2 с 10 способами и установил, что соотношение масс углерода и кислорода везде одинаково и равно 3:8. Из этого выходит, что соотношение между массами элементов входящих в состав данного соединения, постоянны и не зависят от способа получения этого соединения.

В 1803 году французский ученый Бертоле изучая обратимых реакций пришел к выводу, что количественный состав продуктов реакций зависит от массового соотношения исходных веществ. И был против закону постоянства состава.

В 1809 году другой французский ученый Ж.Р. Пруст опытным путем доказал правоту А. Лавуазье и дал определение **закону постоянства состава: всякое химическое соединение, независимо от способа получения, всегда содержит определенные элементы в одинаковом соотношении.**

Например, воду можно получить несколькими способами:

- 1) при реакции водорода с кислородом: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$
- 2) при реакциях нейтрализации: $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 3) при горении метана: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 4) разложением кристаллогидратов: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$
- 5) нагреванием оснований: $\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$
- 6) разложением кислот: $\text{H}_2\text{SiO}_3 = \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 7) при взаимодействии оксидов с кислотами: $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Во всех случаях полученная вода состоит из 11,11% водорода и 88,89% кислорода, и обладает одинаковыми свойствами: при 0°C замерзает, при 100°C кипит, при $4,5^\circ\text{C}$ плотность равна 1 г/см^3 , обладает неизменной электропроводимостью и вязкости.

Этому закону подчиняются вещества молекулярным строением, к которым относятся – газы и жидкости. Из всех неорганических веществ, только **5%** состоят из соединений с молекулярным строением. А остальные **95%** немолекулярного строения. Они не подчиняются этому закону. У таких веществ кристаллических узлах находятся отдельные атомы или ионы.

Современные исследования показали, что очень многие вещества обладают разным составом. Например: окиси меди (I) имеет состав от $\text{Cu}_{1,8}\text{O}$ до Cu_2O , оксид титана от $\text{TiO}_{1,8}$ до $\text{TiO}_{1,2}$, оксид железа (II) от $\text{Fe}_{0,89}\text{O}$ до $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$.

К веществам не постоянного состава относятся оксиды, нитриды, гидриды, карбиды, и сульфиды d-элементов. Они обладают яркой окраской, свойствами полупроводников, более высокой реакционной способностью и каталитической активностью. По предложению русского ученого Н.С. Курнакова изучившего свойства соединений с переменным составом закону постоянства состава дано новая формулировка:

«Соотношение между массами элементов молекулярного строения, входящих в состав данного соединения постоянны, и не зависят от способа его получения». По предложению Н.С. Курнакова неподчиняющихся закону веществ назвали «Бертоллидами», а веществ, подчиняющихся закону, обладающих молекулярным строением «Дальтонидами».

Закон кратных отношений. 1803 году Дальтон основываясь на атомистических представлениях о строении веществ открыл закон кратных отношений *«Если два элемента образуют между собой несколько соединений, то массовые количества одного элемента, приходящиеся на одно и то же массовые количества другого, относятся между собой как небольшие целые числа».*

Закон кратных отношений был доказан очень многими примерами. Например, азот и кислород (таблица -1.3.2) образуют между собой несколько соединений. Соответствующее масса кислорода к одной части азота будет как маленькие целые числа.

Таблица-1.3.2. Соотношение масс азота и кислорода в оксидах азота

Формула оксидов	Масса азота	Масса кислорода	Приходящая часть O_2 на 1 часть N_2	Соотношение массы O_2 приходящая на 1 часть N_2
N_2O	28	16	0,57	1
NO	14	16	1,14	2
N_2O_3	28	48	1,71	3
NO_2	14	32	2,28	4
N_2O_5	28	80	2,85	5

Закон эквивалентов. Из закона постоянства состава следует, что элементы соединяются друг с другом в строго определенных количественных соотношениях. Поэтому, в химию были введены понятия - «эквивалент» и «эквивалентная масса». (Слово «эквивалентный» в переводе «равноценный»).

Эквивалентом элемента называют такое количество, которое соединяется с 1,008 г водорода (8 г кислорода) или замещает то же количество водорода (кислорода) в химических реакциях.

Пример:

HCl	H_2O	K_2O	CaO
1:35,5	1:8	78:16	40:16
		39: 8	20: 8

Понятие об эквивалентах и эквивалентных массах распространяется также на сложные вещества. Эквивалентом сложного вещества называется такое его количество, которое взаимодействует без остатка с одним эквивалентом водорода или вообще с одним эквивалентом любого другого вещества.

Введение в химию понятие эквивалент позволило сформулировать **закон эквивалентов**.

Вещества взаимодействуют друг с другом в количествах пропорциональных их эквиваленту:

$$m_1 / m_2 = \mathcal{E}_1 / \mathcal{E}_2$$

где, m_1 и \mathcal{E}_1 – масса и эквивалентная масса 1-вещества; m_2

и \mathcal{E}_2 – масса и эквивалентная масса 2-вещества.

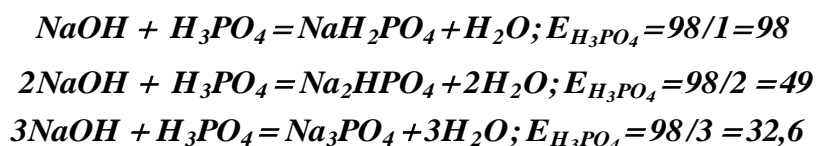
Чтобы определить эквивалентную массу элемента надо атомную массу элемента (M) делить на валентность элемента (V):

$$\mathcal{E} = M/V$$

Естественно, у элементов с переменной валентностью, эквивалентная масса тоже переменная. Эквивалентную массу сложных веществ можно определить следующими формулами:

1. $\mathcal{E}_{\text{оксид}} = M/n_o * B$, где, M - молекулярная масса оксида, n_o и B - число и валентность элемента, составляющего оксид;
2. $\mathcal{E}_{\text{к-та}} = M/n_{\text{к-та}}$ где, M – молекулярная масса кислоты, $n_{\text{к-та}}$ – основность кислоты;
3. $\mathcal{E}_{\text{основ.}} = M/n_{\text{ос.}}$ где, M - молекулярная масса основания, $n_{\text{ос.}}$ - кислотность основания;
4. $\mathcal{E}_{\text{соль}} = M/n_{\text{ме}} * B_{\text{ме}}$ где, M - молекулярная масса соли, $n_{\text{ме}}$ и $B_{\text{ме}}$ - число и валентность атомов металла.

Эквивалентная масса сложного вещества тоже может принимать несколько значений, например, ортофосфорная кислота, будучи трехосновной кислотой, может иметь три значения эквивалентной массы:



Эквивалентным объемом газа называется объем одного эквивалента газа:

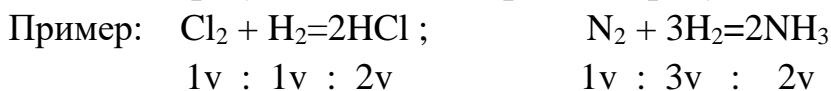
$$\begin{array}{l} M_{(\text{H}_2)} = 2 \text{ г/моль} \quad 2 \text{ г} \text{ ----- } 22,4 \text{ л} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 1 \text{ г} \text{ ----- } x = 11,2 \text{ л.} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \mathcal{E}_{(\text{H}_2)} = 1 \text{ г/моль} \quad \mathcal{E}_{(\text{H}_2)} = 11,2 \text{ л.} \quad M_{(\text{O}_2)} \\ = 32 \text{ г/моль} \quad 32 \text{ г} \quad 22,4 \text{ л} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 8 \text{ г} \text{ ----- } x = 5,6 \text{ л} \end{array}$$

$$\mathcal{E}_{(\text{O}_2)} = 8 \text{ г/моль} \quad \mathcal{E}_{(\text{O}_2)} = 5,6 \text{ л.}$$

1.3.11. Газовые законы

Закон объемных соотношений. Гей-Люссак вывел закон объемных соотношений, который гласит: *«Объемы вступающих в реакцию газов при неизменной температуре и давлении относятся друг к другу, а также к объемам образующихся газообразных продуктов как небольшие целые числа».*



Закон Авогадро. Состояние газа зависит от температуры (t^0), от давления (P) и от объема (V). Нормальное условие, это $P=101,325$ кПа и $t^0=0^0\text{C}$ или $T=273\text{K}$.

«В равных объемах различных газов, при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул».

Вторая гипотеза Авогадро заключается в том, что молекулы простых газообразных веществ состоят из двух атомов (H_2 , O_2 , N_2). Из закона Авогадро вытекают следующие важные следствия:

1. При нормальных условиях (н.у.) один моль. любого газообразного вещества занимает объем 22,4 л. Этот объем называется молярным объемом газа.

Исходя из этого, можно вычислить молекулярную массу или объем газа:

Какой объем занимает 20 г Cl_2 ?

$$M_{\text{Cl}_2}=71 \text{ г.} \quad \begin{array}{l} 71 \text{ г} \text{-----} 22,4 \text{ л} \\ 20 \text{ г} \text{-----} x \text{ л.} \end{array} \quad X=20*22,4/71 =6,31 \text{ л.}$$

2. В 1 моле любого газообразного вещества при н.у. содержится одно и то же число молекул. Это число называется –*числом Авогадро* N_A .

$$N_A=6,02*10^{23}$$

С помощью числа Авогадро можно определить атомную массу, молекулярную массу или абсолютный объем газа.

Пример: 1). Абсолютная масса атома водорода:

$$m_H=1,0008/6,02*10^{23} =1,67*10^{-24} \text{ г.}$$

2). Масса одной молекулы водорода:

$$M_{\text{H}_2}=2.016/6.02*10^{23}=3.34*10^{-24} \text{ г.}$$

Пример: 2. Определить абсолютный объем одного атома железа плотность которой равен $\rho=7,8$ г/см³, $M_{\text{Fe}} = 55,85$ г/моль.

$$\rho = M/V \quad V=M/\rho \quad V= 55,85/7,8=7,16 \text{ см}^3. \quad V=7,16/6,02*10^{23}= 1,189*10^{-24} \text{ см}^3$$

3. При одинаковых условиях отношение массы равных объемов газов

равно отношению их молярных масс: $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$; $\frac{m_1}{m_2} = D$; $D = \frac{M_1}{M_2}$.

Отношение $D = \frac{M_1}{M_2}$ называется относительной плотностью первого газа по

второму. По этой зависимости можно определять молекулярную массу газа:

$$M_{\text{газ}} = 29 \cdot D_{\text{воздух}} \quad \text{где, } M_1 \text{ и } M_2 \text{ молекулярные массы двух газов.}$$

$$M_{\text{газ}} = 2 \cdot D_{\text{водород}} \quad D - \text{относительная плотность первого газа по второму.}$$

Чаще всего плотность определяют по водороду (D_{H_2}), тогда $M = 2 D_{\text{водород}}$ или по воздуху $M=29 D_{\text{воздух}}$, (средняя молекулярная масса воздуха равна 29).

Моль - количество вещества, содержащее столько молекул, атомов, ионов, электронов или других структурных единиц, сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода ^{12}C .

Для определения количество молей (ν , моль), берем отношение массу (m , г) на молекулярную массу (M г/моль) вещества: $\nu = m/M$

Если известно объем (V_0) л газа при н.у. его количество (ν) можно определить по следующей формуле: $\nu = V_0 / 22,4$

Пример: 1. 0,7924 г хлора при 0°C и 101,325 кПа давлении занимает объем 250 мл. Вычислить относительную молекулярную массу.

Решение: находим массу хлора, содержащего в объеме 22,4 л (22400 мл). $m = 22400 \cdot 0,7924 / 250 = 71$ г. Следовательно, молекулярная масса хлора равна 71 г/моль, а относительная молекулярная масса хлора равна 71.

Закон Бойля-Мариотта. В 1662 году Роберт Бойль открыл количественное соотношение между объемом и давлением газов. 1667 году Э. Мариотт дал этому закону определение. Поэтому закон называется законом Бойля-Мариотта. **При постоянной температуре давление газа, обратно пропорционально**

объему газа: $T = \text{const}; P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2; \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$

Закон Гей-Люссака. В 1802 году изучая свойства газов Ж. Гей-Люссак обнаружил взаимосвязь между давлением и температурой газа и дал определение закону: **при постоянном давлении объем газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре:**

$$P = \text{const}; \frac{V}{T} = \text{const}. \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}.$$

Закон Шарля. В 1787 году Шарль открыл, что при постоянном объеме давление газа прямо пропорционально к температуре газа и дал определение закону: **при постоянном объеме давление газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре:**

$$V = \text{const}; \frac{P}{T} = \text{const}. \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}.$$

Зависимость между объемом газа, давлением и температурой можно выразить

общим уравнением, объединяющим законы Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Шарля: $\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}$ это уравнение называется **уравнением состояния газов**.

P_1, V_1, T_1 - давление, объем, температура определенного количества газа.
 P_2, V_2, T_2 - давление, объем, температура этого газа при других условиях.
 $PV/T = P_0V_0/T_0$ где, P, V и T - давление и объем газа, при данной температуре.
 P_0, V_0 и T_0 - давление, объем и температура газа при нормальных условиях.
 Обычно из этой формулой пользуются при нахождении объем газа при н.у:

$$V_0 = PV T_0 / P_0 T$$

Если учесть давление, объем, температуру этого газа при нормальных условиях получится следующая формула:

$$\frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = R, \text{ где, } R - \text{ постоянное число для определенного количества газа.}$$

Если взять это отношение для одного моля вещества получится универсальная газовая постоянная. Молярные массы газов можно вычислить также, пользуясь уравнением состояния идеального газа, уравнением Менделеева - Клапейрона:

$$P V = \nu R T \quad \nu = m/M \quad P V = mRT/M \quad M = mRT / P V$$

где, P -давление газа, кПа; V -его объем, л; ν -количества вещества, m -масса вещества, г; M -его молекулярная масса, г /моль; T - абсолютная температура, К; R -универсальная газовая постоянная- 8,314 дЖ/(моль К), если давление измерить в мм рт.ст : $R = 62,36 \text{ мм.рт.ст.} \cdot \text{л/К} \cdot \text{моль}$.

Парциальное давление газов. Газы перемешиваются между собой в разных соотношениях. Тут каждый газ характеризуется своим парциальным давлением. В 1801 г Дж.Дальтон на основе проведенных опытов открыл закон и назвал *парциальное давление газов*. Общее давление смеси газов (P) равно сумме парциальных давлений, оказываемых составными частями смеси:

$$P_{\text{воздух}} = P_{N_2} + P_{O_2} + P_{Ar} + \dots$$

Если какой-то газ собрать под водой, то общее давление будет равно сумме этого газа и давлению водяного пара.:

$$P_{\text{общее}} = P_{N_2} + P_{O_2} + P_{\text{вода}} + \dots; \quad P_{N_2} = P_{\text{общее}} - (P_{\text{вода}} + P_{O_2} + \dots);$$

Газы и легко превращающиеся на газы вещества не обладают формой. Если их собрать в каком-то сосуде они равномерно распределяются по объему сосуда. Это явление называется диффузией. Можно сравнить диффузию двух газов в течении определенного времени. Этому явлению в 1833 г Грехем дал следующее определение: **Скорость диффузии газа обратно пропорционально к квадратному корню плотности этого газа. Это закон Грехема.** Знание основных законов химии позволяет установить количественных закономерностей в химии.

1.3.12. Основные понятия

Атомная масса. Атомы обладают очень маленькой массой. Они могут быть от 10^{-27} кг до 10^{-25} кг. С такими маленькими числами работать очень тяжело, поэтому вместо понятие «абсолютная атомная масса» принято «относительная атомная масса». Принято единицей измерения «углеродная единица».

В 1961 году принято атомная масса единицы. Иногда его называют углеродной атомной единицей (у. а. е.). Массу атома, выраженную в углеродных атомных массах, называют атомной массой и обозначают A_r . Все расчеты ведутся по отношению к изотопу углерода $^{12}_6\text{C}$. По таким расчетам относительная атомная масса кислорода равно 15,9994 у.а.е. и водорода 1,0079 у.а.е. Например, атомная масса меди равно $A_r = 64$ у.а.е. это значит, что атомная масса меди 64 раза тяжелее чем 1/12 части изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$.

Относительные атомные массы элементов приведены в периодической таблице Д.И. Менделеева. Они используются при химических расчетах.

Молекулярная масса. Выраженная в углеродных единицах молекулярная масса вещества называется молекулярной массой. Поэтому называется «Относительная молекулярная масса» и обозначается M_r .

Например: $M_r(\text{Cl}_2) = 71$ у.е., $M_r(\text{HNO}_3) = 63$ у.е.

Если молекула состоит из одного атома, то ее атомная масса будет равно ее молекулярной массе. Например: He, Ar, Hg, Fe, Cu молекулярная масса равно атомной массе: $A_r(\text{Cu}) = 63,546$ у.е. или $M_r(\text{Cu}) = 63,546$ г/моль.

Моль может означать разные частицы смотря к чему применяется это понятия. Например: моль атом (Cl), моль ионов (Cl^-), моль молекула (Cl_2). Их массы соответственно равны 35,5 г; 35,5 г; 71 г.

1.3.13. Методы определения атомных масс

Закон Авогадро дает возможность определять атомную массу газов. Многие газы состоят из двух атомов, поэтому для определения атомную массу надо делить молекулярную массу на 2.

Метод определения атомной массы был предложен итальянским ученым С. Канницаро. Для этого удобно использовать вещество в виде газа или легко летучей форме. Например: в таблице -1.3.3 показано как определить атомную массу углерода из углеродсодержащих легко летучих веществ: атомная масса углерода не должен превышать 12 е.а.м.

Таблица-1.3.3. Определение атомную массу углерода по методу Канницаро.

Соединения	Молекулярная масса	Масса углерода %	Масса углерода в 1 молекуле у.е.а.
CH_4	16	75,00	12
CO	28	42,85	12
CO_2	44	27,27	12
C_2H_2	26	92,31	24
C_6H_6	78	92,31	72

Недостаток этого метода в том, что надо сначала опытным путем определять молекулярную массу газов или легко улетучиваемых веществ, и только потом определять атомную массу элемента.

1.3.14. Определение атомной массы

Для определения атомных масс твердых веществ пользуются правилом Дюлонга и Пти (1819г):

Произведение атомной массы на атомную теплоемкость элемента является постоянной и равняется 26 дЖ/моль*К:

$$A \cdot C = 26 \text{ дЖ/моль} \cdot \text{К}$$

где, A- атомная масса элемента, C- атомная теплоёмкостью элемента.

Атомная теплоёмкость – это количество теплоты, необходимое для повышения температуры 1 моль любого элемента на 1°С.

$$A = 26/C$$

Если известно эквивалентная масса и валентность элемента, по следующей формуле можно определять его атомную массу:

$$\mathcal{E} = \frac{A}{V}; A = \mathcal{E} \cdot V$$

A - атомная масса элемента; \mathcal{E} -эквивалентная масса данного элемента; V- валентность элемента.

Периодический закон Д.И. Менделеева и периодическая система элементов

Впервые систематику элементов осуществили французский ученый А. Лавуазье и Я. Берцелиус (1814 г). Они разделили элементы на металлы и неметаллы.

Немецкий ученый Дебернейер на основе похожих свойств элементов и атомных масс образовал – триады элементов.

1857 г. Английский ученый Олдинг и француз А.де-Шанкуртуа установили периодичность химических свойств элементов по мере возрастания их атомных масс. В 60 – х годах предыдущего века было известно всего лишь 54 химического элемента: это золота, серебро, железо, медь, сера и др. впоследствии открыты азот, кислород, водород и др. элементы.

В 1864 г. Ю.Л. Мейер предложил таблицу химических элементов в порядке возрастания их атомных масс.

В 1965 г. Ж. Ньюлендс предложил закона октав. Он считал главным параметром при этом эквивалентных масс элементов. Он разделил на 8 групп по 7 элемента, всех 64 известных элементов того времени. Иногда он в одну клетку поставил даже двух элементов и не предвидел возможности открытия новых элементов в будущем. Опубликованном таблице Ю.Л.Мейера расположено 44 элемента, а было известно 64. Он расположил элементов в порядке возрастания атомной массы и валентности по водороду. В 1968 г. Ю.Л.Мейер предложил длинный вариант таблице, где было отражено даже периоды таблицы. В эту таблицу не было введено водорода, бора, индия, урана и др. элементов. В этой таблице неправильно было показано расположение 12 элементов и не было учтено расположение в одном периоде водорода и гелия.

1869 г. русский химик Д.И. Менделеев главным параметром химических элементов взял их атомных масс. Сравнивая непохожих групп элементов, он обнаружил периодичность свойств элементов в порядке возрастания их атомных

масс. Впоследствии он сформулировал периодическую закон: **свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных масс элементов.**

В отличие от других Д.И. Менделеев, указывая порядок возрастания атомных масс галогенов, щелочных металлов и щелочноземельных металлов уделял внимание на периодичность свойств элементов и их соединений. Этот закон позволил на основе возрастания атомных масс создать таблицу элементов. В 1871 г. он своеобразно изменял их расположение из 17 элементов хотя было нарушено изменение возрастания атомной массы. Впоследствии эти поправки оказались правильными.

На основе периодического закона и периодической таблицы Д.И. Менделеев оставил место и указал возможности открытия 6 элементов, а также характеризовал их свойства. Действительно вскоре были открыты скандий, галлий и германий. Через некоторое время были открыты и другие элементы (технеций, рений и полоний). На основе периодического закона были открыты еще 20 элементов, что привело к сильному развитию химической науки.

Теория строения атома позволило более глубоко понимать смысл периодического закона и таблицы. Позже было выяснено смысл порядкового номера элементов, который указывал заряда ядра атомов и число электронов в атоме. На сегодняшний день известно 120 химических элементов.

Современная формулировка периодического закона: **свойства химических элементов и образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра атомов этих элементов.**

Периодический закон и таблица химических элементов Д.И. Менделеева имеет большое значение в развитии химии и химической науки.

1.3.15. Построение периодической системы

Периодическая таблица химических элементов это и есть графическое изображение периодического закона. В настоящее время в периодической таблице изображено 110 химических элементов.

В таблице Д.И. Менделеева 1869 года периоды были расположены в одном ряду. В 1870 году он опубликовал вторую более сокращенную форму. В этой системе периоды были разделены на ряды, имелись основные и побочные группы.

В настоящее время известно более 500 разновидностей периодической таблицы. Из них наибольшее применение нашло вариант предложенной Д.И. Менделеевым. Главным недостатком сокращенного варианта то, что элементы главных и побочных групп находятся в одном ряду. Поэтому широкое применение нашло более длинный вариант. Иногда лантаноиды и актиноиды помещая в один ряд используют полудлинный вариант.

В периодической таблице элементы похожими свойствами расположены в одной группе. Элементы делятся на периоды и каждый период начинается с щелочного металла и кончается типичным неметаллом. В периодической таблице Д.И. Менделеева имеется семь периодов, только в первом периоде расположены два элемента (водород и гелий). Остальные периоды начинаются с щелочного металла и кончаются инертным газом. На 2- и 3- периоде находятся малые периоды и в этих периодах по 8 элементов. 4-, 5-, и 6- периоды называются большими периодами. В 4- и 5 - периоде по 18 - элементов, в 6- периоде 32 элемента. Последний 7-период считается незавершенным, в этом периоде пока приводится 24 элемента. Для завершения этого периода не хватает 10 элементов.

К элементам 6-периода введено 14 элементов их называют лантаноидами. Эти элементы приходят после лантана, они имеют общих химических свойств. По аналогии с этим в 7-период введено 14 элементов -актиноиды. Свойства этих элементов похожи на актиний. В то же время свойства актиноидов и лантаноидов похожие.

Элементы в одном вертикальном ряду называют группами и химические свойства элементов этой группы схожие. Группы делятся на основные (А) и побочные (В) группы. В таблице имеется восемь групп. Элементы главных групп начинаются с малых периодов, а элементы больших периодов начинаются с побочных групп. Для элементов главных и побочных групп химические свойства похожие, но есть своеобразные отличия.

Своеобразные свойства водорода позволяет расположение этого элемента, как и 1 группе, так и в 7 группе. По свойствам водород считается аналогом металлов, поскольку образует соединения с галогенами. В то же время водород образует соединения с металлами и свойства похожи на неметаллы.

Элементы I и II А группы (гелий даже в VIII группе) относятся к s-элементам, остальные элементы III-VIII группы относятся к р-элементам. d-элементы находятся в больших периодах и расположены в побочных группах (В). От лития к фтору металлическая свойства элементов закономерно уменьшаются, а свойства неметалла возрастают. Инертные газы являются своеобразной разделяющей границей между металлами и неметаллами. Только в первом периоде такой закономерность не наблюдается. В больших периодах свойства элементов слабо изменяются по сравнению с малыми периодами.

1.3.16. Периодические свойства элементов и их соединений

В периодической таблице Д.И. Менделеева в периоде слева на права ослабевают металлические свойства элемента, но усиливаются неметаллические свойства. В элементах главных подгруппах с возрастанием заряда ядра сверху вниз усиливаются металлические свойства.

Атомный радиус элементов. В периодической таблице в одном ряду слева на права уменьшаются атомный радиус элементов. В главных подгруппах атомный радиус элементов сверху вниз возрастает. А также радиус ионов тоже изменяются по такой же закономерности.

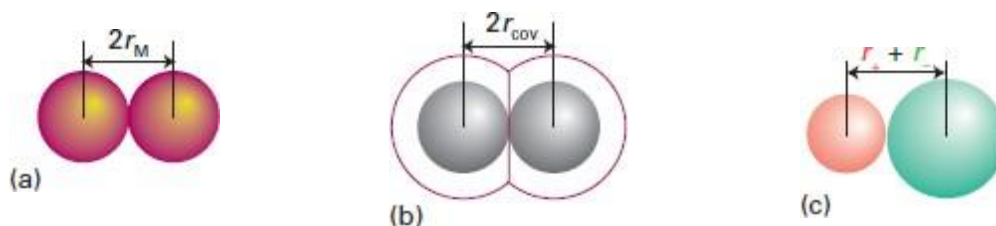


Рис.1.3.3. Показано понятие определения металлического радиуса (а) ковалентного радиуса (б) и ионного радиуса (с).

Металлический радиус определяется как половина экспериментально найденного расстояния между ядра и ближайших соседних атомов в твердом металле² (рис.1.3.3. а). Ковалентный радиус неметаллического элемента определяется как половина межъядерного расстояния для соседних атомов одного элемента в молекуле (б). Кратные связи короче, чем одинарные. Периодические изменения в значениях металлических и ковалентных радиусов видны из данных, приведенных в табл. 1.3.2, которая проиллюстрирована на рис.1.3.4. В дальнейшем будем называть и металлические, и ковалентные радиусы просто атомными радиусами. Ионный радиус элемента определяется расстоянием между ядрами соседних катионов и анионов (с). При этом есть некоторая неопределенность, как поделить расстояние между анионом и катионом на радиусы этих двух ионов. Обычно радиус иона O^{2-} принимают равным 1,40 А.

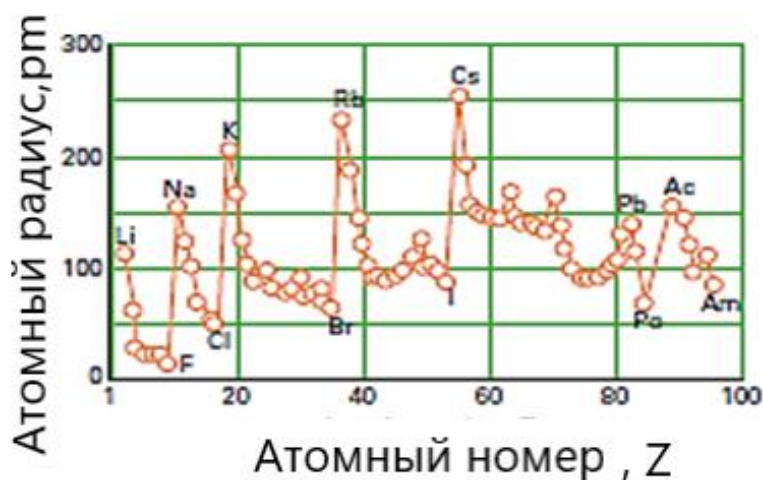


Рис.1.3.4. Изменение атомных радиусов в зависимости от атомного номера элемента. Обратите внимание на сжатие атомных радиусов после лантаноидов на шестом периоде. Для металлов использованы металлические радиусы, для неметаллов ковалентные.

²Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-45 с.

Из данных³ рис.1.3.4 видно, что атомные радиусы увеличиваются внутри группы при движении сверху вниз и в то же время они уменьшаются для s и p-блоков при движении слева направо по периоду. Эти закономерности легко объяснить с точки зрения электронного строения атомов. При переходе сверху вниз по группе валентные электроны располагаются на орбиталях со все большим главным квантовым числом и, следовательно, большим значением радиуса. При движении по периоду валентные электроны занимают орбитали одной оболочки, однако воздействие на электроны увеличивающегося эффективного заряда ядра приводит к более компактным атомам. Общее увеличение радиусов вниз по группе и уменьшение по периоду следует запомнить, так как эти изменения хорошо коррелируют с изменением многих химических свойств.

Энергия ионизации (I). Энергия ионизации — это количество энергии, необходимое для отделения электрона от атома. Это количество энергии измеряется в электрон-вольтах (эВ/атом). 1 эВ равен 96,32 кДж/моль. В периоде энергия ионизации возрастает слева на права. В одной группе сверху вниз энергия ионизации уменьшается. Изменение энергии ионизации и атомного радиуса определяют химические свойства элементов. К таким свойствам следует отнести восстановительные, окислительные и кислотно-основные свойства элементов.

Атомные радиусы увеличиваются при движении вниз по группе и в пределах s и p-блоков уменьшаются слева направо по периоду. Атомные радиусы для элементов, следующих за f-блоком, уменьшаются вследствие лантаноидного сжатия. Все анионы больше, чем исходные атомы, а катионы меньше.

Сродство к электрону (E). Сродство к электрону — это количество энергии, которая выделяется или поглощается в результате присоединения одного электрона к нейтральному атому (единица измерения эВ/атом). Присоединяя электрон атом переходит в анион. Обычно такие свойства характерны для неметаллов. Самой большой величиной сродства к электрону имеют галогены, среди них фтор. Нет другого элемента, который мог бы отнять электрон у фтора.

Электроотрицательность (X=I+E). По предложению Л. Полинга способность атома притягивать электронов получила название электроотрицательность. Электроотрицательность в главных подгруппах сверху вниз возрастает и в периодах с права на лево уменьшается. Значения электроотрицательности позволяют выяснить природу химической связи между атомами. Эти значения позволяют определять степень окисления.

³Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 24.

В большинстве случаев используют относительную электроотрицательность. Электроотрицательность лития принято за единицу. Относительная электроотрицательность фтора равно 4,1. Электроотрицательность других элементов находятся между этими величинами.

Поляризуемость. Поляризуемость это способность, атома, искажаться под действием электрического поля (созданного, например, соседними ионами). Атом или ион (обычно анион) обладает высокой поляризуемостью: если его электронное облако легко деформируется; так бывает, когда свободные орбитали лежат близко к высшим по энергии заполненным орбиталам. Так, поляризуемость оказывается высокой, если различие в энергии граничных орбиталей мало, и поляризуемость будет низкой, если это различие велико. Большие тяжелые атомы и ионы обладают высокой поляризуемостью.

Окислительно-восстановительные свойства атомов. Окислительно-восстановительные свойства атомов элемента напрямую зависят от свойства атомов или ионов, а также их электронного строения. Обычно металлы восстановители. Из неметаллов фтор является только окислителем. У остальных неметаллов наблюдается как окислительные, так и восстановительные свойства.

Если атом имеет малый радиус, то электроны легко притягиваются, и свойства окислителя атома увеличивается. У металлов увеличение атомного радиуса приводит к облегчению отдачи электронов и восстановительные свойства возрастают. По периодам слева направо восстановительные свойства элементов ослабевают. У элементов побочных групп по мере увеличения атомного радиуса возрастает заряд ядра атома и восстановительные свойства уменьшаются. При этом химическая активность металла уменьшается.

Кислотно-основные свойства атомов. Обычно типичные металлы образуют основные оксиды. Они расположены в начале периода. В конце периода находятся типичные неметаллы, их оксиды обычно кислотные. В периодической таблице некоторые элементы образуют амфотерные оксиды.

К таким элементам относятся некоторые металлы **Al, Zn, Be, Sn, Pb, Ge**. Если элемент имеет несколько валентностей, то оксиды элемента с низкой валентностью относятся к основным оксидам, среднее к амфотерным, а оксиды с высшей валентностью к кислотным. Например, CrO – основной оксид, Cr_2O_3 – амфотерный и CrO_3 – кислотный оксид.

1.3.17. Закономерности в периодической таблице

При переходе атома одного элемента к атому другого в периодической таблице наблюдаются схожие закономерности.

Частично схожие элементы. Если элементы имеют одинаковую электронную конфигурацию, то имеют схожие свойства для соединений низкой степенью окисления (**C, Si и Ge, Sn, Pb**) или схожие электронные структуры для высшей степени окисления имеют также схожие свойства (**Si и Ti**).

Полностью схожие элементы. Эти элементы имеют одинаковую структуру внешних электронов в разных степенях степени окисления. Такая группировка введено В.Б. Некрасовым, к ним относятся элементов II группы **Be, Mg** IV группы **C, Si** из щелочноземельных металлов **Ca, Sr, Ba, Ra**, из элементов побочной группы **Zn, Cd, Hg** из элементов IV группы **Ge, Sn, Pb** и **Ti, Zr, Hf** относятся полностью схожим элементам.

Диагональное сходство. Свойство атомов элементов одного периода похожи к свойствам атомов элементов другого периода. Например, элемент II периода бериллий по свойствам похож на элемент III периода алюминию. Диагональное сходство наблюдается в ряду **Li⁺—Mg²⁺—Ga²⁺—Sn²⁺—Bi³⁺** и **Be²⁺—Al³⁺—Ga²⁺—Ge⁴⁺—Sb⁵⁺**.

Такое сходство наблюдается в одной группе в четных периодах и похожие свойства атомов у элементов нечетных периодов. Фосфор и сурьма (они расположены в нечетных периодах), мышьяк и висмут (в нечетных периодах) между собой похожи и поэтому схожесть наблюдается для фосфора и мышьяка (нечетное и четное).

Внутренняя периодичность. В одном периоде наблюдается внутренняя периодичность свойств атомов элемента. Такие свойства наблюдаются у элементов 2 и 3 периода с возрастанием заряда ядра наблюдается появление своеобразных максимумов и минимумов при повышении потенциала ионизации. Если иметь во внимание элементов I периода от лития к неону, то у бериллия и азота наблюдается максимум значения потенциала ионизации.

У элементов 2 периода магний и фосфор также имеют максимум энергии ионизации по мере возрастания заряда ядра. В этих периодах бор, кислород, алюминий и сера имеют минимум значения энергии ионизации. Эти закономерности объясняются ослаблением электронов в внутренней электронной оболочки между электронами внешней оболочки и силы притяжения ядра.

Вторичная периодичность. Такая закономерность наблюдается в элементах основных групп (s- и p- элементы) поэтому иногда такая закономерность называется вертикальная периодичность. Возникновение вторичной периодичности связаны с заполнением d- и f- электронных ячеек электронами, ослаблением притяжения электронов к ядру. Из-за этого изменяются радиус атомов, потенциал ионизации, энергии сродства к электрону, а также электроотрицательности элементов. В свете вышеизложенного не только в 14 группе, но и в других группах наблюдается схожесть свойств. Например, свойства лития похожа на свойства магния, бериллий на алюминий, титан на ниобий, ванадий на молибден и др.

1.3.18. Электронное облако

Квантовая механика описывает движение электрона с помощью волновой функции (ψ). Состояние электрона в атоме описывается электронным облаком. Волновая функция связана координатами электрона в пространстве и имеет формулу $\psi=f(x, y, z)$. Квадрат волновой функции характеризует вероятность нахождения электрона в атомном пространстве. Больше всего применяют состояние электрона в определенном объеме, тогда вероятность обнаружения электрона в этом объеме равна: $\psi^2\Delta V$. Эта величина пропорциональна плотности электрона около ядерном пространстве (рис.1.3.5). Чем плотнее расположены точки в около ядерном пространстве, тем больше здесь плотность электронного облака. Радиальное распределение 1 s, 2 s электрона и 3 s электрона приводится в рис. 1.3.5. Кривая распределения 2- p и 3p электронов приводится на рис. 1.3.6.-1.3.7

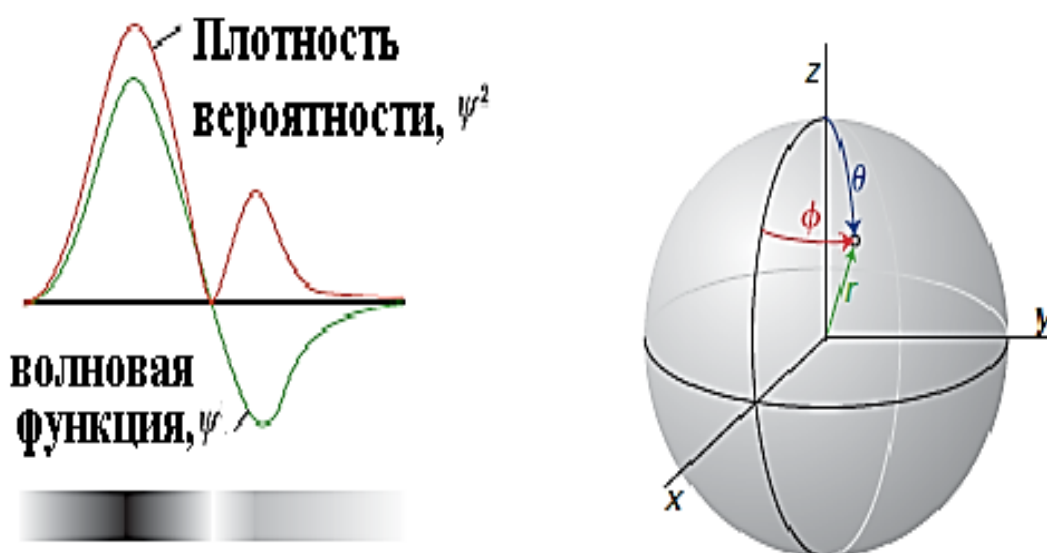


Рис.1.3.4. Вероятность нахождения частицы в бесконечно малом объеме пропорционально квадрату волновой функции ψ^2 . В нижней части рисунки показана плотность вероятности по интенсивности окраски.

Рис. 1.3.5. Сферические полярные координаты: r радиус, θ угол в плоскости, перпендикулярной плоскости x, y (дополнение широты), ϕ угол в плоскости x, y (азимут).

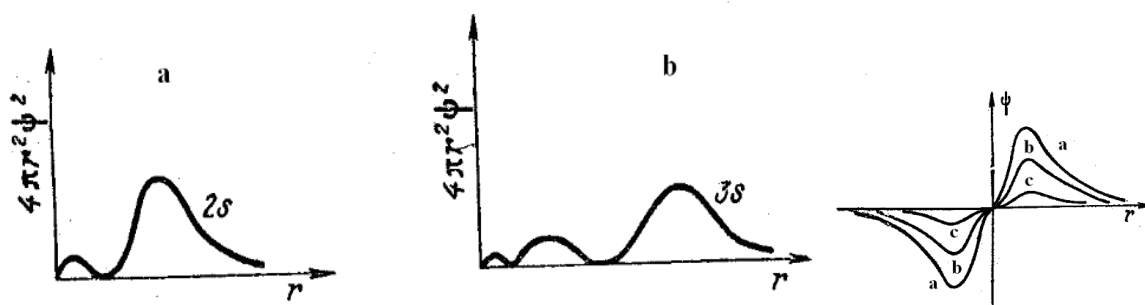


Рис.1.3.6. Радиальное распределение 1 s ,2 s- и 3 s- электронов в пространстве.

Рис.1.3.7. Радиальные функции распределения 2 p и 3 p орбиталей в пространстве.

Определение местонахождения электрона в атоме и его энергии является трудной задачей, которая решается на основе уравнения Шредингера. Электронная плотность электрона около ядерном пространстве можно описать с помощью кривых радиального распределения. Для этого следует рассчитать объема концентрического шара с радиусом (r), формула которого:

$$dV = 4\pi r^2 \cdot dr$$

Волновая функция электрона в схожих на водород атомов определяется тремя квантовыми числами: главное (n), орбитальное (l), и магнитное (m) квантовые числа. Энергия связанного электрона определяется только главным квантовым числом и рассчитано на основе соответствующих уравнений. Если вероятность нахождения электрона в пространстве достигает около 90 % (заряда и массы) то, такое пространство называют орбиталью.

s -орбиталь имеет одинаковую амплитуду на данном расстоянии от ядра независимо от угловых координат. Это значит, что s -орбиталь сферическим строением. Орбиталь обычно представляют в виде сферы с ядром в центре. Поверхность, называемая граничной поверхностью орбитали, определяет область, в которой высока (обычно 75%) вероятность нахождения электрона. граничная поверхность любой s -орбитали сфера (рис.1.3.8).

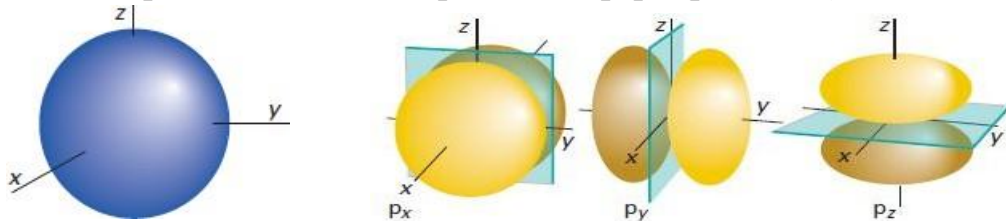


Рис.1.3.8. Граничная поверхность s -орбитали.

Рис.1.3.9. Граничные поверхности p -орбиталей. Каждая из них имеет одну узловую плоскость, проходящую через ядро. Например, для p_z узловой плоскостью будет плоскость xu .

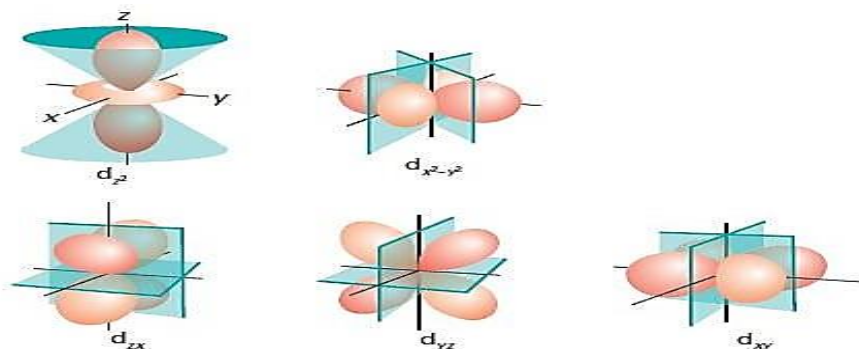


Рис.1.3.10. Одно из представлений граничных поверхностей d -орбиталей.

Четыре орбитали имеют две взаимно перпендикулярные узловые плоскости, которые пересекаются по линии, проходящей через ядро. Узловая поверхность d_z^2 орбитали представляет собой два конуса, вершины, которые сходятся в ядре.

На рис. 1.3.9-1.3.11 представлены граничные поверхности для p-, d и f-орбиталей. Типичные d-орбитали имеют две узловые плоскости, которые проходят через ядро, а типичные f-орбитали три узловые плоскости.

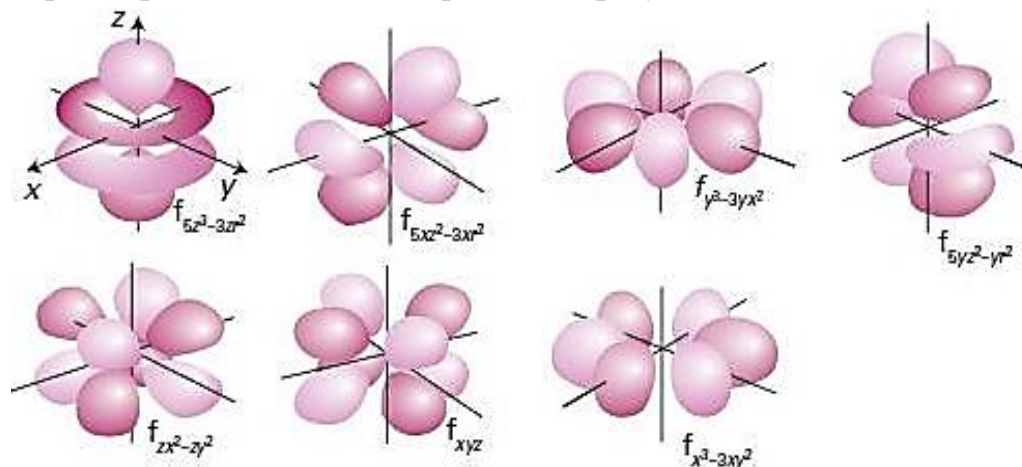


Рис.1.3.11. Граничные поверхности f-орбиталей.

Рис.1.3.3-1.3.2.12 заимствованы из книги⁴

1.3.19. Строение электронных оболочек атомов

Состояние электрона в атоме характеризуется 4 квантовыми числами. При этом соблюдается принцип **Вольфганга Паули (1925 г.) В атоме не может быть двух электронов, у которых все квантовые числа были бы одинаковыми.**

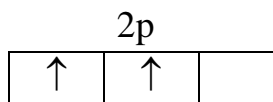
Квантовые числа характеризуют состояние электрона в атоме, его энергии, размер и форму электронного облака, а также вероятность нахождения электрона вблизи ядра. При изменении состояния атома электронное облако меняет свою форму. При этом атом может принимать или испускать квантованные энергии. Например, находим квантовые числа атома водорода в энергетических ячейках. Для атома водорода имеется 1 электрон и электронная формула $1s^1$. Для этого состояния $n=1$, $l=0$, $m=0$ и значение спинового квантового числа $s=+1/2$.

Вокруг ядра атома гелия вращается два электрона и электронная формула $1s^2$. Для него характерны следующие квантовые числа: $n=1$, $l=0$, $m=0$ спиновое квантовые числа электронов равна $+1/2$ и $-1/2$.

Для элементов второго периода значение главного квантового числа достигает 2. Этот период начинается с лития и кончается с неоном. Для лития электронная формула $1s^2 2s^1$. Для электрона на внешней оболочке квантовые числа $n=2$, $l=0$, $m=0$, спиновое квантовое число $s=+1/2$.

Электронная формула бериллия $1s^2 2s^2$. Следующий элемент бор относится р-элементам с электронной формулой $1s^2 2s^2 2p^1$. Для $2p^1$ электрона бора характерны следующие квантовые числа $n=2$, $l=1$, $m=0$, $s=+1/2$. Электронная формула углерода $1s^2 2s^2 2p^2$. Для неспаренных 2-х р- электронов:

⁴ Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.

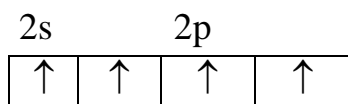


Для этих электронов спиновые квантовые числа $n=2, 2; l=1,1; m=0,-1$, и $s=+1/2, +1/2$.

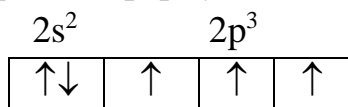
Наиболее устойчивое состояние электрона в атоме — это такое состояние, которое отвечает минимальному возможному значению его энергии.

Правила Хунда. Устойчивому состоянию атома характеризуется такой энергетический уровень, при котором абсолютное значение суммарного спина атома является максимальным.

Это правило нашло свое отражение в случае 2p электронов углерода. Принимая определенное энергию углерод переходит в возбужденное состояние. При этом валентность углерода равно 4. Электронная формула в возбужденном состоянии $1s^2 2s^1 2p^3$.



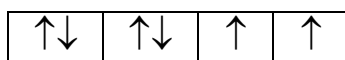
Электронная формула азота $1s^2 2s^2 2p^3$.



Для внешних электронов характерны следующие квантовые числа $n=2,2,2; l=1,1,1; m=0, -1, +1$. Согласно правиле Хунда спиновое квантовое число одинаково и равно $S= +1/2$. Действительно эти электроны имеют 3 разные состояния в пространстве.

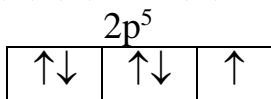
Неспаренных электронов у азота равно трем. Если учитывать 2s и 2 p оболочек атома, то максимальная валентность азота должна достигать до 4. Для перехода 5- го электрона даже нет соответствующей оболочки и поэтому 5 валентного азота не может быть.

Электронная формула кислорода равно $1s^2 2s^2 2p^4$. Четвертый электрон кислорода отличается только по спиновому квантовому числу. Неспаренных электронов у кислорода равно двум. Потому для кислорода характерно постоянная валентность равное двум. Для двух 2p электронов кислорода спиновое квантовое число равно $n= 2,2;2,2; l=1,1;11; m=0,0; +1,-1; s=+1/2,-1/2; +1/2; +1/2$. Максимальная ковалентность кислорода может достигать до 4.



Электронная формула фтора $1s^2 2s^2 2p^5$. На внешней оболочке фтора имеется один электрон. Для 2 p неспаренного электрона набор квантовых чисел равен: $n=2, l=1, m=-1, s=+1/2$. Фтор имеет постоянную валентность равным единице.

Последний элемент второго периода неон. Электронная формула неона $1s^2 2s^2 2p^6$. Для 6-ти р электронов неона характерны следующие квантовые числа: $n=2, 2; 2, 2; 2, 2$; $l=1, 1; 1, 1; 1, 1$; $m=0, 0; +1, +1; -1, -1$; $s=+1/2, -1/2; +1/2, -1/2; +1/2, -1/2$.



На втором периоде находятся 8 элементов. Из них 2 относятся к s-элементам. Начиная с 5-го элемента В до 10-элемента неона заполняется р-оболочка и все эти элементы относятся к р-элементам.

На основании данных главного квантового числа можно найти число электронов в данном энергетическом подуровне:

$$N_n = 2 \cdot n^2$$

На первой оболочке атома имеется 2 электрона, на втором 8 электронов, на третьем 18 и на четвертом энергетическом уровне 32 электрона.

Зная l можно рассчитать число электронов на каждом энергетическом

уровне: $l=0$ на s- подуровне $N_0=2(2 \cdot 0+1) = 2$

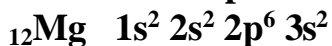
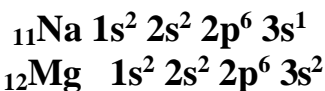
$l=1$ на p- подуровне $N_1=2(2 \cdot 1+1) = 6$

$l=2$ на d- подуровне $N_2=2(2 \cdot 2+1) = 10$

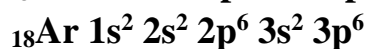
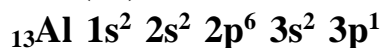
$l=3$ на f- подуровне $N_3=2(2 \cdot 3+1) = 14$

Если последний электрон атома находится в s-подуровне, то такие элементы относятся к s-элементам. Эти элементы находятся в начале периода. Общее число s-элементов равно 14.

Третий период начинается с Na ($z=11$). Na и Mg ($z=12$) относятся к s-элементам:

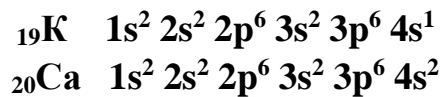


Начиная с Al заполняется р-оболочка. Заполнение р-оболочки продолжается до инертного газа Ar (18):



Если у элементов внешние электроны находятся на р- оболочке то такие элементы относят к р-элементам. К р-элементам относятся последние 6 элементов во всех периодах, кроме первого. Общее число р- элементов доходит до 30. Электронное строение элементов в одинаковых группах 2 и 3 периодах будут похожими. Итак, расположение элементов в периодической таблице соответствуют их электронным строениям.

У инертного газа Ar заполнены 3s и 3p энергетические подуровни, однако свободным является 3d энергетический подуровень. Вслед за Ar идут элементы ${}_{19}\text{K}$ и ${}_{20}\text{Ca}$. Однако заполнение 3d подуровня у этих элементов временно останавливается. Вместо 3d подуровня, у этих элементов заполняется 4s подуровень:



Заполнение электронами вместо 3d подуровня 4s связан наименьшим запасом энергии электронов 4s оболочки. Поэтому заполнение электронов К и Са соответствуют более устойчивому положению этих атомов¹².

Для данного значения n заполнение атомных орбиталей следует в порядке ns, np, (n-1) d, (n-2) f. Некоторые изменения в порядке заполнения наблюдаются для d- и f- орбиталей. Заполнение 4s подуровня электронами осуществляется по правиле В.М.Клечковского (1900-1972). Главным показателем по этой правиле является значение суммы главного (n) и орбитального (l) квантовых чисел.

Первое правило Клечковского. Последовательное заполнение электронных орбиталей происходит по мере повышения значений суммы главных и орбитальных квантовых чисел.

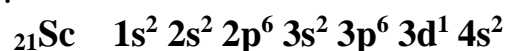
Например, для атома, калия для орбиталей 3d 4s 4p учитываем значение n+l, то для 3d орбиталей n=3, l=2, n+l=5. В то же время для 4s орбиталей n=4; l=0 n+l=4.

Если учитывать орбитали 4p, то n=4, l=1, n+l=5. Согласно правиле Клечковского для 4s орбиталей наблюдается наименьшее значение n+l.

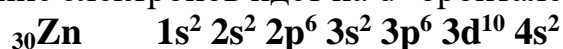
Если рассмотреть строение атома 21 элемента скандия, то имеется вероятность заполнения 3d, 4s, 4p орбиталей. При этом для 3d орбитала значения n=3 l=2 n+l=5. Для 4p орбитала n=4, l=1, n+l=5. Итак, значения n+l для 3d орбиталей и для 4p орбиталей имеют одинаковое значение. В электронных орбиталях атома чем больше значения n, тем больше значение энергии электрона. Заполнение электронов в квантовых ячейках осуществляется по второй правиле Клечковского, где отмечается заполнение по принципу минимальной энергии.

Второе правила Клечковского. Заполнение электронных орбиталей происходит при одинаковом значение суммы главного и орбитального квантового числа по возрастанию значения главного квантового числа.

Заполнение электронных орбиталей атома Sc осуществляется согласно по второй правиле Клечковского и поэтому в случае 3 d-орбиталей отмечается самое низкое значение главного квантового числа. Поэтому заполнение электронных орбиталей Sc:

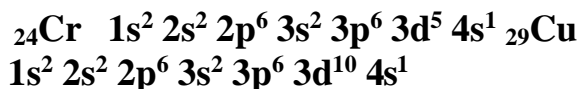


Итак, если заполнение электронов осуществляется на втором с наружу d-орбиталей, то такие элементы называются d- элементами. Эти элементы расположены в больших периодах между s- и p- элементами. Вслед идущие элементы за Sc заполнение электронов идет на d- орбиталей:

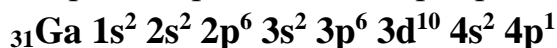


¹²H.R.To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A.Cho'lponov, S.N.Aminov. Anorganik kimyo (Farmasiya--5720500-bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T.I.Nohsirl, 2011.520 b.

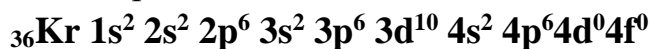
Элементы расположенные между Sc - Zn относятся к d-элементам и заполнение происходит у второго с наружу орбиталей. Однако 24 элементе Cr и 29-элементе Cu наблюдается отклонение от этой правила. У атома хрома и меди происходит проскок электронов от 4s на 3d:



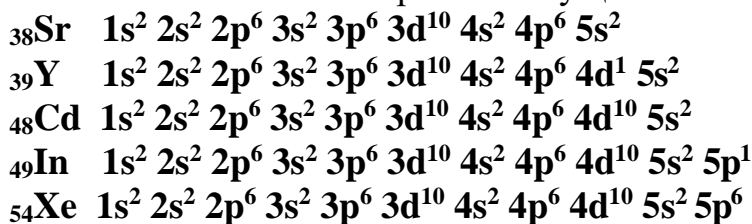
Проскок электронов случае хрома и меди от 4s на 3d объясняется энергетически более устойчивым состоянием атома. Атомы переходят в состояние с минимальной энергии. 31- элемент галлий относится к p- элементам, поэтому заполнение электронов происходит по p- орбиталям:



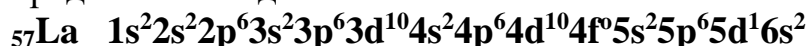
Заполнение p- орбиталей продолжается до Kr.



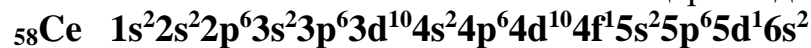
Элементы пятой группы ${}_{37}\text{Rb}$ и ${}_{38}\text{Sr}$ относятся к s-элементам. Атомы этих элементов на внешнюю оболочку имеют 1 и 2 электрона и электронная конфигурация: $5s^1$ и $5s^2$. Все элементы от ${}_{39}\text{Y}$ (Иттрий) до ${}_{48}\text{Cd}$ относятся к d-элементам и заполнение электронами осуществляется за счет d-орбиталей:



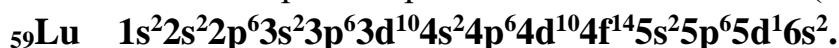
Шестой период начинается с Cs и Ba. Заполнение электронов происходит согласно первой правиле Клечковского и эти элементы имеют электронную конфигурацию: $6s^1$ и $6s^2$. В третью группу шестого периода входит La. Этот элемент образует ряда лантаноидов.



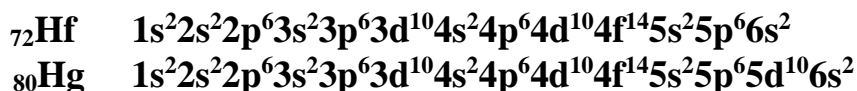
В лантане согласно по второй правиле Клечковского должно было заполняться 4f подуровень, однако в этом случае наблюдается временное отклонение от правила Клечковского и заполняется 5 d орбитал. Вслед идущие за лантаном элементы являются f элементами начиная с церия идет заполнение 4f орбиталей:



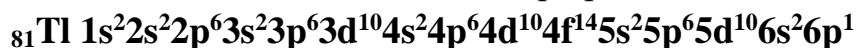
Такой порядок заполнения электронов продолжается до лютеция (Lu):



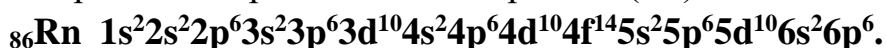
72- элемент гафний относится к d-элементам. От гафния (Hf) до ртути (Hg) идет заполнение d-орбиталей:



Начиная с таллия (Tl) наблюдается заполнение 6-p орбиталей:



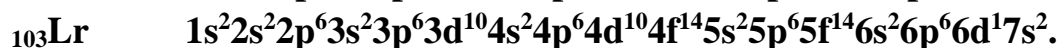
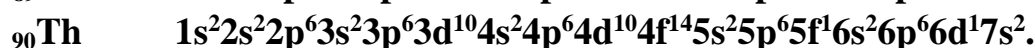
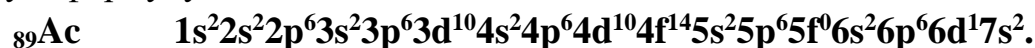
Заполнение 3-орбиталей продолжается до радона (Rn):



Франций (Fr) и радий (Ra) относятся к элементам седьмого периода.

Электронная конфигурация этих элементов: $7s^1$ и $7s^2$.

89-элементе у актиния (Ac) наблюдается временное отклонение от второго правила Клечковского. Торий (Th) относится уже к f-элементам и имеет электронную формулу:



Итак, у 10 элементов наблюдается **проскок электронов** (${}_{24}\text{Cr}$, ${}_{29}\text{Cu}$, ${}_{41}\text{Nb}$, ${}_{42}\text{Mo}$, ${}_{44}\text{Ru}$, ${}_{45}\text{Rh}$, ${}_{47}\text{Ag}$, ${}_{78}\text{Pt}$, ${}_{79}\text{Au}$). У одного элемента (это палладий) на внешней оболочке отсутствует электрона (${}_{46}\text{Pd}$). В последнее время изучены элементы от 104-до 118. Обычно эти элементы d-элементы.

ПЕД.ТЕХНОЛОГИИ ПО ТЕМЕ:

Метод «МШПО»

(Мнения. Причина. Пример. Обобщения.)

Данная технология применяется для решения спорных проблем. Всем участникам спора предоставляется возможность свободно высказать свою точку зрения и защищать ее. Метод позволит сформировать у студентов культуру ведения спора и умения защищать своего мнения.

М – изложить свое мнение;

П - причины вашего мнение;

П - приведите примеры, подтверждающие вашего мнения;

О – обобщите свое мнения.

Для применения данного метода, студентов делят на маленькие группы. Каждая группа высказывает свое мнение, приводит аргументы устно или в виде соответствующих уравнений реакций. В конце преподаватель делает общий вывод.

М- все вещества подчиняются закону постоянства состава;

П – Несмотря на способ получения состав вещества получается всегда постоянным;

П - 1. $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$;

2. $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$;

3. $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;

4. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$;

5. $\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;

6. $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;

7. $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$.

Состав воды во всех реакциях одинаково: 11,11% водород и 88,89% кислород, плотность равен 1 г/см^3 , температура кипения 100°C , а замерзания 0°C и так далее; **О** – подчиняются этому закону только вещества молекулярного строения.

МЕТОД «БУМЕРАНГ».

Студентов делят на 2-3 группы. Каждой группе дают приготовленные задания. Группы в течение примерно 10-15 минут, коллективно обсуждают вопросы и готовят правильные ответы. Затем группы поменяются заданиями, с целью ознакомления. После чего каждая группа отвечает на свои вопросы. Члены других групп могут задавать вопросы дополнительно. В конце преподаватель делает общий вывод и оценивает студентов.

Задание 1.

1. Закон сохранения массы.
2. Что изучает химия.
3. Отклонения от закона сохранения массы.
4. Закон Шарля.
5. Эквивалент кислоты, эквивалент оксида.
6. Закон кратных отношений.
7. Объединенное уравнение газовых законов.
8. Выводы, протекающие из закона Авогадро.
9. Уравнение Менделеева - Клапейрона.
10. Определение молекулярных масс газов.

Задание 2.

1. Закон постоянства состава.
2. Атомная и молекулярная масса.
3. Отклонения от закона постоянства состава.
4. Закон Бойля – Мариотта.
5. Закон эквивалентов.
6. Закон объёмных отношений.
7. Закон Гей – Люссака.
8. Эквивалент элемента, основания и солей.
9. Закон Авогадро.
10. Определение атомную массу.

МЕТОД «Выбирай соперника».

Студентов делят на маленькие группы. У преподавателя на руках вопросник с 12–14 вопросами. Вопросы пронумерованы. Студент из 1-й группы выбирает себе соперника из 2-й группы и номер вопроса. Преподаватель читает вопрос. Студент из 2-й группы должен отвечать на вопрос, но если он не сможет ответить, то студент с 1-й группы, выбравший соперника сам должен отвечать. На дополнение имеют право только студенты выбравшего номер вопроса. А потом студент из 2-й группы выбирает соперника и номер вопроса.

Вопросы:

1. Выводы с закона Авогадро.
2. Закон постоянства состава. Отклонение от закона. Бертоллиды и дальтониды.
3. Отвечать на любой вопрос по теме по желанию.
4. Может задавать любой вопрос по теме.
5. Закон сохранения массы. Отклонение от закона.
6. Напишите уравнение Менделеева – Клапейрона.

7. Нахождение эквивалент сложных веществ.
8. Закон кратных отношений.
9. Законы Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Шарля.
10. Напишите объединенное уравнение газовых законов. Выведите формулу определения объема при н.у.
11. Относительная плотность газа.
12. Закон объемных отношений.
13. Относительная молекулярная масса.
14. Определение атомную массу по теплоёмкости металла.

МЕТОД «ДОМИНО».

Студентам раздается раздаточный материал, в котором карточка поделена на две половинки и в одной написан вопрос, на другой половине ответ на другой вопрос. Первым задает вопрос преподаватель, студент у которого на карточке написан правильный ответ поднимает свою карточку. Если ответ правильный, он читает, вопрос, который написан на другой половинке карточки и т.д., до окончания карточек.

Модель Томсона	Заполнение электронных орбиталей происходит при одинаковом значении суммы главного и орбитального квантового числа по возрастанию значения главного квантового числа.
Модель Резерфорда	Атом целиком состоит из положительного заряда, электроны как изюмы в кексе двигаются хаотично.
Закон Авогадро	В центре атома находится положительно заряженное ядро очень малого размера. Вся масса атома сосредоточена в его ядре. Вокруг ядра движутся отрицательно заряженные электроны.
1ое следствие из закона Авогадро	«В равных объемах различных газов, при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул».
Нормальные условия?	При нормальных условиях (н.у.) один моль любого газообразного вещества занимает объем 22,4 л.
Уравнение Менделеева	$P = 101,325 \text{ кПа}$ и $t^0 = 0^0\text{C}$ или $T = 273 \text{ К}$.
Кем и когда была предложена протонно-нейтронная теория строения ядра	$\sqrt{\nu} = A(z - b)$
изотопы.	В 1932 году Д.И.Иваненко и Гейзенберг
Уравнение Максвелла	Набор атомов одинакового заряда ядра, но с различными атомными массами называют изотопами.
Кем была открыта квантовая теория	$E = h \cdot \nu$

Первый постулат Бора	Алберт Эйнштейн при изучении фотоэлектрического эффекта установил, электромагнитные излучения распространяются в виде фотонов (порциями или квантами).
Второй постулат Бора	Электрон может вращаться вокруг ядра не по любым, а только по круговым орбитам. Такие орбиты получили название стационарные.
Третий постулат Бора	Двигаясь по стационарным орбитам, электрон не излучает электромагнитной энергии.
1924 г. Французский физик де-Бройль выдвигал какую формулу и что она показывает	Излучение электромагнитной энергии происходит при скачкообразном переходе с одной стационарной орбиты на другую. Выделенная или поглощенная энергия определяется по разности энергии атома в конечном и начальном состоянии: $h \cdot \nu = E_2 - E_1$
принцип неопределенности Вернера Гейзенберга	$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$ дуализм свойств электрона
Какие бывают квантовые числа	Невозможно одновременно определить и скорость, и положение микрочастицы (ее координаты). $\Delta q \cdot \Delta V \geq \frac{h}{m}$
принцип Вольфганга Паули	n –главное квантовое число; l-орбитальное квантовое число; m _l –магнитное квантовое число, S Спиновое квантовое число.
Правила Хунда.	В атоме не может быть двух электронов, у которых все квантовые числа были бы одинаковыми.
Первое правило Клечковского.	Устойчивому состоянию атома характеризуется такой энергетический уровень, при котором абсолютное значение суммарного спина атома является максимальным.
Второе правила Клечковского.	Последовательное заполнение электронных орбиталей происходит по мере повышения значений суммы главных и орбитальных квантовых чисел.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТА МЕТАЛЛОВ

Опыты

Необходимые оборудования и реактивы. Штативы с держателями, пробирки, катализаторы, цилиндры, барометр, термометр, две стеклянные трубки соединенные с шлангой (в один конец введен резиновая прока). Точно взвешенные частички металла завернутая в бумагу). В бумаге оказывается точная навеска металла, 2 н раствор соляной или серной кислоты.

1. Определение эквивалентной массы магния методом вытеснения водорода

Собрать прибор как показано на рис. 1.3.12. Прибор, состоящий из бюреток 1; 1¹ (емкостью 50 мл), соединенный между собой посредством резиновой трубки, с воронкой-2, пробиркой-3 и укрепить в штативе. Пробирку закрыть плотно пробкой, со стеклянной трубкой, соединенной с помощью резиновой трубки с бюреткой -1. Для того, чтобы проверить прибор на герметичность, необходимо в бюретку-1¹ налить воды, которая также заполняет и бюретку-1. Пробирку закроем плотно с пробкой и отметим уровень воды в бюретке-1. Бюретку-1 опускаем вниз. Если прибор герметичен, то уровень воды не изменится. Это означает, что прибор готов к работе.

Проведение опыта:

Взвесить около 0,03г. магния. Вынуть пробирку и установить уровень воды в бюретке -1 около нулевого деления. Отмерить 5мл, разбавленной серной кислоты и влить через воронку в пробирку. Положить магни с взвешенной бумагой в пробирку о с т о р о ж н о , так чтобы он не соприкасался с кислотой. Присоединить пробирку к бюретке-1. Затем передвижением бюретки-1 привести уровень воды в двух бюретках к одинаковому уровню. Отметить и записать уровень воды в бюретке-1, произведя отсчет по нижнему мениску жидкости с точностью до 0,1мл. Стряхнуть магний в серную кислоту и взболтать пробирку. По окончании реакции дать пробирке остыть до комнатной температуры, после чего снова привести уровни воды в двух бюретках на одинаковый уровень. Отметить и записать показания по бюретке -1. Записать показания термометра и барометра во время опыта.

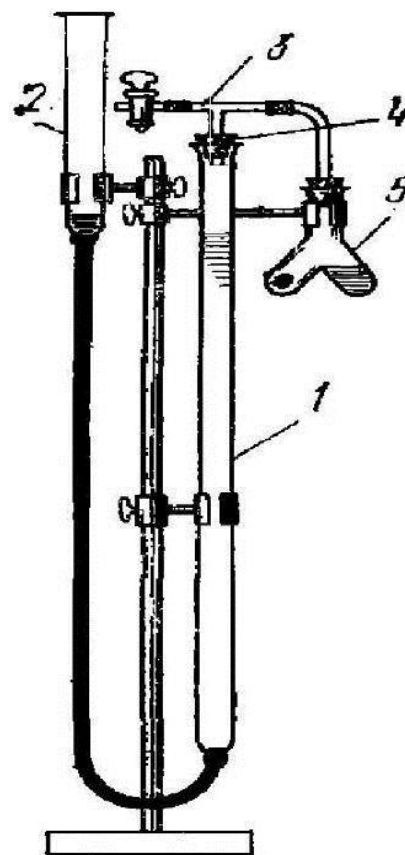


Рис.1.3.12. Прибор для определения эквивалента металла

Форма записи наблюдений.

1. Масса магния – m (г);
2. Температура - t° (С);
3. Атмосферное давление – P (кПа);
4. Давление насыщенного водяного пара (по таблице) – h (кПа);
5. Уровень воды в бюретке -1 до реакции – a_1 (мл);
6. Уровень воды в бюретке-1 после реакции – a_2 (мл).
- 7.

Обработка результатов:

1. Вычислить объем водорода (в мл), вытесненного магнием из серной кислоты при комнатной температуре и давлении;
2. Вычислить парциальное давление водорода $P_{H_2}=P_{атм}-h$;
3. Привести найденный объем водорода к нормальным условиям, используя объединенное уравнение газового состояния. Следует учесть, что водород собран над водой, поэтому в уравнение вместо P следует поставить P_{H_2} ;
4. Вычислить массу выделившегося H_2 ;
5. Рассчитать эквивалентную массу магния;
6. Определить абсолютную и относительную ошибку опыта.

Примеры решения задач

1. При некоторой температуре давление газа, занимающего объем 3 литра, равно 93,3 кПа (700мм рт ст.). Каким станет давление, если, не изменяя температуру, уменьшить объем газа до 2,8 литра?

Решение. Обозначив искомое давление P_2 , можно записать по закону Бойля – Мариотта: $P_2 / P_1 = V_1 / V_2$; $P_2 = P_1 * V_1 / V_2$

$$P_2 = 93,3 * 3 / 2,8 = \underline{100 \text{ кПа}} \text{ (750 мм рт ст).}$$

2. При 17°C объём газа равен 680 м^3 . Какой объём займет газ при 100°C , если давление будет оставаться постоянным?

Решение. По закону Гей – Люссака: $V_1 / T_1 = V_2 / T_2$; $V_2 = V_1 * T_2 / T_1$;

$$T_1 = 17 + 273 = 290 \text{ К};$$

$$T_2 = 100 + 273 = 373 \text{ К}; \quad V_2 = 680 * 373 / 290 = \underline{874,6 \text{ м}^3}.$$

$$V_1 = 680 \text{ м}^3$$

$$V_2 = ?$$

3. При температуре 15°C давление в баллоне с кислородом равно $91,2 * 10^2$ кПа. При какой температуре оно станет равным $101,33 * 10^2$ кПа, если объем будет постоянным?

Решение. По закону Шарля: $P_1 / T_1 = P_2 / T_2$; $T_2 = P_2 * T_1 / P_1$;

$$T_1 = 15 + 273 = 288 \text{ К};$$

$$P_1 = 91,2 * 10^2 \text{ кПа}; \quad T_2 = 101,33 * 10^2 * 288 / 91,2 * 10^2 = 320 \text{ К}$$

$$P_2 = 101,33 * 10^2 \text{ кПа} \quad 320 - 273 = \underline{47^{\circ}\text{C}}$$

$$T_2 = ?$$

4. При 21°C и давлении 96,24 кПа масса одного литра газа равно 2,52г. Вычислить молекулярную массу и относительную плотность газа по водороду.

Решение. а) По уравнению Менделеева – Клапейрона:

$$T=21+273=294 \text{ К}; \quad PV=nRT \quad n=m/M \quad PV= mRT/M$$

$$V=1 \text{ л} = 1000 \text{ мл} \quad ; \quad M=mRT/PV$$

$$M=2,52 \text{ г}. \quad M=2,52 * 8,31 * 294 / 96,24 * 1000 = \underline{63,99 \text{ г/моль}}$$

$$P=96,24 \text{ кПа}; \quad \text{б) По закону Авагадро: } M=2D_{\text{H}_2}; \quad D_{\text{H}_2}=M/2$$

$$M=?, D=? \quad D_{\text{H}_2}= 63,99 / 2 = \underline{31,7}.$$

5. При н.у. 500 мл хлора равно 1,595г. Масса такого же объема водорода равно 0,045 г. Вычислить относительную плотность хлора по водороду.

Решение. а) Вычислить относительную плотность хлора по водороду:

$$D_{\text{H}_2}= M_1/M_2 \quad D_{\text{H}_2} = 1,595/0,045 = \underline{35,45}.$$

б) Вычислить молекулярную массу хлора:

$$M=2D_{\text{H}_2} \quad M= 2*35,45 = \underline{70,90 \text{ г/моль}}.$$

6. Вычислить массу бертолетовой соли, необходимую для получения при (н.у.), 5,6 л кислорода.

Решение. Написать реакцию разложения бертолетовой соли:



$$2*123 \text{ г} \text{-----} 3*22,4 \text{ л } \text{O}_2 \quad X = 246*5,6/67,2 = \underline{20,4 \text{ г. KClO}_3}$$

$$X \text{ г} \text{-----} 5,6 \text{ л}.$$

7. Какой объем воздуха, содержащего 20% кислорода, понадобится для сжигания 15,5г. фосфора?

Решение. Написать реакцию сжигания фосфора: $4\text{P} + 5\text{O}_2 = 2\text{P}_2\text{O}_5$.

$$124 \text{ г. P} \text{-----} 112 \text{ л. O}_2 \quad X = 15,5*112/124 = \underline{14 \text{ л O}_2}.$$

$$15,5 \text{ г. P} \text{-----} X \text{ л O}_2.$$

$$100 \text{ л воздух} \text{-----} 20 \text{ л O}_2 \quad X = 100*14/20 = \underline{70 \text{ л воздуха}}.$$

$$X \text{ л воздух} \text{-----} 14 \text{ л O}_2.$$

8. При 20°C и давлении 100 кПа объем азота, собранного над водой равен 120 мл. Какой объем займет это же количество газа при н.у. Давление насыщенного пара воды (p_{H2O}) при 20°C равно 2,3кПа.

Решение. Вычислить парциальное давление азота: $P_{\text{N}_2} = P - P_{\text{H}_2\text{O}}$

$$P_{\text{N}_2} = 100 - 2,3 = 97,7 \text{ кПа};$$

По объединенному уравнению Бойля-Мариотта и Гей-Люссака:

$$PV/T = P_0V_0/T_0; \quad V_0 = PVT_0 / P_0T$$

$$V_0 = 97,7*120*273/101,3*293 = \underline{108 \text{ мл}}.$$

9. Оксид металла содержит 15,44% кислорода. Удельная теплоёмкость (С) металла равна 0,31 Дж/г.град. Определить относительную атомную массу металла.

Решение. а) Приближенное значение молярной массы: $A = 26/C$

$$A = 26/0,31 = \underline{83,9 \text{ г/моль}}.$$

б) По закону эквивалентов: $m_1 / m_2 = \mathcal{E}_1 / \mathcal{E}_2; \quad \mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_1 * m_2 / m_1$:

$$\mathcal{E}_2 = (100 - 15,44) * 8 / 15,44 = \underline{43,82 \text{ г}}.$$

в) Валентность металла вычислить по формуле: $V = M / m_{\mathcal{E}}$:

$$V = 83,9 / 43,82 = \underline{2}.$$

г) Вычислить точное значение атомной массы:

$$A = V * m_{\mathcal{E}} : M = 2 * 43,82 = \underline{87,64 \text{ г/моль}}, \quad \text{это Sr}.$$

10. Масса 5,26 л. газа при н.у. равен 8 г. Определить молекулярную массу газа.

Решение. Плотность газа при н.у. $\rho_0 = 8 / 5,26 = 1,52 \text{ г/л}$;

Молекулярная масса: $M = \rho_0 V_0$: $M = 1,52 * 22,4 = 34,0 \text{ г/моль}$.

11. Масса 10,75 л смеси водорода и кислорода (н.у.) составляет 2г. Найдите объемные доли газов в смеси.

Решение. 1. Находим плотность смеси газов: $\rho_{\text{смеси}} = m / V$; $\rho_{\text{ф}}$

$$\rho_{\text{смеси}} = 2 / 10,75 = 0,186 \text{ г/л.}$$

2. Рассчитать среднюю молярную массу газов: $M_{\text{смеси}} = \rho_{\text{смеси}} * V_0$;

$$M = 0,186 * 22,4 = 4,16 \text{ г/моль.}$$

3. Вычислить объемные доли газов: $M_{\text{смеси}} = \varphi(\text{H}_2) * M(\text{H}_2) + \varphi(\text{O}_2) * M(\text{O}_2)$:

$$\varphi(\text{H}_2) = X, \quad \varphi(\text{O}_2) = 1 - X$$

$$M = X * 2 + (1 - X) * 32;$$

$$4,16 = 2X + 32 - 32X$$

$$X = \varphi(\text{H}_2) = 0,927, \text{ или } \underline{92,7\%}; \quad \varphi(\text{O}_2) = \underline{7,3\%}$$

Теоретические вопросы:

1. Элементарные частицы: электрон, протон, нейтрон.
2. Изотопы, изобары, изотоны.
3. Строение атома, модель Томсона.
4. Ядерная модель Резерфорда.
5. Атомные спектры, устойчивость атома.
6. Постулаты Бора.
7. Волновые свойства света.
8. Корпускулярные свойства света. Фотоэффект.
9. Уравнение Де-Бройля.
10. Квантовые числа.
11. Главное квантовое число.
12. Орбитальное квантовое число.
13. Магнитное квантовое число.
14. Спиновое квантовое число.
15. Принцип Паули.
16. Правила Хунда.
17. Правила Клечковского.
18. Периодичность строения атомов.
19. s-, p-, d- и f- элементы, особенности строения их атомов.
20. Примеры проскока электронов.

Задания по теме "Строение атома":

1. Найдите число электронов, протонов и нейтронов калия, железа и иода.
2. Дайте формулировку для s-, p- и d- элементов.
3. Найдите массу одного атома кислорода.

4. Напишите электронную формулу азота, фосфора, серы и хрома. Укажите их сходство и разность.
5. Напишите электронную формулу элемента с 5 электронами в 4d – орбиталях, что за элемент это?
6. Для С, Р, селена и брома укажите низшую и высшую степень окисления. Напишите электронные формулы, соответствующие этим ионам.
7. Укажите какой из оснований является более сильным и почему? $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Ba}(\text{OH})_2$; $\text{Co}(\text{OH})_2$ или $\text{Ni}(\text{OH})_2$; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
8. Какая из кислот является более сильным и почему? H_2SO_3 или H_2SO_4 ; H_3PO_4 или H_3AsO_4 ; H_3PO_4 или H_3VO_4 .
9. В периодической таблице сколько s- и p- элементов?
Ответы: 1) 12 и 30; 2) 12 и 28; 3) 14 и 32; 4) 14 и 30; 5) 14 и 24.
10. В каком периоде и группе расположено элемент с электронной формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$?
Ответы: 1) IV и V; 2) III и II; 3) IV и VII; 4) IV и V; 5) III и VIII.
11. Отмечайте неправильные электронные формулы?
 а) $1s^2$; б) $2d^5$; в) $2p^8$; г) $3p^5$; д) $4d^{10}$; е) $3s^3$.
Ответы: 1) б, д, ф, г. 2) а, б, д, е. 3) б, д, г, е. 4) а, д, ф, г. 5) д, е, ф, г.
12. Для внешних электронов хрома указать значение квантовых чисел n, l, m?
ответы: 1) 3, 2, 0. 2) 4, 1, 1. 3) 3, 2, 1. 4) 4, 0, 0. 5) 3, 0, 1.
13. Укажите электронную формулу элемента, если внешние электроны имеют квантовые числа: $n = 3, l = 0, m = 0, m_s = \pm \frac{1}{2}$.
Ответы: 1) $1s^2 2s^2; 2p^5 3s$; 2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s 3p$; 3) $1s^2 2s^2 3s^2$; 4) $1s^2 2s^2 2p^6 4s^2$; 5) $1s^2 \cdot 2s^2 2p^6 3s^2$.
14. По сколько орбиталей имеется в атоме? а) 3p; б) 4d; в) 1s; г) 2p.
Ответы: 1) 3, 4, 1, 5; 2) 1, 5, 2, 3; 3) 1, 5, 1, 3; 4) 1, 4, 2, 3; 5) 3, 5, 1, 3.
15. По сколько неспаренных электронов имеют атомы бора, серы и хрома в не возбужденном состоянии?
Ответы: 1) 1, 4, 4; 2) 3, 2, 6; 3) 1, 6, 4; 4) 3, 2, 4; 5) 1, 2, 6.
16. Найдите правильный ответ если электронная формула внешней оболочки $5s^2, 5p^3$ и укажите максимальное и минимальное степень окисления этого элемента.
Ответы: 1) + 5, 0; 2) + 5, - 3; 3) + 5, - 2; 4) + 3, - 3; 5) + 3, - 1.
17. Какова формула оксида наивысшим степенем окисления и гидроксида если электронная формула элемента $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$.
Ответы: 1) $\text{E}_2\text{O}_5; \text{H}_3\text{EO}_4$; 2) $\text{EO}, (\text{OH})_2$; 3) $\text{E}_2\text{O}_3; \text{E}(\text{OH})_3$; 4) $\text{E}_2\text{O}_5, \text{E}(\text{OH})_2$; 5) EO, HEO_3 .

Тестовые задания

1. Найдите ответы с одинаковыми не спаренными электронами.
1) К 2) Са 3) Al 4) С 5) Cr 6) Mn
2) А) 1,2 В) 3,4 С) 5,6 D) 1,3 E) 2,4
2. Укажите атомы с одинаковыми неспаренными электронами.
1) Ne 2) Be 3) В 4) О 5) Мо 6) Р
А) 1,2 В) 3,4 С) 5,6 D) 1,3 E) 2,4
3. Укажите атома наибольшим числом не спаренных электронов.
А) S В) Cl С) Мо D) Р E) Si
4. Найти элемента с наибольшим числом неспаренных электронов в возбужденном состоянии.
А) О В) As С) Cr D) S E) Br
5. Располагайте элементы в порядке возрастания атомных радиусов на основе их электронной формулы.
1) $2s^2 2p^4$ 2) $2p^6 3s^2$ 3) $3s^2 3p^2$ 4) $3s^2 3p^4$ 5) $3p^6 4s^1$ 6) $4p^6 5s^1$
А) 1,2,3,4,5,6 В) 1,4,3,2,5,6 С) 5,6,2,3,4,1 D) 2,3,4,5,6,1 E) 1,3,5,4,2,6
6. Дайте ответ, где правильно указаны s-элементы.
1) $\dots 4p^6 5s^2$ 2) $\dots 3d^{10} 4s^1$ 3) $\dots 3p^6 4s^1$ 4) $\dots 4s^2 4p^1$ 5) $1s^2$ 6) $\dots 4d^5 5s^1$
А) 1,2,3 В) 4,5,6 С) 1,2,4 D) 3,5,6 E) 1,3,5
7. Укажите p элементы на основе электронной формулы элементов.
1) $3s^2 3p^5$ 2) $3p^6 3d^1 4s^2$ 3) $4p^6 4d^5 5s^1$ 4) $4s^2 4p^3$ 5) $2p^6 3s^1$ 6) $3d^5 4s^2$
А) 1,4 В) 2,5 С) 3,6 D) 1,2,3 E) 4,5,6
8. Укажите элементы, у которых отсутствуют неспаренные электроны.
1) Zn 2) Ar 3) V 4) Ne 5) S 6) Sr
А) 2,4 В) 1,2,3 С) 1,2,4,6 D) 4,5,6 E) 1,2,3
9. Найдите правильные ответы сформулирующие изотопы?
1) атомы с одинаковыми заряда ядра
2) атомы с одинаковыми числами нейтронов
3) атомы с одинаковыми числами протонов
4) атомы с одинаковыми нейтронами
5) атомы с одинаковыми атомными массами
6) атомы с разными зарядами ядра
7) атомы с различными атомными массами
А) 1,2,3 В) 4,5,6,7 С) 1,2,3,4 D) 1,2,4,7 E) 1,3,4,7
10. Какие частицы называют изобарами?
1) атомы с одинаковыми зарядами ядра
2) атомы с разными зарядами ядра
3) атомы с разными атомными массами
4) атомы с одинаковыми суммами протонов и нейтронов

- 5) атомы с одинаковыми нейтронами
 6) атомы с одинаковыми электронами
 7) атомы с одинаковыми нуклонами
 А) 1,2,3 В) 3,4,5 С) 5,6,7 D) 2,3,4,7 E) 1,5,6,7
11. Какие частицы называют изотонами?
 1) атомы с одинаковыми зарядами ядра
 2) атомы с разными зарядами ядра
 3) атомы с одинаковыми числами электронов
 4) атомы с одинаковыми числами нейтронов
 5) атомы с одинаковыми атомными массами
 6) атомы с разными атомными массами
 7) атомы с разными числами протонов
 А) 2,4,7 В) 1,2,3 С) 4,5,6 D) 1,3,5,7 E) 2,4,6
12. Какие частицы называют атомами?
 1) неделимая наименьшая частица
 2) частица, которая состоит из положительно заряженного ядра и вокруг движущийся электронов
 3) положительно заряженная частица
 4) отрицательно заряженная частица
 5) частица без заряда
 6) частица, содержащая в своем составе протонов, нейтронов и электронов
 7) частица, содержащая разное количество протонов и электронов
 8) частица с одинаковыми количествами протонов и электронов
 А) 1,2,3 В) 3,4,5 С) 5,6,7 D) 1,3,6,7 E) 2,5,6,8
13. Располагайте ниже следующие элементы в порядке возрастания энергии ионизации.
 А) He, Li, N, K, Sc В) Li, N, He, K, Sc С) K, Li, Sc, N, He
 D) Li, K, He, N, Sc E) Sc, K, Li, He, N
14. Укажите ряд с возрастанием значений энергии ионизации элементов.
 А) K, Cu, Rb, Ag, Cs, Au В) K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au С) Au, Cs, Ag, Rb, Cu, K
 D) Au, Ag, Cu, Cs, Rb, K E) Cs, Rb, K, Cu, Ag, Au
15. Располагайте в ряд элементы в порядке возрастания энергии ионизации.
 А) Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg В) Ba, Sr, Ca, Zn, Cd, Hg
 С) Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg D) Hg, Ba, Cd, Sr, Zn, Ca
 E) Ba, Sr, Ca, Hg, Cd, Zn
16. На основе приведенной электронной формулы найдите d-элементов.
 1) $3p^6 3d^0 4s^2$ 2) $3p^6 3d^6 4s^2$ 3) $3p^6 3d^{10} 4s^1$
 4) $3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$ 5) $3p^6 3d^0 4s^1$ 6) $3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
 А) 1,2 В) 2,3 С) 3,4 D) 4,5 E) 5,6

17. После 4p оболочки какая оболочка начинает заполняться электронами?
 A) 4d B) 4f C) 3d D) 5s E) 5p
18. После p оболочки начинает заполняться какая электронная облачка?
 A) 5p B) 4d C) 4f D) 5d E) 6s
19. После заполнения 3d оболочки начинает заполняться какая оболочка?
 A) 4s B) 4p C) 3f D) 4d E) 5s
20. После заполнения 4d оболочки начинается заполнение какой оболочки?
 A) 4f B) 3f C) 5s D) 5p E) 6s

21. В каком состоянии нарушена правила Хунда?

1)

↓↑	↑	↑	↑	
----	---	---	---	--

 2)

↓↑	↑	↑	↑	↑
----	---	---	---	---

3)

↓	↓	↓	↓	↓
---	---	---	---	---

 4)

↑	↑	↑	↑	↓
---	---	---	---	---

5)

↑↑	↑	↑	↑	
----	---	---	---	--

- A) 1,4,5 B) 1,2,3 C) 2,3,4 D) 3,4,5 E) 2,4,5

22. Какое состояние заполнения электронов противоречит принципу Хунда

1)

↓↑	↑	↑	↑	
----	---	---	---	--

 2)

↓↑	↑	↑	↑	↑
----	---	---	---	---

3)

↓	↓	↓	↓	↓
---	---	---	---	---

 4)

↑	↑	↑	↑	↓
---	---	---	---	---

5)

↑↑	↑	↑	↑	
----	---	---	---	--

- A) 1,4,5 B) 2,4 C) 3,5 D) 4,1 E) 5

23. Укажите элемент с наибольшим числом электронов.

- A) Cl B) Cr C) Mn D) Fe E) V

24. Заполнение энергетических оболочек электронами определяется на основе каких правил?

- A) принцип Паули
 B) правила Хунда
 C) 1- правила Клечковского
 D) 2-правила Клечковского
 E) 1-ое и 2-ое правила Клечковского

25. У каких элементов наблюдается отклонение заполнения электронных оболочек от правила Клечковского.

- 1) Cl 2) S 3) Sc 4) Cr 5) Nb 6) Pt 7) Xe 8) Rb
 A) 1,2,3 B) 4,5,6 C) 7,8 D) 1,3,5,7 E) 2,4,6

26. Укажите изоэлектронные частицы.

- 1) Ar 2) Cl 3) K 4) Sc³⁺ 5) Cr⁶⁺ 6) P³⁻
 A) 1,2,3 B) 4,5,6 C) 1,4,5,6 D) 1,2,3,4 E) 2,3,4,5

27. Укажите частицы с одинаковыми протонами.

1) протий 2) гелий 3) дейтерий 4) литий 5) тритий 6) бериллий

A) 1,3,5 B) 2,4,6 C) 1,2,3 D) 4,5,6 E) 1,4,6

28. Укажите атомы с одинаковыми нейтронами.

1) Cr 2) Mn 3) Fe 4) Co 5) Ni 6) Cu

A) 1,2 B) 2,3 C) 3,4 D) 4,5 E) 5,6

29. Найдите ответ заполненных оболочек и оболочка с электронами атома иода.

A) 5,12 B) 5,11 C) 4,10 D) 3,10 E) 3,9

30. Укажите формулу показывающий максимальное количество электронов в энергетической оболочке.

A) $2n^2$ B) $2l^2$ C) $2l+1$ D) $(2l+1)^2$ E) $2(2l+1)$

31. Расположите элементы в порядке возрастания электроотрицательности.

A) Be, Mg, Ca, B, C, N B) Be, B, C, N, Mg, Ca C) N, C, B, Be, Mg, Ca

D) B, C, N, Be, Mg, Ca E) Ca, Mg, Be, B, C, N

32. Что указывает главное квантовое число?

1) размер электрона

2) энергия электрона

3) форму электронного облака

4) размер электронного облака

5) расположение электронного облака в пространстве

б) вращение электрона вокруг своей оси

A) 1,2 B) 2,3 C) 2,4 D) 4,6 E) 5,6

33. Что показывает орбитальное квантовое число?

1) размер электрона

2) энергию электрона

3) форму электронного облака

4) размер электронного облака

5) расположение электронного облака в пространстве

б) вращение электрона вокруг своей оси

A) 1,2 B) 2,3 C) 3,4 D) 4,5 E) 5,6

34. Что выражает магнитное квантовое число?

1) размер электрона

2) энергия электрона

3) форму электронного облака

4) размер электронного облака

5) расположение электронного облака в пространстве

б) движение электрона вокруг своей оси

A) 1,2,3 B) 4,5,6 C) 2 D) 5 E) 6

35. Что указывает спиновое квантовое число?

- 1) размер электрона
- 2) энергия электрона
- 3) форму электронного облака
- 4) размер электронного облака
- 5) расположение электрона в пространстве
- 6) вращение электрона вокруг своей оси

A) 1,2 B) 3,4 C) 2 D) 5 E) 6

36. Укажите формулу для расчета электронов в энергетической оболочке.

A) $2n^2$ B) $2l^2$ C) $2l+1$ D) $(2l+1)^2$ E) $2(2l+1)$

37. Укажите формулу для расчета число орбиталей в энергетической оболочке.

A) $2n^2$ B) $2l^2$ C) $2l+1$ D) $(2l+1)^2$ E) $2(2l+1)$

38. Рассчитайте массу атома кальция в граммах.

A) $1,67 \cdot 10^{-23}$ B) $6,02 \cdot 10^{-23}$ C) $6,64 \cdot 10^{-23}$ D) $3,32 \cdot 10^{-23}$ E) $3,01 \cdot 10^{-23}$

39. Укажите не существующие электронную формулу?

1) $3s^2$ 2) $2d^4$ 3) $3p^7$ 4) $4p^6$ 5) $4f^{17}$ 6) $2s^3$

A) 1,2,3,4 B) 3,4,5,6 C) 1,3,5 D) 4,5,6 E) 2,3,5,6

40. Найдите значения n , l , m_l -квантовых чисел для внешнего электрона атома меди. A) 3,2,0 B) 4,1,1 C) 3,2,1 D) 4,0,0 E) 3,0,1

41. Найдите значения n , l , m_l - квантовые числа для $4p$ электрона атома галлия.

A) 4,0,0 B) 4,1,0 C) 4,1,1 D) 3,2,1 E) 4,1,-1

42. Найдите значения n , l , m_l -квантовых чисел d -орбиталей атома скандия.

A) 4,2,0 B) 3,2,-2 C) 3,2,-1 D) 4,0,1 E) 3,2,0

43. Какие электронные формулы неправильны для атомов невозбужденном состоянии?

1) $1s^2 2s^2 3s^2$ 2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^1$ 3) $1s^2 2s^2 2p^2$
4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ 5) $1s^2 2s^2 2p^6 4s^2$ 6) $1s^1 2s^2 2p^6 3s^2$

A) 1,2,5,6 B) 1,2,3,4 C) 1,3,5 D) 2,4,6 E) 3,4,5,6

44. Укажите суммы спиновых квантовых чисел для атома молибдена в невозбужденном состоянии.

A) 3 B) 0 C) 2 D) 2,5 E) 1,5

45. Укажите электронную формулу элемента, если внешние электроны имеют квантовые числа: $n=3$; $l=1$; $m_l = -1$; $m_s = +\frac{1}{2}$.

A) $1s^2 2s^2 2p^1$ B) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ C) $1s^2 2s^2$ D) $1s^2 2s^2 2p^6 4s^2$ E) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

46. Сколько свободных d -орбиталей имеется в атомах фосфора и циркония в не возбужденном состоянии?

A) 5 и 4 B) 3 и 3 C) 4 и 3 D) 5 и 3 E) 4 и 4

47. По сколько орбиталей может быть у атома Cu. 1) $2p_x$ 2) $3d$ 3) $2s$ 4) $4p$

A) 3,4,1,5 B) 1,5,2,3 C) 1,5,1,3 D) 1,1,1,0 E) 3,5,1,1

48. По сколько не спаренных электронов имеется у атомов алюминия, кислорода и молибдена в невозбужденном состоянии?

- А) 1,4,4 В) 3,2,6 С) 1,6,4 D) 3,2,4 E) 1,2,6

49. Сколько s и p элементов имеется в периодической таблице?

- А) 12 и 30 В) 12 и 28 С) 14 и 32 D) 14 и 30 E) 14 и 24

50. В какой группе и периоде в периодической таблице расположено элемент с электронной формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$?

- А) IV и V В) III и II С) IV и VII D) IV и VI E) III и VIII

Упражнения и задачи

1. Что значит плотность газа по водороду?
2. Объясните понятия-относительная атомная и относительная молекулярная масса?
3. Как можно вычислить относительную молекулярную массу вещества, зная плотность его паров по воздуху?
4. Чему равна молярная и эквивалентная масса кислорода?
5. Чему равен объем 17 г азота, 3 г водорода, 2,4 г озона при нормальных условиях?
6. Масса одного литра газа, при н.у., равна 1,43 г. Чему будет равна молекулярная масса газа?
7. 50 г сплав магния с алюминием при реакции с соляной кислотой вытеснил 48,25 л водорода. Вычислить массовую долю алюминия и магния в сплаве. (ответ: 89,8%, Mg, 10,2% Al).
8. Удельная теплоемкость металла 0,13 Дж/г*град. Определить относительную атомную массу металла. (200).
9. Определить относительную атомную массу пятивалентного элемента, если он образует оксид, содержащий 56,3% кислорода? (Ar, 31).
10. При 15°C и давлении 90 кПа объем равен к 3 л, определить массу азота.
11. При 0°C, объем 10г кислорода равен к двум литрам. Найдите его давление.
12. Определить эквивалентную массу азота в оксиде азота, содержащем 25,93% азот и 74,07% кислород (2,8 г/моль).
13. При давлении 98,7кПа и температуре 91°C некоторое количество газа занимает объем 680 мл, найти объем газа при н.у. (444мл).
14. При взаимодействии 1,28 г металла с водой выделилось 380 мл H_2 , измеренного при 21°C и 104,5кПа, найти эквивалентную массу металла (39,4 г/моль).
15. Рассчитайте молярную массу гемоглобина, если абсолютная молекулярная масса одной его молекулы составляет $7,97 \cdot 10^{-18}$ мг.
16. Абсолютная масса молекулы фосфора равна $2,06 \cdot 10^{-22}$ г. Определите число атомов в молекуле фосфора.
17. Хлор используют для обеззараживания воды. Рассчитайте массу хлора, который потребуется для хлорирования 300 г воды, если при этом расходуется 0,002 мг хлора на 1 литр воды. Напишите уравнение реакции хлора с водой и объясните химико-биологическую сущность процесса хлорирования.

18. Определите массу фтора в костях человека массой 50 кг, если массовая доля костей составляет 21% от массы тела, а массовая доля фторида кальция в костях – 0,35%.
19. Масса йода составляет 0,546 мг на каждые 100 г крови человека, масса крови человека составляет 8% от массы тела. Определите массу йода в крови человека, если масса его тела 60 кг.
20. Сколько атомов железа содержится в гемоглобине крови человека, если масса этих атомов равна 5 г?
21. В состав клеток организма человека входит в среднем 65% кислорода, 18% углерода и 10 % водорода по массе. Атомов, какого из этих элементов больше всего в нашем организме?
22. Клинический анализ крови человека показывает, что 100 мл ее содержится 190 мг ионов калия и 0,87 мг ионов кальция. Сколько ионов калия и кальция содержится в крови взрослого человека, если усредненный ее объем составляет 8,4 л.
23. При сгорании газообразного органического вещества, не содержащего кислород, выделилось 4,48 л (н.у.) углекислого газа, 3,6 г воды и 7,3 г хлороводорода. Установите молекулярную формулу сгоревшего вещества, рассчитайте его массу и объем (н.у.).
24. Смесь перманганата калия и нитрата натрия массой 13,12 г подвергли полному термическому разложению, в результате чего выделилось 1,344 л кислорода при н.у.. Каково молярное соотношение солей в исходной смеси?
25. При взаимодействии 48,53 г смеси неизвестного двухвалентного металла и его карбоната с соляной кислотой выделилось 5,97 л газов (н.у.). После сжигания этой смеси газов и конденсации водяного пара объем газов уменьшился до 4,48 л (н.у.). Определите массовую долю металла в его смеси с карбонатом.
26. Смесь метана и оксида углерода (II) объемом 30 мл смешали с 45 мл кислорода и взорвали. После взрыва и охлаждения смеси объем газов стал равен 52,5 мл. Рассчитайте объемные доли газов в исходной смеси. Объемы всех газов даны при н.у., объемом воды и давлением ее пара пренебречь.
27. Литр одного газа (н.у.) имеет массу 1,43 г, второго 0,09 г. Найдите число молекул во взятых объемах газов. Исключите лишние данные из условий задачи.
28. Сколько молекул азота и кислорода находится при н.у. в 448 мл газовой смеси, содержащей по объему 50% азота и 50% кислорода? Исключите лишние данные из условия задачи.
29. При сжигании 4,92 г смеси этана, этена и этина образовалось 8,064 л углекислого газа (н.у.). Определите массу полученной при этом воды.
30. При хлорировании 8,4 г порошкообразного железа газовой смесью хлора и хлороводорода получили 22,6 г продуктов реакции. Определите плотность исходной газовой смеси по водороду.
31. Какого объема займут 17 г сероводорода, 2 г водорода и 2,4 г озона?
32. Определите эквивалентную массу висмута если для окисления 0,57 г висмута был расходован 0,1 г кислорода.
33. Определите эквивалентную массу азота, если в оксиде азота содержится 25,93 % азота и 74,07 % кислорода.

34. Имеется 2 л газа при 200 кПа давлении, объем которого довели до 1 м³. Определите давлению этого газа?
35. Определите давление 10 г газа, при температуре 0°C, занимает 2 л объема?
Ответ: 354,2 кПа.
36. Для воздуха плотность (в н.у.) 1,29 г/л. При какой температуре плотность этого газа будет равен 1,1 г/л? Ответ: 320,2 К.
37. Определите плотность озона (в н.у.).
38. Определите массу азота если его объем равен 3 л, а давление 90 кПа, температура 0,5 С.
39. Определите плотность озона, кислорода и азота по отношению воздуха.
40. При взаимодействии при н.у. 50 г сплава с соляной кислотой выделился 48,25 л водорода. Определите массовую долю алюминия и магния в смеси. Ответ: 89,8 % Mg, 10,2 % Al.

Тесты:

1. 0,7924 г. газа при 0°C и давлении 101,325 кПа занимают объем равный 250 мл. Вычислить относительную молекулярную массу газа?
А) 29; В) 58; С) 71; D) 64; E) 55.
2. Сколько литров кислорода, взятого при н.у., израсходуется для сжигания одного моля этилового спирта C₂H₅ОН?
А) 22,4 л; В) 67,2 л; С) 44,8; D) 89,6; E) 112 л.
3. При некоторой температуре давление газа, занимающего объем 6 л, равно 93,3 кПа (700 мм.рт. ст.). Каким станет давление, если, не изменяя температуру, уменьшить объем газа до 2,2 л?
А) 100 кПа; В) 101,3 кПа; С) 103,25 кПа; D) 105 кПа; E) 90 кПа.
4. При 27°C объем газа равен 300 мл. Какой объем займет газ при 57°C, если давление будет оставаться постоянным?
А) 270 мл; В) 310 мл; С) 320 мл; D) 330 мл; E) 350 мл.
5. При 298⁰К и давлении 99300 Па некоторое количество газа занимает объем 1,52 л. Найти, какой объем займет это же количество газа при 0°C и давлении 101,33 кПа?
А) 1,365 л; В) 1,45 л; С) 1,12 л; D) 1,65 л; E) 1,825 л.
6. Как следует изменить условия, чтобы увеличения массы данного газа не привело к возрастанию его объема?
А) понизить температуру; В) нельзя подобрать условий;
С) увеличить давление; D) А и В; E) А и С.
7. Какие значения температуры и давления соответствуют н.у. газов?
А) 27°C, 760 мм.рт.ст.; В) 0°C, 1,013 • 10⁵кПа; С) 0°C, 760 мм.рт.ст.;
D) 273⁰К, 101,3 кПа; E) В, С, D.
8. Смешали равные объемы H₂ и Cl₂. Как изменится объем смеси после протекания реакции?
А) увеличится в два раза; В) не изменится; С) уменьшится в два раза;

- D) увеличится в 1,5 раза; E) уменьшится в 1,5 раза.
9. При нагревании HBr полностью разлагается. При этом объем газа не изменится. Каковы продукты реакции разложения?
A) атомы H и Br; B) атомы H и молекулы Br_2 ;
C) атомы Br молекулы H_2 ; D) молекулы H_2 и Br_2 ; E) A, B и D.
10. При 300°K и давлении $74,5\text{кПа}$ некоторое количество газа занимает объем 1600 мл . Найти какой объем займет это же количество газа при 20°C и 100кПа ?
A) 1020 мл ; B) 1200 мл ; C) $1164,2\text{ мл}$; D) 1800 мл ; E) 1756 мл .
11. $0,6875\text{ г}$ газа при 0°C и давлении 760 мм.рт.ст. занимают объем, равный 350 мл . Вычислить относительную молекулярную массу газа?
A) 44 ; B) 64 ; C) 32 ; D) 28 ; E) 71 .
12. Вычислить объем, который займет при нормальных условиях бром-водород с массой $48,6\text{ г}$? A) $11,2\text{ л}$; B) $13,44\text{ л}$; C) $14,22\text{ л}$; D) $12,48\text{ л}$; E) $14,88\text{ л}$.
13. Определите число молекул оксида серы (IV), который занимает объем $2,8\text{ л}$ (н.у.)? A) $3,01 \cdot 10^{22}$; B) $1,505 \cdot 10^{22}$; C) $17,55 \cdot 10^{22}$; D) $7,5 \cdot 10^{22}$; E) $6,02 \cdot 10^{22}$.
14. Относительная плотность газа по воздуху равна $1,517$. Рассчитайте количество вещества этого газа, которое заключается в его образце массой 11 г ?
A) $0,1\text{ моль}$; B) $0,2\text{ моль}$; C) $0,25\text{ моль}$; D) $0,3\text{ моль}$; E) $0,5\text{ моль}$.
15. В сосуд поместили водород массой $0,24\text{ г}$ и кислорода 4 г . Вычислите объемную и молярную доли водорода в полученной газовой смеси?
A) $40\%, 40\%$; B) $56\%, 60\%$; C) $40\%, 60\%$; D) $30\%, 50\%$; E) $49\%, 49\%$.
16. При давлении $105,4\text{ кПа}$ и температуре 25°C азот занимает сосуд вместимостью $5,5\text{ л}$. Вычислите количество вещества азота, находящегося в данном сосуде?
A) $0,128\text{ моль}$; B) $0,234\text{ моль}$; C) $0,342\text{ моль}$; D) $0,388\text{ моль}$; E) $0,5\text{ моль}$.
17. Молекулярный кислород занимает при н. у. объем $7,28\text{ л}$. Вычислите массу газа. A) $11,1\text{ г}$; B) $12,03\text{ г}$; C) $13,23\text{ г}$; D) $15,46\text{ г}$; E) $16,89\text{ г}$.
18. Рассчитайте объем, который займет при н. у. хлор массой $42,6\text{ г}$?
A) $11,1\text{ л}$; B) $12,55\text{ л}$; C) $13,44\text{ л}$; D) $14,33\text{ л}$; E) $15,46\text{ л}$.
19. Плотность галогеноводорода по воздуху равна $4,41$. Определите плотность этого газа по водороду? A) 65 ; B) 60 ; C) $66,33$; D) $67,24$; E) $63,95$.
20. Неизвестный газ имеет относительную плотность по воздуху $1,31$. Определите массу образца этого газа объемом 89 л (н.у.).
A) 130 г ; B) $140,3\text{ г}$; C) $160,55\text{ г}$; D) $150,94\text{ г}$; E) $172,11\text{ г}$.
21. Вычислите относительную плотность по водороду газовой смеси, состоящей из аргона объемом 56 л и азота объемом 28 л . Объемы газов приведены к н. у.? A) $17,5$; B) $18,2$; C) $16,5$; D) $18,0$; E) $16,3$
22. Смесь азота и кислорода имеет относительную плотность по водороду $15,5$. Вычислите молярную долю кислорода в смеси?
A) 40% ; B) 50% ; C) 60% ; D) 75% ; E) 85% .

- 23.** Газовая смесь состоит из кислорода (2,24 л) и оксида серы (IV) (3,36 л). Объемы газов приведены к н. у. Рассчитайте массу смеси.
 А) 3,2 г; В) 9,6 г; С) 12,8 г; D) 11,2 г; E) 12,5 г.
- 24.** Вычислите объем, который займет при н. у. газовая смесь, содержащая водород массой 1,4г и азот 5,6г.?
 А) 11,1 л; В) 12,55 л; С) 13,44 л; D) 14,33 л; E) 15,46 л.
- 25.** Объемные доли благородных газов гелия и аргона в смеси равны. Определите массовую долю гелия в смеси?
 А) 6,06%; В) 7,08%; С) 8,09% ; D) 11,10%; E) 9,09 %.
- 26.** Определите число молекул газа, который заполняет сосуд вместимостью 190,4 л. Давление газа в сосуде равно 180 кПа, температура 37⁰С?
 А) $8 \cdot 10^{24}$; В) $6,02 \cdot 10^{24}$; С) $9,03 \cdot 10^{24}$; D) $11,2 \cdot 10^{24}$; E) $7,02 \cdot 10^{24}$.
- 27.** К оксиду серы (IV) массой 3,2 г добавили кислород массой 2,4 г. Вычислите объемную долю оксида серы (IV) в полученной газовой смеси.
 А) 42,86%; В) 47,43%; С) 57,14% ; D) 60,2%; E) 62,31 %.
- 28.** Стеклообразный сосуд, заполненный азотом, имеет массу 206,6 г; тот же сосуд, заполненный неизвестным газом, имеет массу 207,2 г. Масса сосуда, из которого откачаны газы, равно 202,4 г. Определите молярную массу неизвестного газа (азот и неизвестный газ находятся в сосуде при одинаковых условиях)? А) 32; В) 30,45; С) 29; D) 31; E)34.
- 29.** Некоторый газ объемом 2,8 л (объем приведен к нормальным условиям) поместили в сосуд, который в отсутствие газов имел массу 110,3 г. Масса сосуда с газом равна 115,8 г. А) 1,517; В) 1,612; С) 1,734; D) 2,13; E) 1,2.
- 30.** Вычислите количество вещества оксида углерода (IV), который занимает объем 120 л при температуре 27⁰С и давлении 166,2 кПа.
 А) 6 моль; В) 7 моль; С) 9 моль; D) 8 моль; E) 10 моль.
- 31.** Реакция кремния со щелочью протекает по следующей схеме:

$$\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$$
 сколько понадобится щелочи по весу (г), чтобы получить при н.у. 56 л водорода? А) 110; В) 105; С) 100 ; D) 103; E) 102.
- 32.** Сколько молей железа содержится в 80 г оксиде железа (III)?
 А) 2; В) 1; С) 1,5; D) 1,3; E) 1,8.
- 33.** С каким объемом (мл) воды может вступать в реакцию 28,2 г карбид кальция и сколько литров газа при этом получится ($d_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/см}^3$)?
 А) 86,4 и 13,44; В) 43,2 и 5,6; С) 43,2 и 13,44; D) 43,2 и 11,2; E) 86,4 и 11,2.
- 34.** Одно и то же, количество металла соединяется с 6,4 г кислородом и с 63,1 г галогеном. Определить эквивалентную массу галогена.
 А) 35,5; В) 127; С) 80; D) 160; E) 40.
- 35.** Какое количество железного колчедана потребуется, чтобы получить 4,48 л

оксида серы (IV) при нормальных условиях?

А) 120; В) 60; С) 30; D) 15; E) 12.

36. Сколько атомов Na содержится в 0,04 молях пероксида натрия?

А) $48 \cdot 10^{28}$; В) $6,02 \cdot 10^{23}$; С) $2,4 \cdot 10^{22}$; D) $2,0 \cdot 10^{23}$; E) $3,8 \cdot 10^{22}$.

37. Сколько атомов содержится в 10 г золота?

А) $0,3 \cdot 10^{22}$; В) $6,02 \cdot 10^{23}$; С) $3,0 \cdot 10^{13}$; D) $6,02 \cdot 10^{31}$; E) $3,05 \cdot 10^{29}$.

38. При температуре 900°C относительная плотность паров серы по гелию равна 16. Вычислить количество атомов в молекуле серы при этой температуре.

а) 4 б) 2 в) 6 г) 8 д) 10.

39. Масса 2,24 л газа (н.у.) равна 2,8 г. Чему равна молекулярная масса газа?

А) 14; В) 28; С) 42; D) 8; E) 56.

40. Чему равна плотность хлора по воздуху?

А) 2,44; В) 3,0; С) 1,22; D) 1,5; E) можно определить только опытным путем.

41. Сколько литра водорода выделится при взаимодействии 650 г цинка с соляной кислотой (н.у.)?

А) 22,4; В) 44,8; С) 224; D) 11,2; E) 448.

42. Из скольких атомов состоит молекула серы, если относительная плотность паров серы по оксиду углерода (IV) равна 8,83?

А) 8; В) 3; С) 5; D) 12 E) 4.

43. Укажите правильную формулу закона эквивалентов:

А) $m_1/m_2 = \mathcal{E}_1/\mathcal{E}_2$; В) $m_1\mathcal{E}_1 = m_2\mathcal{E}_2$; С) $m_2/m_1 = \mathcal{E}_1/\mathcal{E}_2$;

D) $m_1/m_2 = \mathcal{E}_1\mathcal{E}_2$; E) $m_1/m_2 = \mathcal{E}_2/\mathcal{E}_1$;

1.4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

1.4.1. Природа химической связи и строение молекул

В природе элементы в свободном состоянии встречаются очень редко. Обычно атомы взаимодействуют либо с одноименными, либо с разными атомами других элементов, образуя огромное число молекул. Между ними образуется химическая связь. Совокупность химически связанных атомов представляет собой сложную систему ядер и электронов.

Химическая связь делится на три основные группы: ковалентная, ионная и металлическая связь.

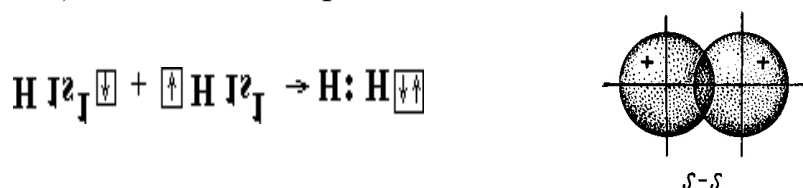
Ковалентная связь. Химическая связь, осуществляемая за счет образования общих для взаимодействующих атомов электронных пар, называется ковалентной связью. Описание ковалентной связи предложено Г.Н. Льюисом в 1916 году.

Для объяснения ковалентной связи используют два метода: метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей. Основные положения метода валентных связей заключаются в следующем:

- 1) Ковалентная связь образуется за счет 2-х электронов с противоположно направленными спинами, и общая электронная пара принадлежит к двум атомам;
- 2) Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени происходит перекрывание электронных облаков.

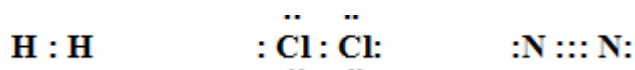
В свою очередь она делится на неполярную и полярную ковалентную связи.

Неполярная ковалентная связь – это связь, осуществляемая парой общих электронов, в равной мере принадлежащих обоим соединяющимся атомам: H_2 , O_2 , Cl_2 , N_2 , F_2 , Br_2 , I_2 и др. Такие соединения имеют одинаковую



электроотрицательность:

2,1 2,1 2,8 2,8 3,07 3,07



Подобным образом соединяются все одноименные или очень близкие по значению электроотрицательности атомы.

1.4.2. Полярная ковалентная связь

Если электроотрицательность атомов, образующих молекулу, неодинакова, то связующая пара электронов смещается из симметричного положения в

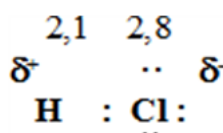
сторону более электроотрицательного атома. Следовательно, электронная пара становится более или менее односторонне оттянутой одним из соединяющихся атомов. Орбитали электронов этой пары остаются связанными с обеими ядрами. В результате этого частичного смещения, называемого поляризацией, центры тяжести электрических зарядов в молекуле не будут совпадать, между ними появится некоторое расстояние, т.е. длина диполя. Такая ковалентная связь называется **полярной**.

В молекуле HCl электронное облако смещено к хлору, как к более электроотрицательному элементу. Молекула имеет небольшой электрический диполь. Доля ионной связи в молекуле HCl составляет 18%. Доля ковалентной связи в молекуле HCl составляет 82%.

Такие молекулы называют полярными или гетерополярными.

Полярная ковалентная связь характерна, например, для молекул типа **H₂O**, **H₂S**, **HCl**, **NH₃**, **HF** и для всех кислот. В молекуле воды электронная плотность смещена в сторону атома кислорода, а в фтороводороде – в сторону атома фтора. Они являются несимметричными молекулами.

Так, в молекуле хлороводорода общая электронная пара смещена в сторону более электроотрицательного атома хлора, что приводит к появлению у атома хлора эффективного отрицательного заряда, равного 0,17 заряда электрона, а у атома водорода такого же по абсолютной величине эффективного положительного заряда:



Следовательно, молекула **HCl** является полярной молекулой. Ее можно рассматривать, как систему из двух равных по абсолютной величине, но противоположных по знаку зарядов, расположенных на определенном расстоянии друг от друга. Такие системы называются **электрическими диполями**. Хотя суммарный заряд диполя равен нулю, в окружающем его пространстве образуется электрическое поле.

Напряженность этого поля пропорциональна **дипольному моменту** молекулы μ , представляющими собой произведение абсолютного значения заряда электрона θ на расстоянии ℓ между центрами положительного и отрицательного зарядов в молекуле:

$$\mu = \theta \cdot \ell$$

Дипольный момент молекулы служит количественной мерой ее полярности. Дипольные моменты молекул обычно измеряют в дебаях (в честь голландского физика Дебая). $1\text{D} = 10^{-18}$ электростатическому заряду или $1\text{D} = 3,335 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Если молекула построена в линейной форме BeCl_2 , CO_2 , BeH_2 или в форме плоского треугольника BF_3 , SO_3 , то векторная сумма дипольных моментов отдельных связей равна нулю. Таким образом можно сделать вывод, что молекула BF_3 , дипольный момент которой равен нулю, имеет форму плоского три угольника, а полярная молекула NH_3 ($\mu=1,46 \text{ D}$) построена в форме пирамиды. NH_3 ($D = 1,46 \text{ D}$), H_2O ($\mu=1,84 \text{ D}$), бромбензол ($\mu=1,64 \text{ D}$), ацетонитрил ($\mu=3,90 \text{ D}$).

В случае углового строения векторная сумма дипольных моментов двух связей E-O отличается от нуля; такая молекула обладает дипольным моментом и является полярной. Поэтому наличие или отсутствие дипольного момента у молекулы типа EO_2 позволяет сделать вывод о ее геометрическом строении. Например, то, что молекула CO_2 неполярна, а молекула SO_2 обладает дипольным моментом ($\mu=1,61 \text{ D}$), что свидетельствует о линейном строении первой молекулы и об угловом строении второй.

1.4.3. Правила октета

Льюис нашел, что существование самых разнообразных молекул можно объяснить на основе *правил⁶ октета*: **каждый атом делить электроны с соседним атомом для достижения полной валентной оболочки с восемью электронами**. Заполнение электронов в атоме происходит до достижения восьми электронной оболочки (за исключением водорода). Правило октета дает простой способ построения структур Льюиса, т. е. схем, которые показывают расположение связей и не поделенных электронных пар в молекуле. В большинстве случаев льюисовские структуры можно построить в три стадии.

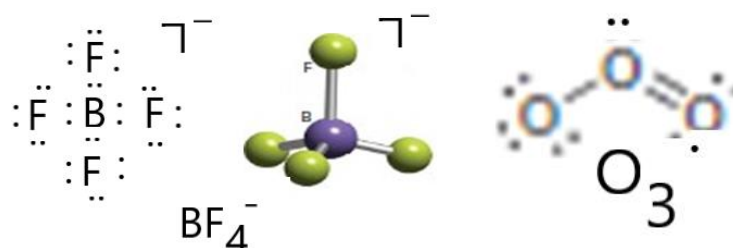
1. Рассчитать количество электронов, которое нужно включить в структуру путем сложения вместе всех валентных электронов, отдаваемых атомами.

2. Написать химические символы элементов так, чтобы их расположение показывало, как они связаны между собой.

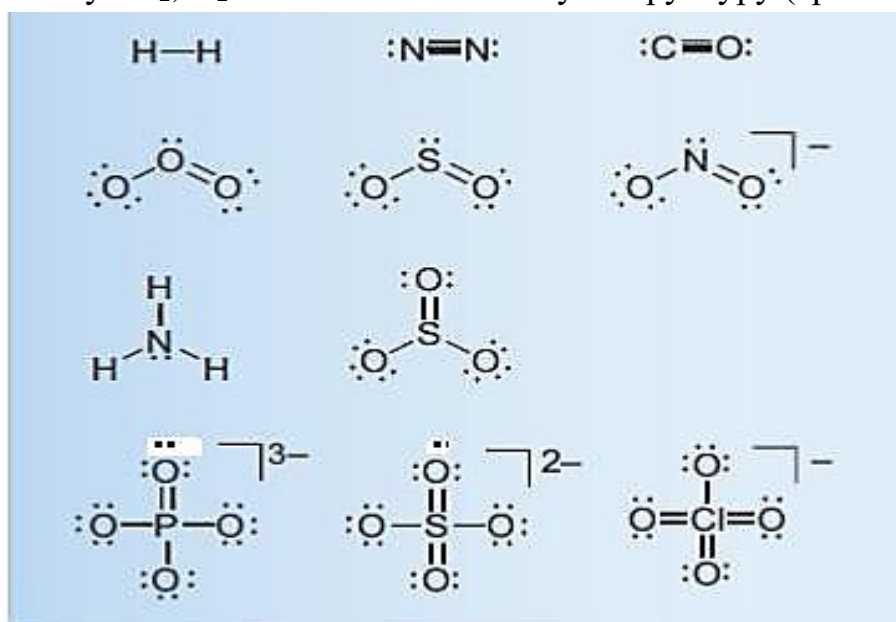
3. Распределить электроны по парам так, чтобы по одной паре электронов располагалось между связанными атомами, а затем добавлять электронные пары (образуя неподеленные электронные пары или кратные связи), пока каждый атом не получит октет валентных электронов.

Каждая электронная пара центрального атома изображается одной черточкой и если две пары двумя и три пары тремя и т.д.

⁶ 2. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-108 с.



На основе льюисовских структур для иона BF_4^- имеется $3+7 \times 4=31+1=32$ внешних электронов. Молекула PF_3 содержит только на внешней оболочке 26 электронов. Молекула O_3 имеет угловую форму. Льюисовские структуры простых молекул H_2 , N_2 и CO имеют линейную структуру (тройная связь).



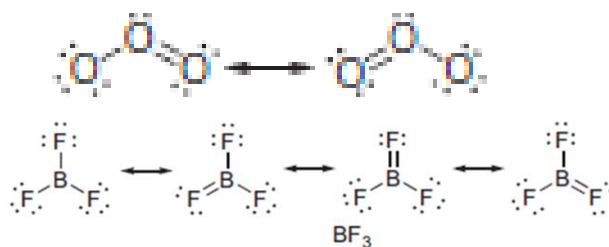
Молекулы O_3 , SO_2 , NO_2^- имеют угловую форму из-за наличия неподеленных пар электронов. Молекулы H_3PO_4 , H_2SO_4 , HClO_4 имеют форму тетраэдра, атом кислорода имеет восьми электронную оболочку, однако центральные атомы (P, S и Cl) имеют общих электронов больше восьми. Этот факт объясняется гипервалентностью центрального атома.

1.4.4. Резонансные структуры⁷

Льюисовская структура O_3 предполагает, что две связи O-O различны, однако имеют одинаковую длину (1,28 Å), промежуточную между одинарной O-O и двойной O=O связями (1,48 Å и 1,21 Å). Этот недостаток устраняется введением резонансной структуры для молекул O_3 .

Нужно отметить, что резонанс существует между структурами, которые различаются только распределением электронов; резонанс не существует между структурами, различающимися взаимным расположением атомов. Например, нет резонанса между структурами SOO и OSO . Из-за этого существует резонансные структуры в молекулах O_3 и BF_3 :

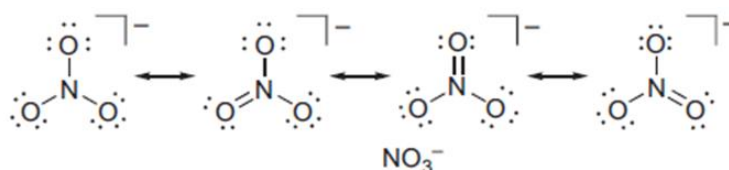
⁷ Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-110 с.



Из-за резонанса появляется:

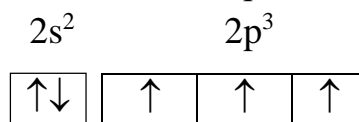
1. Резонанс усредняет характеристики связей внутри молекулы.
2. Энергия резонансного гибрида меньше, чем любой структуры, дающей вклад в резонанс.

Для NO_3^- иона возможный 5 вариантов резонансной структуры:

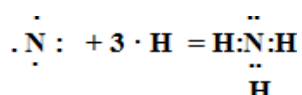


1.4.5. Способы образования ковалентной связи

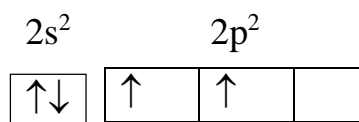
В невозбужденном атоме азота имеются три неспаренных электрона:



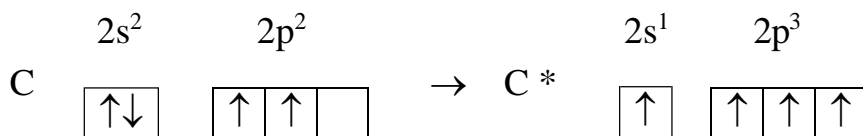
Следовательно, за счет неспаренных электронов атом азота может участвовать в образовании трех ковалентных связей. Это и происходит, например, в молекулах N_2 или NH_3 , в которых ковалентность азота равна 3:



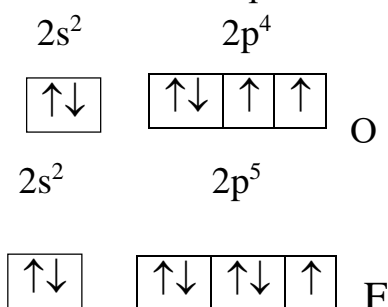
Однако число ковалентных связей, может быть, и больше числа имеющихся у невозбужденного атома неспаренных электронов. Так, в нормальном состоянии внешней электронный слой атома углерода имеет структуру, которая изображается схемой:



Между тем для углерода характерны соединения, в которых каждый его атом связан с соседними атомами четырьмя ковалентными связями (CO_2 и CH_4). Это оказывается возможным благодаря тому, что при затрате некоторой энергии можно один из имеющихся в атоме $2s$ -электронов перевести на подуровень $2p$:

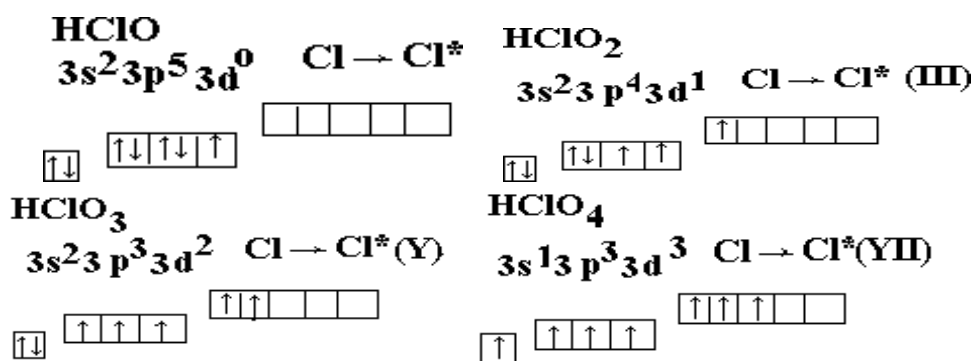


Если возбуждение атома, приводящее к увеличению числа неспаренных электронов, связаны с очень большими затратами энергии, то эти затраты не компенсируются энергией образования новых связей, тогда такой процесс в целом оказывается энергетически невыгодным. Так, атомы кислорода и фтора не имеют свободных орбиталей во внешнем электронном слое.



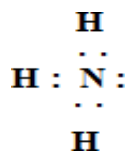
Здесь возрастание числа неспаренных электронов возможно только путем перевода одного из электронов на следующий энергетический уровень 3s, однако такой переход сопряжен с очень большой затратой энергии, которая не покрывается энергией, выделяющихся при возникновении новых связей. Поэтому за счет неспаренных электронов атом кислорода может образовывать не больше двух ковалентных связей, а атом фтора – только одну. Действительно, для этих элементов характерна постоянная ковалентность, равная двум для кислорода, и единице- для фтора.

Атомы элементов третьего и последующих периодов имеют во внешнем электронном слое d-подуровень, на который при возбуждении могут переходить s и p-электроны внешнего слоя. Поэтому здесь появляются дополнительные возможности увеличения числа неспаренных электронов. Так, атом хлора, обладающий в невозбужденном состоянии одним неспаренным электроном, может быть переведен, при затрате некоторой энергии, в возбужденное состояние, характеризуется тремя, пятью или семью неспаренными электронами, т.е. атом хлора может участвовать в образовании не только одной, но также трех, пяти или семи ковалентных связей:



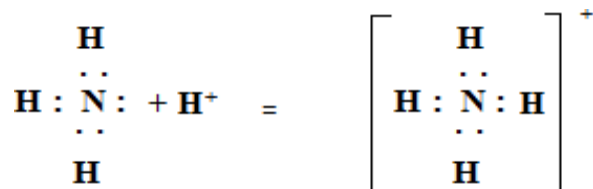
Поэтому в отличие от фтора, атом хлора может иметь валентность равную 1, 3, 5, 7. Этим можно объяснить существование соединений, в которых сера проявляет ковалентность, равную четырем SO_2 , SCl_4 , или шести SF_6 .

Донорно-акцепторная связь. Во многих случаях ковалентные связи возникают и за счет спаренных электронов, имеющих во внешнем электронном слое атома. Рассмотрим, например, электронную структуру молекулы аммиака:



ковалентные связи и являются общими для атома азота и атомов водорода. Но два электрона принадлежат только азоту и образуют *неподеленную электронную пару*. Такая пара электронов тоже может участвовать в образовании ковалентной связи с другими атомами, если во внешнем электронном слое этого атома есть свободная орбиталь. Незаполненная $1s$ – орбиталь имеется, например, у иона водорода H^+ .

Поэтому при взаимодействии молекулы NH_3 с ионом водорода между ними возникает ковалентная связь:

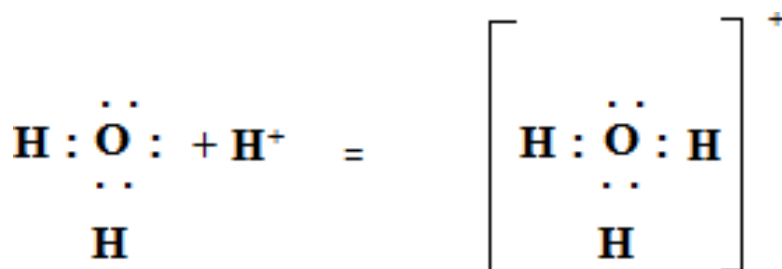


Здесь ковалентная связь возникла за счет пары электронов, первоначально принадлежавших одному атому (донору электронной пары), и свободной орбитали другого атома (акцептора электронной пары).

Способ образования ковалентной связи возникающей за счет пары электронов одного атома, и свободной орбитали другого атома называется *донорно-акцепторным*.

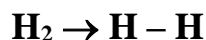
Установлено, что четыре связи N-H в ионе аммония во всех отношениях равноценны. Из этого следует, что связь, образованная донорно-акцепторным способом, не отличается по своим свойствам от ковалентной связи, создаваемой за счет неспаренных электронов взаимодействующих атомов.

В молекуле воды кислород принимает два электрона от водорода. Как мы видим, к молекуле воды присоединяется ион водорода H^+ по донорно-акцепторному механизму:



Тогда образуется ион гидроксония. Частица гидроксония имеет положительный заряд.

Так в молекуле водорода перекрывание атомных s - s электронных облаков (рис.1.4.1) происходит вблизи прямой, соединяющей ядра взаимодействующих атомов (т.е. вблизи **оси связи**). Образованная подобным образом ковалентная связь называется σ -связью (сигма-связью).:



В молекуле хлора также p-p электронных облака образует сигма связь (рис. 1.4.1).

При взаимодействии p - p электронных облаков (рис.1.4.2), ориентированных перпендикулярно оси связи, образуется не одна, а две области перекрывания, расположенные по обе стороны от этой оси. Такая ковалентная связь называется π -связью (пи-связью).



Рис. 1.4.1. Схема перекрывания атомных электронных облаков в молекуле водорода (а) и молекулы хлора (б).

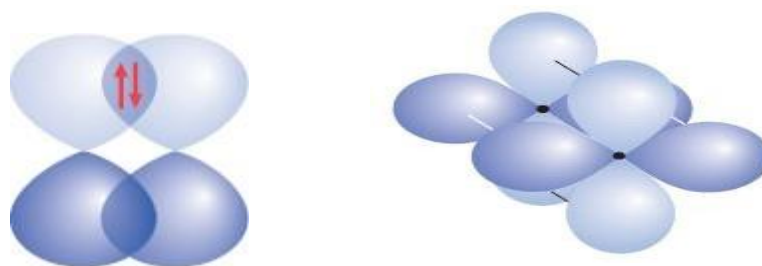


Рис.1.4.2. Схема перекрывания p-электронных облаков при образовании π -связи.

Рис.1.4.3. Схема перекрывания d-электронных облаков при образовании Δ -связи.

При перекрывании d - d электронных облаков происходит перекрывание в четырех местах(рис.1.4.3).

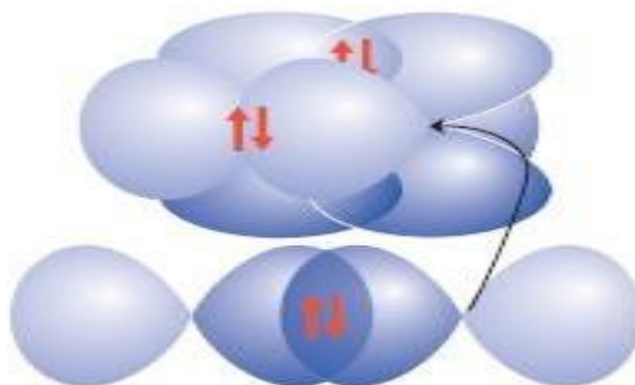


Рис.1.4.4. Схема перекрывания 2p-электронных облаков в молекуле азота.

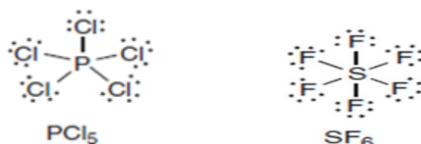
В образовании σ -связи могут принимать участие и p- электронные облака, ориентированные вдоль оси связи. Так, в молекуле HF ковалентная σ –связь возникает в следствии перекрывания 1s-электронного облака атома водорода, и 2 p-электронного облака атома фтора. Химическая связь в молекуле F₂ – тоже σ – связь, она образованна 2p- электронными облаками двух атомов фтора.

d-электронные облака, так же образуют σ , π - и Δ -связи (рис.1.4.3).

Молекула азота образующиеся при взаимодействии трех p-электронов атома азота (рис.1.4.4); одна σ (a) I, две π (b, c) связи и имеет линейную структуру.

1.4.6. Гипервалентность

Правила октета описывает всех элементов 2 –го периода. Однако при переходе к элементам следующих периодов имеется отклонение. В молекуле PCl₅ центральный атом фосфор имеет 5 связей и имеет 10 электронов. В молекуле SF₆ атом серы имеет 6 связей и 12 электронов, тогда как в молекуле HClO₄ атом хлора имея 7 связей, имеет 14 общих электронов. Частицы такого типа, которые требуют наличия более восьми электронов вокруг хотя бы одного из атомов, называются гипервалентными. Традиционное объяснение гипервалентности (для SF₆) и расширенного октета (для некоторых люсовских структур SO₄²⁻) сводится к учету лежащих ниже незанятых d-орбиталей, на которых могут размещаться дополнительные электроны. В молекуле PCl₅, например, должна быть использована по крайней мере одна d- орбиталь.



1.4.7. Гибридизация атомных электронных орбиталей

sp-гибридизация. Рассмотрим sp- гибридизацию на примере BeF₂. Как показывают рис.1.4.5-1.4.6, sp–орбитали ориентированы в противоположных направлениях, что приводит к линейному строению молекулы. Действительно, молекула BeF₂ линейна, а обе связи Be-F в этой молекуле во всех отношениях равноценны. Линейные молекулы имеют валентный угол равный 180 °, этот угол соответствует sp-гибридизации.

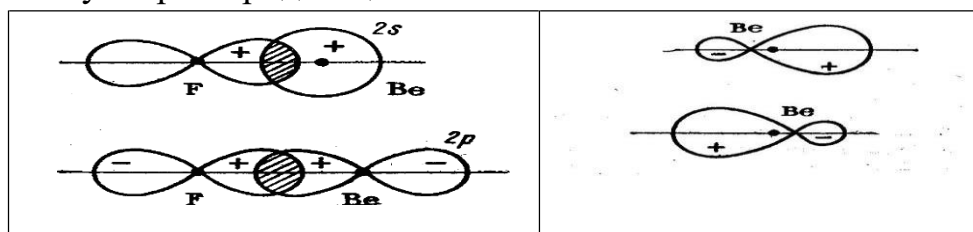


Рис. 1.4.5. Схема образования химических связей в молекуле BeF₂, перекрывание 2s- и 2p-орбиталей.

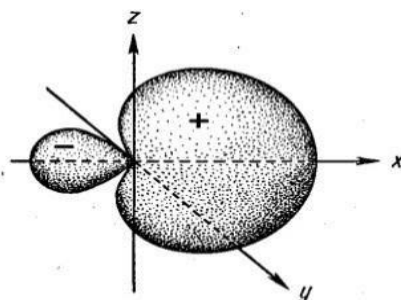


Рис. 1.4.6. Схема изображения и взаимное расположение гибридных sp^3 -электронных облаков.

sp^2 -гибридизация. Примером молекулы, в которой осуществляется sp^2 -гибридизация, может служить молекула фторида бора BF_3 . Здесь идет гибридизация одной s и двух p -орбиталей, образуются три равноценные sp^2 орбитали. В этом случае гибридные электронные облака располагаются в направлениях, лежащих в одной плоскости и ориентированных под углами 120° друг к другу. Если ковалентная связь образованная одной s и двумя p орбиталями, то они являются sp^2 гибридными (рис.1.4.7.) sp^2 гибридными являются молекулы BCl_3 , SO_3 , $CH_2=CH_2$.

sp^3 -гибридизация. В молекуле метана и хлорида углерода (IV) в гибридизации участвуют одна s и три p -орбитали (sp^3 -гибридизация), то в результате образуется гибридные sp^3 -орбитали, вытянутые в направлениях к вершинам тетраэдра, т.е. ориентированные под углами $109^\circ 28'$ друг к другу.

Валентные углы у молекул метана, воды и аммиака (рис.1.4.8) соответственно равны у метана $109^\circ 28'$, у аммиака $107,5^\circ$ у воды $104,5^\circ$, при их образовании происходит sp^3 -гибридизация атомных орбиталей углерода, азота и кислорода.

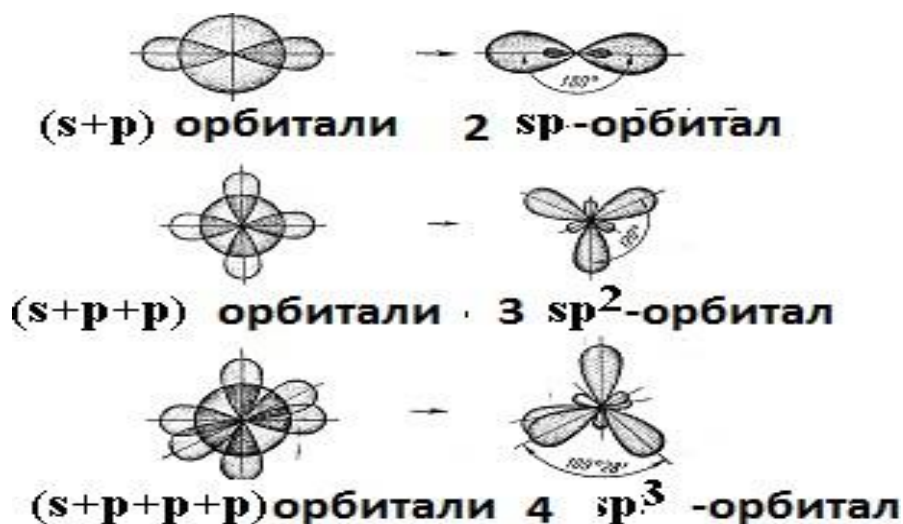


Рис.1.4.7. Типы гибридизация валентных орбиталей.

Рассмотрим структуру молекулы воды. При ее образовании происходит sp^3 -гибридизация атомных орбиталей кислорода. Именно поэтому валентный угол НОН в молекуле воды $104,5^\circ$ близок не к 90° , и к тетраэдрическому углу $109^\circ 28'$

можно понять, если принять во внимание неравноценность состояния электронных облаков, окружающих атом кислорода в молекуле воды. В самом деле в молекуле метана все восемь электронов, занимающие в атоме углерода гибридные sp^3 орбитали, участвуют в образовании ковалентных связей С-Н. Это обуславливает симметричное распределение электронных облаков по отношению к ядру атома углерода. Между тем, в молекуле воды только четыре из восьми электронов, занимающих гибридные sp^3 -орбитали атома кислорода, образуют связи О-Н, а две электронные пары остаются не поделёнными, т.е. принадлежат только атому кислорода. Это приводит к некоторой асимметрии в распределении электронных облаков, окружающих атом кислорода, и, как следствие, к отклонению угла между связями О-Н от $109^\circ 5'$ (1.4.1-табл.).

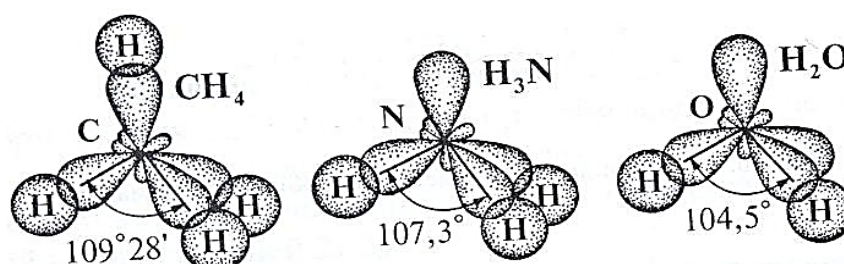


Рис.1.4.8. Пространственное строение молекул метана, воды и аммиака.

Валентный угол молекул BeF_2 , CO_2 равен 180° . Молекулы типа EA_3 имеют sp^2 гибридизацию, в таком случае гибридные электронные облака располагаются в направлениях, лежащих в одной плоскости и ориентированных под углами 120° друг к другу. Например, BF_3 , SO_3 и др. Если центральный атом окружен двумя одинаковыми атомами и имеет пару неподеленных электронов ($:EA_2$), то имеют sp^2 гибридизацию. Так происходит у SO_2 , NO_2 , H_2SO_3 и HNO_2 .

Таблица 1.4.1. Некоторые типы гибридизации

№	Координационное число центрального атома	Форма молекулы	Обозначение гибридизации
1	2	линейная	sp , pd , sd
2	2	угловая	sd
3	3	Плоский треугольник	sp^2 , p^2d
4	3	Неправильный треугольник	spd
5	4	Тригональная пирамида	pd^2
6	4	Тетраэдр	sp^3
7	4	Неправильный тетраэдр	spd^2 , p^3d
8	4	Плоский квадрат	p^2d^2 , sp^2d
9	5	Тригональная бипирамида	sp^3d , spd^3
10	5	Тетрагональная пирамида	sp^2d^2 , p^3d^2
11	5	Плоский пятиугольник	p^2d^3
12	6	Октаэдр	sp^3d^2
13	6	Тригональная призма	spd^4 , pd^5

При sp^3 гибридизации центральный атом окружен четырьмя одинаковыми или разными атомами (CCl_4 , CF_4 , CH_4 , $HClO_4$, H_2SO_4 , H_3PO_4). Для описания геометрии разных молекул на основе метода ВС используются гибридные орбитали различного состава. В табл. 1.4.1 приведены типы гибридизации, используемые для описания различных вариантов распределения электронной плотности.

1.4.8. Свойства ковалентной связи.

Характерные свойства ковалентной связи – ее длина, энергия, насыщенность и направленность.

Длина связи измеряется величиной межъядерного расстояния. Обычно измеряются в нанометрах (нм) или Å . Химическая связь, тем прочнее, чем меньше ее длина. Однако мерой прочности связи является энергия связи. Например, длины связей в ряду **C-F**, **C-Cl**, **C-Br**, **C-I** составляют **C-F** имеет длину связи равной 0,138 нм, самым же длинным является связь **C-I** равная 0,214 нм. С увеличением кратности связи энергия связи увеличивается, а длина уменьшается. Энергия связи определяется количеством энергии, которое необходимо для разрыва связи. Обычно она измеряется в кДж, отнесенным к 1 моль вещества, такие данные приведены в таблице 1.4.2.

Таблица 1.4.2. Химическая длина связи и ее энергия.

Виды связей	Вещества	Длина связи, нм	Энергия связи кД/моль
C-C	алканы	0,154	486,2
C=C	алкены	0,134	587,3
C≡C	алкины	0,120	822,1
F-F	F ₂	0,142	155
H-H	H ₂	0,074	436
O=O	O ₂	0,121	493,6
N≡N	N ₂	0,110	945,3
C-F	CHF ₃	0,138	486,1
C-Cl	CHCl ₃	0,176	316,8
C-Br	CBr ₄	0,194	264,4
C-I	CI ₄	0,214	197,3
C-O	CO ₂	0,116	798,8
O-H	H ₂ O	0,095	460,2
S=O	SO ₂	0,143	526,2
N-H	NH ₃	0,101	384,6
N=O	NO	0,115	624,5

Если связи в молекуле одинарные, двойные, тройные, среди них самой прочной является тройная.

Например, в ряду C-C, C=C, C≡C изменяется длина связи от C-C равной 0,154 нм до C≡C равной 0,121 нм. Если взять ряд C-F, H-H, O=O и N≡N, то длина связи уменьшается 0,142; 0,074; 0,121; 0,110 нм.

1.4.9. Метод молекулярных орбиталей

Мы уже знаем, что состояние электронов в атоме описывается квантовой механикой как совокупность атомных электронных орбиталей (атомных электронных облаков); каждая такая орбиталь характеризуется определенным набором атомных квантовых чисел. Метод молекулярных орбиталей (МО) исходит из предположения, что состояние электронов в молекуле так же может быть описана как совокупность отдельных атомных электронных орбиталей, причем каждой молекулярной орбитали (МО) соответствует определенный набор молекулярных квантовых чисел. Как и в любой другой много электронной системе, в молекуле сохраняет свою справедливость принцип Паули, так что на каждой МО может находиться не более двух электронов, которые должны обладать противоположно направленными спинами.

Молекулярное электронное облако может быть сосредоточено вблизи одного из атомных ядер, входящих в состав молекулы: такой электрон практически принадлежит одному атому и не принимает участие в образовании химических связей. В других случаях преобладающая часть электронного облака расположена в области пространства, близком к двум атомным ядрам: это соответствует образованию двух центральной химической связи.

Однако в наиболее общем случае электронное облако принадлежит нескольким атомным ядрам и участвует в образовании *многоцентральной* химической связи. Таким образом, с точки зрения метода МО двух центровая связь представляет собой лишь частный случай многоцентральной химической связи.

Основная проблема метода МО – нахождение волновых функций, описывающих состояние электронов на молекулярных орбиталях. В наиболее распространенном варианте этого метода, получившем сокращенное обозначение «Метод МО ЛКАО» (линейная комбинация атомных орбиталей в молекулярных орбиталях), эта задача решается следующим образом.

Пусть электронные орбитали взаимодействующих атомов характеризуются волновыми функциями и т.д. Тогда предполагается, что волновая функция, отвечающая молекулярной орбитали, может быть представлена в виде суммы:

$$\omega = C_1 \varphi_1 + C_2 \varphi_2 + C_3 \varphi_3 \dots$$

где $C_1, C_2, C_3 \dots$ - некоторые численные коэффициенты. Значит, возрастание Φ в сравнении Φ_1 и Φ_2 . Означает, что при образовании МО плотность электронного облака меж ядерного пространства увеличивается. В результате возникают силы притяжения положительно заряженных атомных ядер в этой области – образуется химическая связь. Поэтому МО рассматриваемого типа называется *связывающей*.

В данном случае область повышенной электронной плотности находится вблизи оси связи, так что образовывается МО относится к σ -типу. В соответствии с этим, связывающая МО, полученная в результате взаимодействия двухатомных $1s$ орбиталей, обозначается $\sigma_{св} 1s$.

Электроны, находящиеся на связывающей МО, называются *связывающими электронами*.

Волновая функция $1s$ орбитали обладает постоянным знаком. Для отдельного атома выбор этого знака произволен: до сих пор мы считали его положительным. Но при взаимодействии двух атомов знаки волновых функций их $1s$ орбиталей могут оказаться различными. Значит, кроме случая, изображенного на рис.1.4.9 а, где знаки обеих волновых функций одинаковы, возможен и случай, когда знаки волновых функций их $1s$ орбиталей различны.

Такой случай представлен на рис. 1.4.9 а (справа): здесь волновая функция $1s$ орбитали одного атома положительна, а другого – отрицательная. При сложении этих волновых функций получится кривая, показанная на рис. 1.4.9 б. Молекулярная орбиталь, образуемая при подобном взаимодействии, характеризуется уменьшением абсолютной величины волновой функции в межъядерном пространстве по сравнению с ее значением в исходных атомах: на оси связи появляется даже точка, в которой значение волновой функции, а, следовательно, и ее квадрата, обращается в нуль. Это означает, что в рассматриваемом случае уменьшится и плотность электронного облака в пространстве между атомами. В результате притяжения каждого атомного ядра в направлении в межъядерной области пространства окажется более слабым, чем в противоположном направлении, т.е. возникнут силы, приводящие к взаимному отталкиванию ядер. Здесь, следовательно, химическая связь не возникает; образовавшиеся в этом случае МО называется *разрыхляющей* ($\sigma_{разр} 1s$), а находящиеся на ней электроны – *разрыхляющими электронами* (рис 1.4.9).

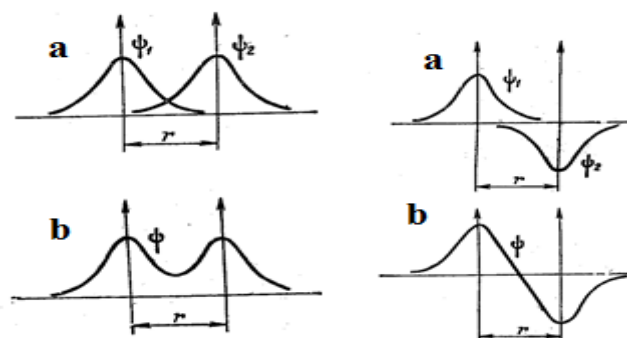


Рис.1.4.9. Схемы образования связывающей МО на атомных 1s орбиталей (слева а и б), схема образования разрыхляющей МО из атомных 1s орбиталей (справа а и б).

1. Молекула водорода. Мы знаем, что в наиболее устойчивом (невозбужденном) состоянии атома электроны занимают атомные орбитали, характеризующиеся наименьшей возможной энергией. Точно так же наиболее устойчивое состояние молекулы достигается в том случае, когда электроны занимают МО, отвечающие минимальной энергии. Поэтому при образовании молекулы водорода оба электрона перейдут с атомных 1s орбиталей на связывающую молекулярную орбиталь $\sigma_{св. 1s}$; в соответствии с принципом Паули, электроны, находящиеся на одной МО, должны обладать противоположно направленными спинами. Используя символы, выражающие размещение электронов на атомных и молекулярных орбиталях, образование молекулы водорода можно представить схемой;



В методе ВС кратность связи определяется числом общих электронных пар (рис.1.4.10); простой считается связь, образованная одной электронной парой, двойной – связь, образованная двумя общими электронными парами и т. д. Аналогично этому, в методе МО кратность связи принято определять по числу связывающих электронов, участвующих в ее образовании; два связывающих электрона соответствуют простой связи, четыре связывающих электрона – двойной связи и т.д. При этом разрыхляющие электроны компенсируют действие соответствующего числа связывающих электронов. Так, если в молекуле имеется 6 связывающих и 2 разрыхляющих электрона, то избыток числа связывающих электронов над числом разрыхляющих равен четырем, что соответствует образованию двойной связи. Следовательно, с позиции метода МО химическую связь в молекуле водорода, образованную двумя связывающими электронами, следует рассматривать как простую связь. Теперь становится понятной возможность существования устойчивого молекулярного иона H_2^+ . При его образовании единственный электрон переходит с атомной орбитали 1s на связывающую орбиталь $\sigma_{св} 1s$, что сопровождается выделением энергии и может быть выражено схемой:



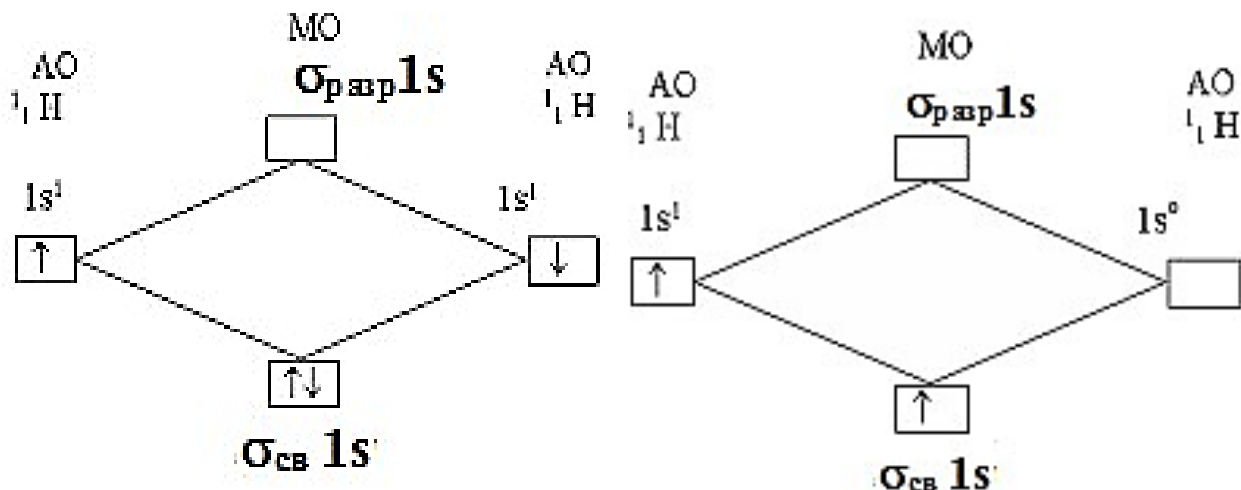


Рис.1.4.10. Схема МО молекулярного водорода, молекулярного иона водорода.

2. В молекулярном ионе He₂⁺ имеется всего три электрона. На связывающей молекулярной орбитали σ_{св} 1s электроны могут разместиться, согласно принципу Паули, только два электрона, поэтому третий электрон занимает разрыхляющую орбиталь σ_{разр} 1s.

Таким образом, число связывающих электронов здесь на единицу больше числа разрыхляющих. Следовательно, ион He₂⁺ должен быть энергетически устойчивым. Порядок связи в таком ионе равно 0,5. Действительно, существование иона He₂⁺ экспериментально подтверждено и установлено, что при его образовании выделяется энергия:



3. Напротив, гипотетическая молекула He₂ должна быть энергетически неустойчива, поскольку здесь из четырех электронов, которые должны разместиться на МО, два займут связующую, а два-разрыхляющую МО (рис.1.4.11). Следовательно, образование молекулы He₂ экспериментально не обнаружены: Порядок связи = 2-2/2=0. He₂[(σ_{св} 1s)²(σ_{разр} 1s)²].

Для молекулярного иона гелия порядок связи равно 0,5, 2 электрона размещаются в связующую и 1 электрон в разрыхляющую орбитал (рис.1.4.11).

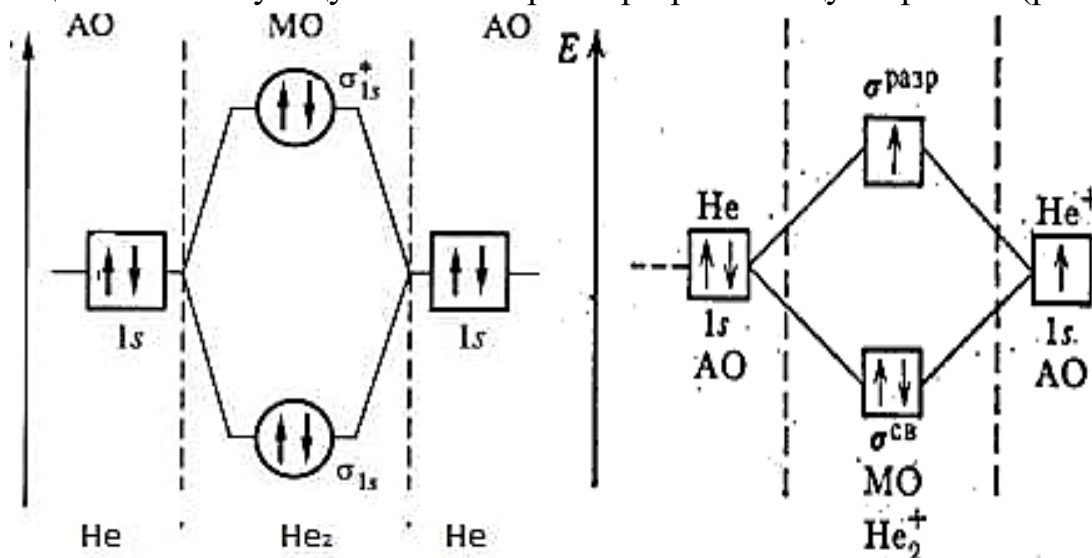


Рис.1.4.11. Схема МО для молекулярного гелия и иона молекулярного иона гелия.

Схема образования МО при взаимодействии атомных 2p-орбиталей. Как видно, из шести исходных 2p-орбиталей образуются шесть МО, три связывающихся и три разрыхляющих. При этом одна связывающая $\sigma_{\text{св}}$ 2p и одна разрыхляющая $\sigma_{\text{разр}}$ 2p орбитали принадлежат к σ -типу: они образованы взаимодействием атомных 2p-орбиталей, ориентированных вдоль оси связи. Две связывающие ($\pi_{\text{св}} 2p$) и две разрыхляющие ($\pi_{\text{разр.}} 2p$) орбитали образованы взаимодействием 2p-орбиталей, ориентированных перпендикулярно оси связи: эти орбитали принадлежат к типу - π .

4. Молекула азота. Здесь на МО должны разместиться шесть 2p-электронов обоих атомов азота. Они заполняют три связывающие МО, а все разрыхляющие МО остаются не занятыми. Общее число связывающих электронов в молекуле N_2 равно шести, что соответствует образованию тройной связи (рис.1.4.12):

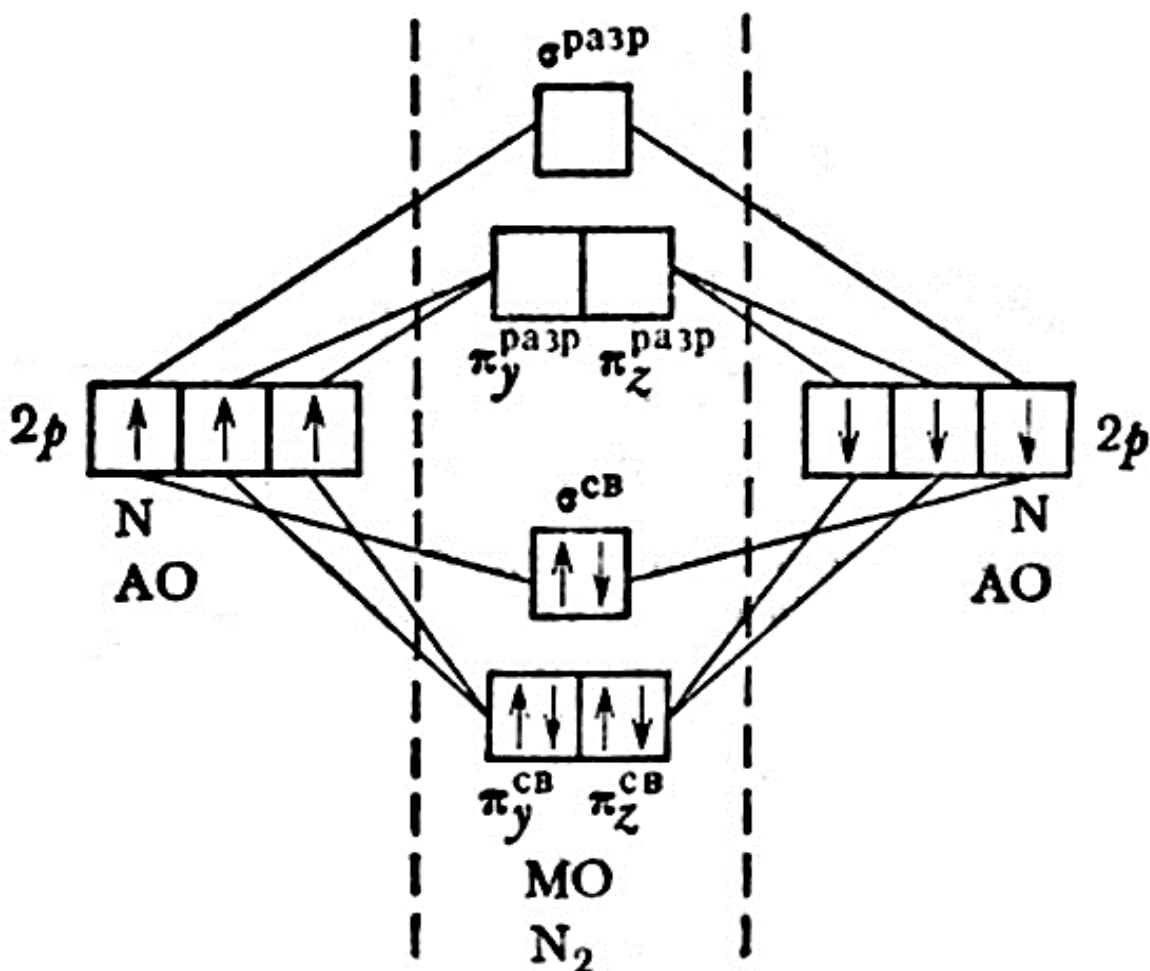
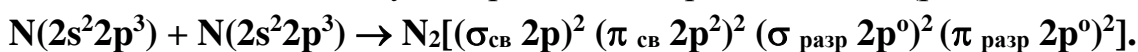
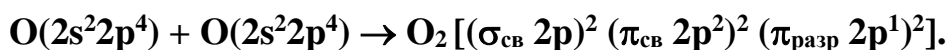


Рис.1.4.12. Заполнение электронов в МО для p-орбиталей молекулы азота.

5. В молекуле кислорода O_2 в образовании химических связей принимают участие по четыре 2p-электрона каждого атома; всего на МО должны перейти восемь электронов. Шесть из них занимают три связывающие МО, а две размещаются на разрыхляющих молекулярных орбиталях (рис.1.4.13).



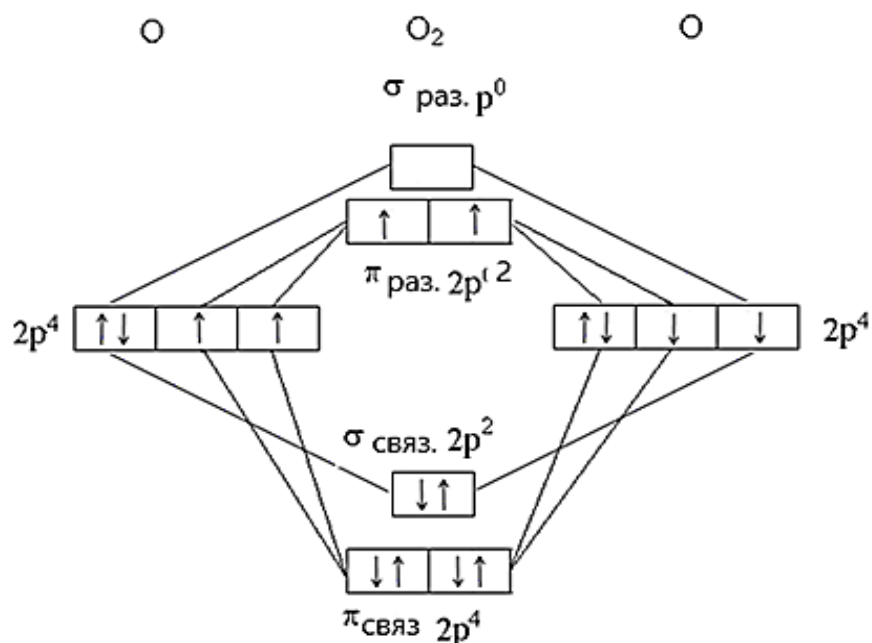


Рис.1.4.13. Схема МО для молекулы кислорода.

6. Энергетическая схема образования молекулы оксида углерода CO. Здесь на МО переходят четыре 2p-электрона атома кислорода и два 2p-электрона атома углерода:

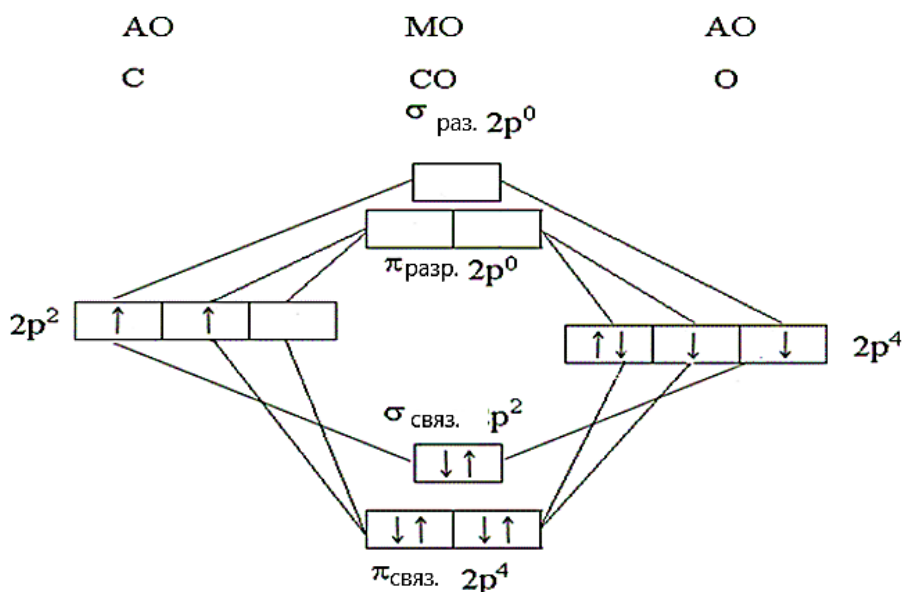
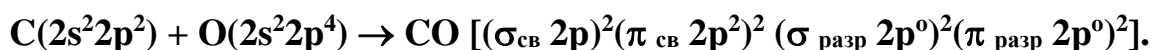


Рис.1.4.14. Схема МО для молекулы CO.

Наличие в молекуле CO шести связывающих электронов при отсутствии разрыхляющих электронов отвечает, как и в молекуле азота, образованию тройной связи (рис.1.4.14). Это объясняет значительное сходство в свойствах свободного азота и оксида углерода, например, близость энергии диссоциации молекул (N_2 -945, CO-1076 кДж/моль), межъядерных расстояниях в молекулах (0,110 и 0,113 нм), температур плавления (63 и 68K) и кипения (77 и 82 K).

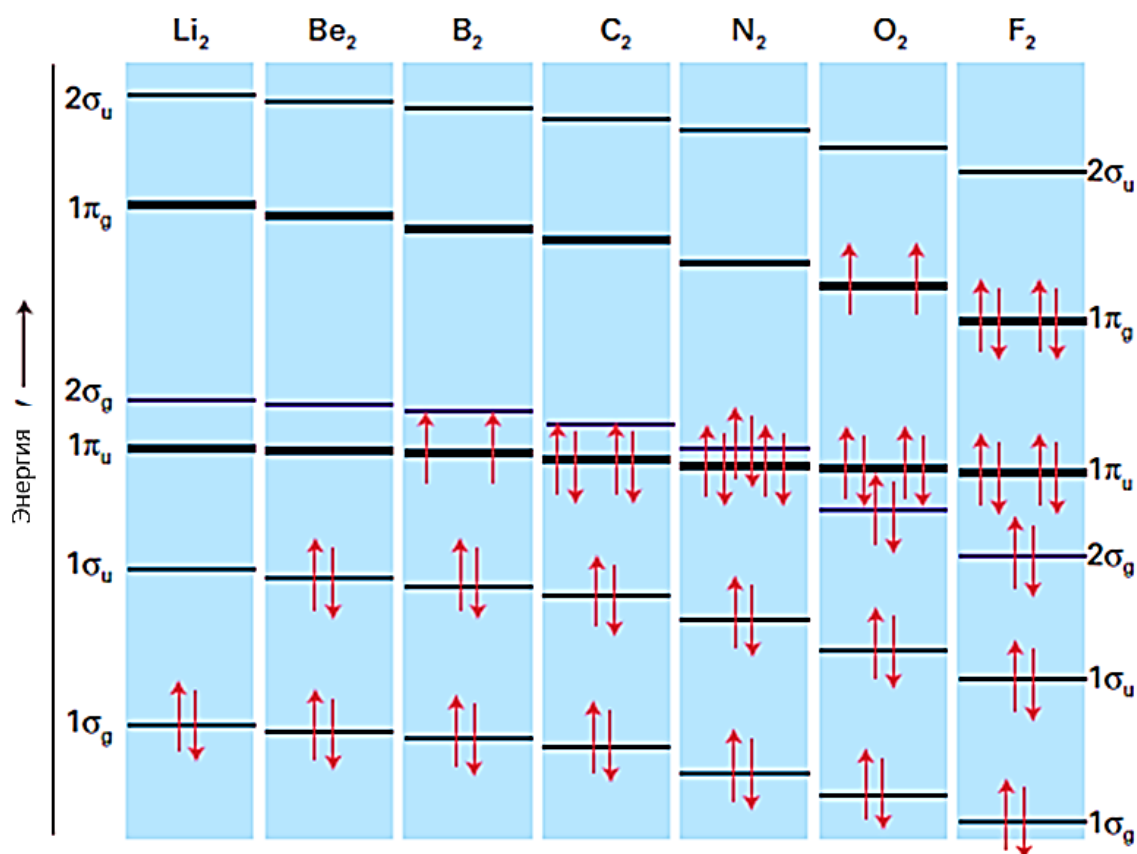


Рис.1.4.15. Приводится расположение электрон от лития к фтору у элементов 2 периода для моно ядерных двухатомных молекул.

Фотоэлектронная спектроскопия и компьютерные расчеты (численное решение уравнения Шрёдингера для молекул) позволяют построить схему энергетических уровней, показанную на рис. 1.4.15. Из нее видно, что для молекул от Li_2 до N_2 расположение орбиталей такое, как показано на рис. 1.4.15, в то время как для молекул O_2 и F_2 меняется порядок 2σ и 1π - орбиталей.

Обратный порядок может быть следствием увеличения энергетического различия между $2s$ и $2p$ -орбиталями при движении вправо по второму периоду. В соответствии с общим принципом квантовой механики смешивание волновых функций происходит сильнее, если их энергии близки. Следовательно, если различие в энергии s и p -орбиталей увеличивается, МО приобретают более чистый s - и p -характер. Когда различие в энергии s - и p -орбиталей мало, каждая МО имеет более смешанный характер.

1.4.10. Гетероядерные двухатомные молекулы

Молекула HF. Связь осуществляется между $1s$ -орбитали атома водорода $2p$ -орбитали атома фтора. Диаграмма МО приводится на рис. 1.4.16. Из восьми электронов только два занимают 1σ , и образуют связь между двумя атомами. Остальные электроны расположены ближе к фтору.

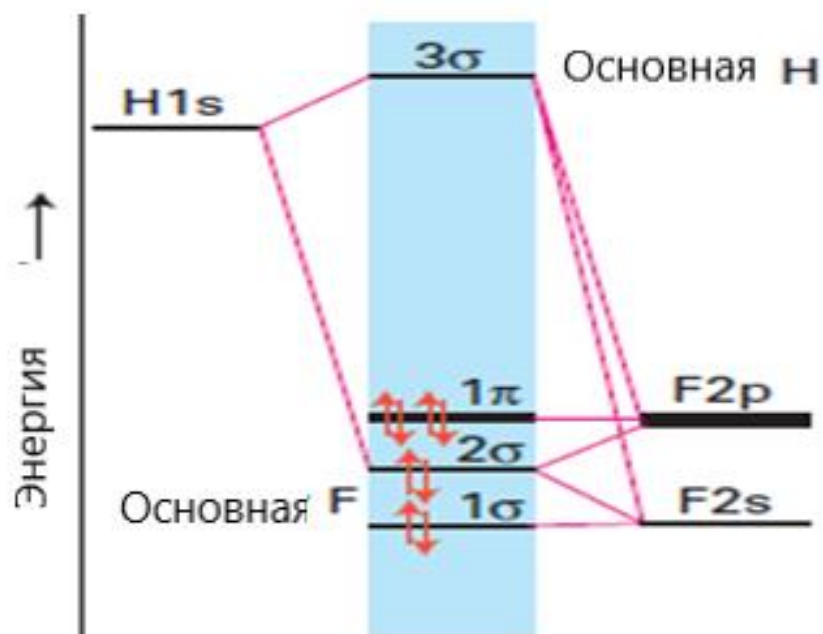


Рис.1.4.16. Диаграмма энергетических уровней МО молекулы **HF**.

Монооксид углерода. Диаграмма энергетических уровней МО для монооксида углерода (и для CN^-) более сложная, чем **HF**. Электронная конфигурация основного состояния. $\text{CO}: 1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$

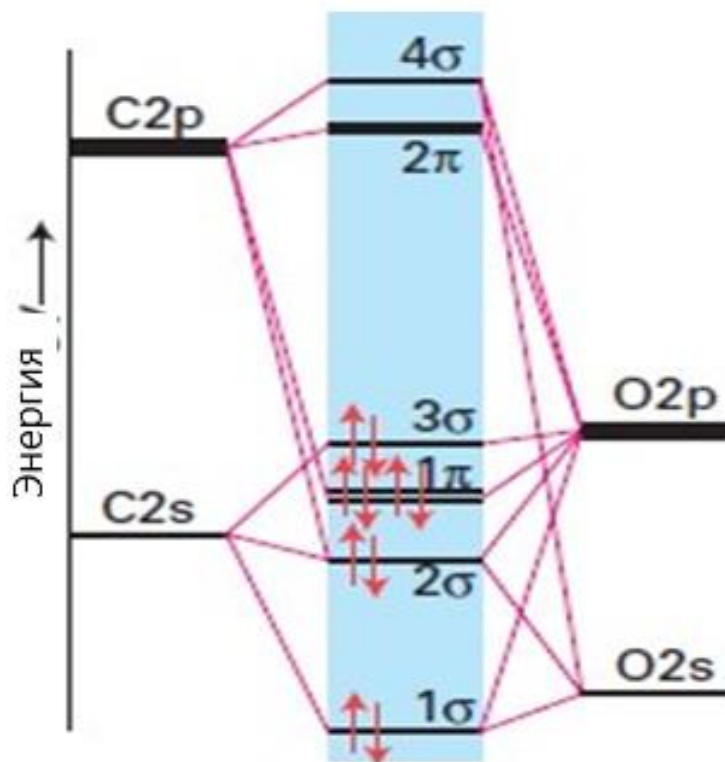


Рис.1.4.17. МО для монооксида углерода.

На рис.1.4.17. приводится МО для монооксида углерода. Порядок связи для CO равно трем, 6 электронов находится в связующих орбиталях.

1.4.11. Молекулярные орбитали многоатомных молекул

Метод МО применим для обсуждения трехатомных молекул, конечных групп атомов и твердых тел. Основные особенности строения многоатомных молекул рассмотрим на примере многоатомных частиц H_3^+ и H_3 . Существующие в газовой фазе короткоживущие ионы H_3^+ наблюдались при спектроскопическом изучении атмосферы Юпитера, Сатурна и Урана. Были также получены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что H_3 может существовать как промежуточное соединение в процессе реакции в растворе.

Линейная молекула H_3 . Простейший базисный набор для молекулы H_3 и соответствующего иона состоит из $1s$ -орбиталей каждого из трех атомов H (H_A , H_B , H_C). Три МО линейных частиц H_3 (H_3 и ее иона) представляют собой комбинации из трехатомных орбиталей, одна орбиталь будет связывающей, другая разрыхляющей, а третья займет положение между этими двумя крайними случаями. Линейная частица H_3 имеет три МО с 0, 1 и 2 узловыми поверхностями; два электрона занимают полностью связывающую орбиталь.

Треугольная молекула H_3 . Плоская треугольная молекула H_3 имеет три МО: одна полностью связывающая, две другие вырожденные и имеют не связывающий характер. Два электрона занимают полностью связывающую орбиталь.

Ион тримолекулярного водорода H_3^+ . Только заполненная орбиталь в треугольном ионе H_3^+ полностью связывающая и представляет собой трёхцентровую двух электронную связь.

Молекула NH_3 . Характерные особенности, описанные на примере молекулы H_3 , свойственны всем многоатомным молекулам. В каждом случае МО определенной симметрии (например, a -орбитали в линейной молекуле) записывается как сумма всех орбиталей, которые могут при перекрывании

$$\psi = \sum_i c_i \chi_i$$

образовать орбиталь данной симметрии:

В этой линейной комбинации χ_i обозначают атомные орбитали (как правило,

валентные орбитали каждого атома в молекуле), а индекс i перечисляет все атомные орбитали, обладающие нужной симметрией. Из N атомных орбиталей можно построить N молекулярных орбиталей. Тогда⁹:

1. Чем больше число узлов на молекулярной орбитали, тем сильнее ее разрыхляющий характер и тем выше ее энергия.
2. Взаимодействия между не соседними атомами являются слабо связывающими (слабо понижающими энергию), если орбитали на этих атомах имеют одинаковые знаки, или слабо разрыхляющими, если орбитали на этих атомах имеют разные знаки.
3. Орбитали, составленные из более низких по энергии атомных орбиталей, также расположены ниже по энергии. (Поэтому атомные s-орбитали обычно образуют более низкие по энергии МО, чем p-орбитали той же оболочки)

В фотоэлектронном спектре молекулы NH₃ (рис. 1.4.18) наблюдается ряд особенностей, которые должна объяснять теория строения многоатомных молекул. Спектр состоит из двух полос. Первая, с более низкой энергией ионизации (порядка 11 эВ), обладает ярко выраженной колебательной структурой. Эта структура показывает, что орбиталь, с которой удаляется электрон, в значительной степени влияет на строение молекулы. Широкий пик в области 16 эВ дают более прочно связанные электроны.

Например, чтобы объяснить фотоэлектронный спектр NH₃, нужно построить МО, на которых могут разместиться восемь валентных электронов молекулы. Каждая МО является комбинацией семитомных орбиталей: трех 1 s-орбиталей атомов Н, одной 2s и трех 2p-орбиталей атома N. Из этих орбиталей можно построить семь МО, форма которых показана на рис. 1.4.19. Формальные правила построения МО показывает, рассматривая молекулу NH₃ вдоль оси симметрии третьего порядка (обозначенной как z). 2p_z орбиталь атома N и 2s орбитали атомов Н обладают цилиндрической симметрией относительно этой оси. Если три 1 s-орбитали складываются с одинаковыми знаками (тогда на диаграмме они одного цвета), они сохраняют цилиндрическую симметрию относительно этой оси. Следовательно, можно построить МО следующего вида:

Из этих трех орбиталей (комбинация 1 s-орбиталей атомов Н считается

$$\psi = c_1\chi_{N2s} + c_2\chi_{Np_z} + c_3[\chi_{H1sA} + \chi_{H1sB} + \chi_{H1sC}]$$

одной орбиталью) можно построить три МО (с разными значениями коэффициентов c). Орбиталь, не имеющая узлов между атомами N и Н, самая низкая по энергии, орбиталь, имеющая узлы на всех связях NH, обладает наиболее высокой энергией, а третья лежит между ними. Эти орбитали не вырождены и обозначаются 1a, 2a и 3a в соответствии с увеличением энергии.

⁹ Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-159 с. —

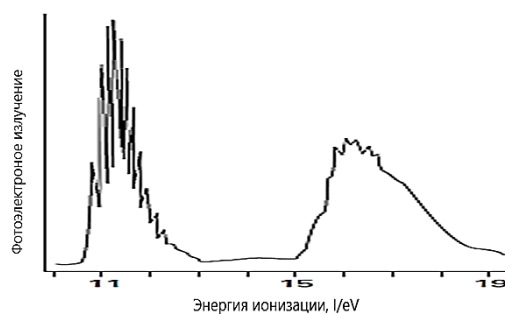


Рис. 1.4.18. УФ-фотоэлектронный спектр молекулы NH_3 , полученный с использованием гелиевого излучения с энергией 21 эВ.

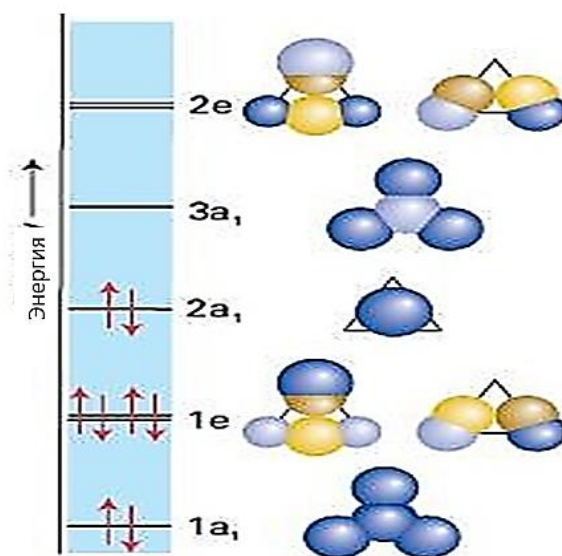


Рис. 1.4.19. Строение молекулярных орбиталей NH_3 . Знаки показаны точно для трех а-орбиталей, причем светлым выделен вклад в электронную плотность атомных орбиталей азота. Фаза распределения электронной плотности на 1 а-орбитали противоположна фазе на 3а-орбитали. Знаки орбиталей выражены различной окраской.

$2p_x$ - и $2p_y$ -орбитали атома N имеют π симметрию относительно оси z и могут образовывать МО с теми комбинациями 1s-орбиталей атомов H, которые обладают подходящей симметрией. Например, одна из таких суперпозиций имеет вид

$$\psi = c_1 \chi_{N2p_x} + c_2 (\chi_{H1sA} + \chi_{H1sB})$$

Как видно из рис. 1.4.20, знаки комбинаций 1s-орбиталей водорода совпадают со знаком $2p_x$ орбитали азота. 2s-орбиталь атома N не может участвовать в этом взаимодействии, поэтому образуются только две комбинации, одна без узла между атомами N и H, другая с узлом. Эти две орбитали имеют различную энергию, причем первая расположена ниже. Подобные комбинации орбиталей образуются и с участием $2p_y$ -орбитали азота, и они образуют с орбитальями, описанными выше, две пары вырожденных орбиталей. Они обозначаются 1e и 2e в порядке увеличения энергии.

МО являются линейными комбинациями атомных орбиталей с одинаковой симметрией. Их энергии могут быть определены экспериментально из фотоэлектронных спектров в газовой фазе и объяснены с точки зрения перекрывания орбиталей.

Молекула SF₆. Октаэдрическая молекула SF₆ является немного более сложным, но имеющим очень важное значение примером. В этом случае необходимый базисный набор состоит из валентных s и p-орбиталей серы и шести p-орбиталей фтора, направленных к атому серы. Используются 2p-, а не 2s-орбитали фтора, так как они ближе по энергии к орбиталам серы. Из этих десятиатомных орбиталей можно сконструировать десять МО. Расчеты показывают, что четыре орбитали связывающие, четыре разрыхляющие, а две оставшиеся орбитали имеют не связывающий характер (рис. 1.4.21).

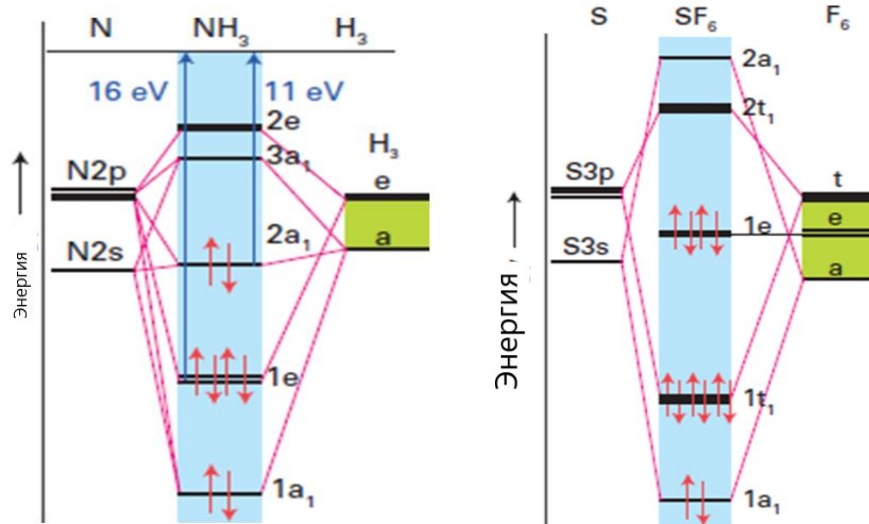


Рис.1.4.20. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей молекулы NH₃ с экспериментально найденными значениями углов HNH (107⁰) длин связей.

Рис.1.4.21. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для SF₆.

Электрон-дефицитные соединения (B₂H₆). Образование МО путем комбинации нескольких атомных орбиталей легко объясняет существование электрон-дефицитных соединений, т. е. соединений, в которых недостает электронов, чтобы нарисовать льюисовскую структуру. Это утверждение легче всего проиллюстрировать на примере диборана B₂H₆. В его молекуле всего 12 электронов, а для связывания восьми атомов, согласно теории Льюиса, необходимо не менее семи электронных пар.

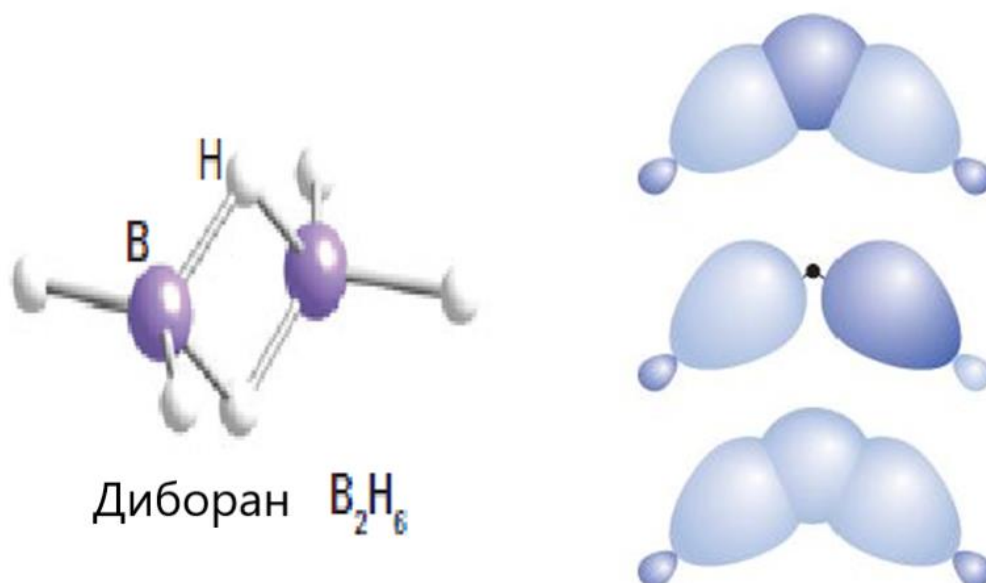


Рис. 1.4.22. Молекулярные орбитали, образованные двумя орбиталями атомов В и одной орбиталью атома Н, расположенного между ними, как в молекуле B_2H_6 . Два электрона занимают связывающую орбиталь и удерживают все три атома вместе.

Проблема легко разрешается в методе молекулярных орбиталей. Восемь атомов этой молекулы обладают в общей сложности 14 валентными орбиталями (по четыре орбитали от каждого атома В и по одной орбитали от каждого атома Н). Эти 14 атомных орбиталей могут быть использованы для формирования 14 молекулярных орбиталей. Примерно семь из них будут связывающими или несвязывающими (рис.1.4.22.).

Электронные спектры (УФ и в видимой области спектра) фотоионизационные спектры, энергия ионизации и присоединение электрона, потенциал восстановления удобно описать с помощью делокализованных орбиталей. Прочность связи, силовые постоянные, кислотность по Бренстеду, и геометрия молекул следует описать с помощью локализованных орбиталей (табл.1.4.3).

Таблица 1.4.3. Общая классификация свойств, которые описываются с помощью локализованных или делокализованных орбиталей

№	Локализованные орбитали	Делокализованные орбитали
1.	Прочность связи	Электронные спектры
2.	Силовые постоянные	Фотоионизация
3.	Длина связи	Присоединение электрона
4.	Кислотность по Бренстеду	Магнетизм
5.	Описание молекулярной геометрии.	Диаграмма Уолша для описания молекулярной геометрии Стандартные электродные потенциалы

1.4.12. Ионная связь

Связь такого типа осуществляется в результате взаимного электростатического притяжения противоположно заряженных ионов.

2,81 2,81

Cl : Cl неполярная ковалентная связь

2,1 2,81

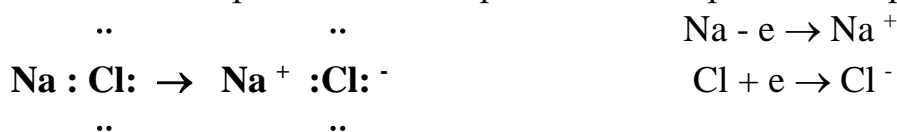
H : Cl полярная ковалентная связь

1,01 2,81

Na : Cl ионная связь

Химические связи, в основе которых лежит электростатическое взаимодействие ионов, называются ионными.

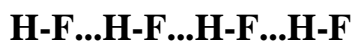
Если два соединяющихся атома сильно отличаются электроотрицательностью, то их взаимодействие в соответствии с теорией ионной связи сопровождается переносом электрона от натрия к хлору.



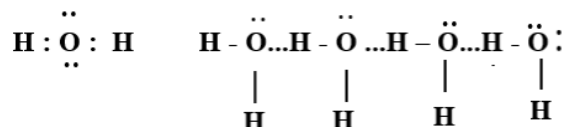
Простые ионы, обладающие положительным зарядом, легче всего образуются из атомов элементов с низким потенциалом ионизации.

1.4.13. Водородная связь

Способность атома водорода, соединиться с атомом сильно электроотрицательного элемента **F, O, N, Cl, Br, S**, приводящие к образованию еще одной химической связи с другим подобным атомом называется водородной связью. Электронное облако водорода сильно смещается к атому фтора. В результате атом фтора приобретает отрицательный заряд, а ядро атома водорода (протон) с внешней стороны, почти лишается электронного облака. Между протоном атома водорода и отрицательно заряженным атомом фтора соседней молекулы HF возникает электростатическое притяжение, что и приводит к образованию водородной связи:



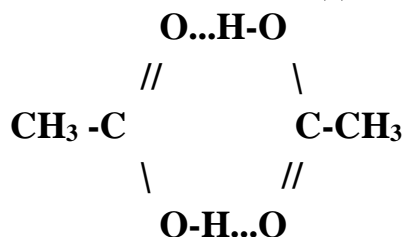
Первоначальная связь между кислородом и водородом в молекуле воды H-O-H не теряется, однако водород оказывается одновременно стянутым к кислороду второй молекулы. Водород второй молекулы стянут к кислороду третьей молекулы и т.д.:



Энергия водородной связи значительно меньше энергии обычной ковалентной связи (**150-400 кДж/моль**). Она равна 8 кДж/моль у соединений азота достигает около 40 кДж/моль. Однако этой энергии достаточно, чтобы вызвать ассоциацию молекул, т.е. их объединения в димеры или полимеры.

Водородная связь характерна для соединений самых электроотрицательных элементов; сильнее всего она проявляется у соединений фтора и кислорода, слабее – у соединений азота и еще слабее – у соединений хлора и серы: **H₂S, H₂Se, HCl, HBr.**

Водородная связь очень важна и для органических соединений.



В больших молекулах, тоже имеется водородная связь. В молекуле салициловой кислоты между карбоксильной и гидроксильными группами возникает водородная связь. В белках, нуклеиновых кислотах, крахмале, целлюлозе водородная связь имеет большое значение.

1.4.14. Металлическая связь

Металлические элементы отличаются от остальных элементов тем, что характеризуются: высокой электропроводимостью и теплопроводимостью; электрическая проводимость - уже говорит о том, что в металлическом проводнике происходит передвижение электронов по всему объему.

Например, литий, который кристаллизуется в кубической объемно-центрированной решетке. В данном случае атом лития для образования двух электронных связей должен был бы предоставить восемь электронов, что невозможно, поскольку у атома лития только один внешний 2s электрон. Каждый атом лития для связи может предоставить четыре валентные орбитали (2s 2p) и лишь только один электрон. Поэтому в кристалле металла число электронов меньше, чем орбитали, и электроны могут переходить из одной орбитали в другую.

Следовательно, эти электроны принимают участие в образовании связи между всеми атомами в кристалле металла. Так как металлы характеризуются низкой энергией ионизации, то валентные электроны слабо удерживаются в атоме и поэтому легко перемешаются по всей кристаллической решетке.

В отличие от ковалентных и ионных соединений в металлах сравнительно небольшое число электронов одновременно связывает множество атомных ядер. Следовательно, для металлов характерна нелокализованная химическая связь, т.е. *многоцентровая связь с дефицитом электронов, основана на обобществлении валентных электронов атомов.* Согласно этому определению, металл следует рассматривать как плотноупакованную структуру из катионов, связанных друг с другом общими электронами, т.е. электронным газом.

Металлическая связь характерна только для твердого и жидкого состояния. В газообразном состоянии атомы металлов связаны между собой только ковалентной связью (Li₂, Cu₂, Ga₂).

1.4.15. Межмолекулярное взаимодействие

Взаимодействия между атомами и молекулами, не исчерпываются ионной, ковалентной и металлическими типами химической связи. Большинство взаимодействий между молекулами, отличающихся от обычных ионных и ковалентных связей, принято называть **ван-дер-ваальсовыми силами притяжения**. Первым кто заговорил об этих силах был голландский ученый Ван-дер-Ваальс.

Сила межмолекулярного взаимодействия, возникающие без передачи атомами электронов, носят название ван-дер-ваальсовых сил.

Наиболее важной и отличительной чертой ван-дер-ваальсовых сил является их универсальность, так как они действуют без исключения между всеми атомами и молекулами. При рассмотрении возможности образования гипотетической молекулы He_2 было показано, что такая молекула существовать не может из-за особенностей строения атома He. Поскольку благородные газы существуют в жидком и даже твердом состоянии, то это свидетельствует о наличии между атомами благородных газов сил притяжения. Особенно низкие температуры, необходимые для перевода благородных газов в жидкое состояние, подтверждают, что эти силы весьма незначительны.

Разновидности электростатического взаимодействия. В большинстве случаев ван-дер-ваальсовы силы аддитивны и не могут насыщаться как обычные валентные связи. Существует несколько объяснений природы ван-дер-ваальсовых сил, это электростатическое взаимодействие, которые основывается на том, что хотя атомы и молекулы электро-нейтральны, все же в них вследствие орбитального движения электронов постоянно возникают мгновенные электрические моменты диполя. Взаимодействие мгновенного и индуцированного моментов диполей называется *дисперсионным*.

Существуют молекулы, обладающие постоянным электрическим моментом диполя. Они могут взаимодействовать как с аналогичными молекулами, так и с неполярными, но способными к поляризации.

Это явление называется *ориентационным взаимодействием*.

Если полярная и неполярная молекула приходят в соприкосновение, то под влиянием полярной молекулы неполярная деформируется и в ней возникает (индуцируется) диполь. Индуцированный диполь притягивается к постоянному диполю полярной молекулы. Такое взаимодействие называется *индукционным, которое, тем больше, чем больше электрический момент диполя и поляризуемость молекулы*.

ПЕД. ТЕХНОЛОГИИ ПО ТЕМЕ:

Вопросы:

1. Типы химической связи.
2. Ковалентная связь.
3. Ионная связь.
4. Металлическая связь.
5. Энергия активации.
6. Полярная ковалентная связь.
7. неполярная ковалентная связь.
8. Метод валентных орбиталей.
9. Метод молекулярных орбиталей.
10. Отвечать на любой вопрос по теме, по желанию.
11. Задавать любой вопрос по теме.
12. Водородная связь.
13. Донорно-акцепторная связь.
14. Насыщаемость ковалентной связи.
15. Длина связи, энергия связи.
16. Основные характеристики химической связи.

МЕТОД «ДОМИНО»

Студентам раздается раздаточный материал, в котором карточка поделена на две половинки и в одном написан вопрос, на другой половине ответ на другой вопрос. Первым задает вопрос преподаватель, студент у которого на карточке написан правильный ответ поднимает свою карточку. Если ответ правильный, он читает, вопрос, который написан на другой половинке карточки и т.д., до окончания карточек.

Основные характеристики химической связи.	Это число, показывающее, во сколько раз взаимодействие между зарядами в среде данного вещества слабее, чем в вакууме
Длина связи	Длина связи, валентные углы, энергия связи, порядок связи, кратность связи, насыщенность связи.
Энергия связи...	Расстояния между ядрами участвующих атомов, в химической связи.
Валентные углы...	необходимое минимальное количество энергии для разрыва химической связи
Насыщаемость ковалентной связи.	Углы между химических связей
Типы химической связи	Способность атомов участвовать в образовании ограниченного числа ковалентных связей.
Ковалентная связь	Ковалентная связь, ионная связь, металлическая связь.
Типы ковалентной связи	Образуется за счет взаимопроникновения (перекрывания) электронных облаков взаимодействующих атомов.
Полярная ковалентная связь возникает...	Полярная и неполярная
Неполярная ковалентная связь возникает...	Если общая пара электронов смещено в сторону одного из атомов образующих хим.связь
Ионная связь	Если общая пара электронов распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обеих атомов образующих хим.связь

Кратность химической связи...	Образуется тогда, когда разность электроотрицательности взаимодействующих атомов большая.
Кем и когда был отработан метод валентных орбиталей	Число связей между атомами
Кем и когда был отработан метод молекулярных орбиталей	1934 году Дж.Слетер и Л.Полинг
Металлическая связь	1932 году. Хунд и Малликен.
Свойства металлической связи	Образуется между атомами металлов
Донорно-акцепторная связь	1. высокая электро и тепло проводимость. 2.обладанием высоких координационных чисел.
Самая слабая связь	Образуется за счет пары электронов, принадлежавшей одному атому, и свободной орбитали другого атома.
Количественная мера полярности молекулы	Водородная связь
Диэлектрическая постоянная	Дипольный момент. Измеряется в Дебаях $\mu=q\ell$

Лабораторная работа №4. Определение молекулярной массы газов

Опыты

Необходимые оборудования и реактивы. Штативы с держателями, пробирки, катализаторы, цилиндры, барометр, термометр, две стеклянные трубки соединенные с шлангой (в один конец введен резиновая пробка). Точно взвешенные частички металла завернутая в бумагу). В бумаге оказывается точная навеска металла, 2 н раствор соляной или серной кислоты.

1. Определение относительной молекулярной массы оксида углерода IV

1. Аппарат Киппа
2. Скрепки Тищенко
3. Колба приёмник с пробкой.

Установка (рис.1.4.24) состоит из аппарата Киппа (1); заряженного кусками мрамора и соляной кислотой, двух склянок Тищенко (2.3), последовательно соединенных между собой. Скрепка -2 заполнено с водой для очистки выделяющегося CO_2 от хлороводорода и от механических примесей. Скрепка-3 заполнена концентрированной серной кислотой, для осушки газа, и колба для сбора CO_2 .

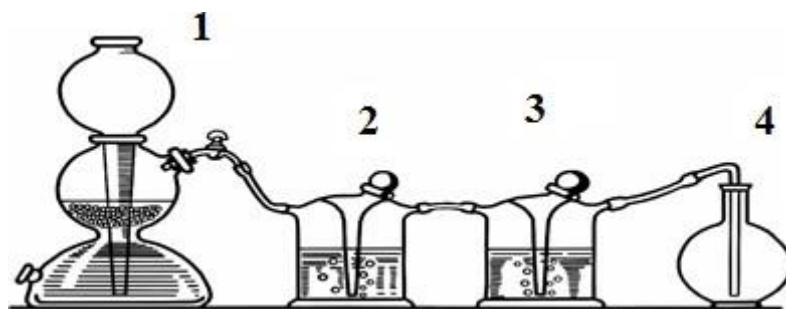


Рис.1.4.24. Прибор для получения и очистки углекислого газа:
1- аппарат Киппа; 2, 3- склянки Тищенко; 4- плоскодонная колба.

Колбе подобрать пробку и отметить уровень, до которого входит пробка в горло колбы, и сделать метку маркером. Взвесить колбу с пробкой с точностью до 0,01 г в технических весах. Данные записать. Наполнить колбу с CO_2 , опустив газоотводную трубку до дна колбы. Пропустить ток газа в течении 5 минут. Закрывать плотно пробкой до метки и взвесить. Записать. Чтобы быть уверенным в том, что воздух из колбы полностью вытеснен и она целиком наполнена CO_2 , надо ещё раз на 3 минуты пропустить газ, и взвесить колбу ещё раз, повторяя эту операцию до получения постоянной массы колбы с газом.

Форма записи наблюдений:

1. Масса колбы (с пробкой) с воздухом – m_1 (г);
2. Масса колбы (с пробкой) с CO_2 – m_2 (г);
3. Объем колбы – V (мл);
4. Температура - $t^\circ(\text{C})$;
5. Атмосферное давление – P (кПа).

Обработка результатов:

1. Объем газа в колбе V приведем к н.у. ($T_0=273 \text{ K}$; $P_0=101,314 \text{ кПа}$):

$$PV/T=P_0V_0/T_0 ; \quad V_0 = PVT_0 / P_0T$$
2. Вычислить массу воздуха m_3 , который находился в колбе, зная. Что масса 1л воздуха при н.у. 1,293 г.
3. Вычислить массу CO_2 (m_{CO_2}) в колбе:

$$m_{\text{CO}_2} = m_2 - (m_1 - m_3)$$
4. Вычислить плотность оксида углерода (IV) по воздуху:

$$D_B = m_{\text{CO}_2} / m$$
5. Вычислить относительную молекулярную массу CO_2 :

$$M_r = 29 D_B ;$$
6. Вычислить относительную ошибку опыта в процентах:

$$\text{Ошибка \%} = M_r \text{ теор} - M_r \text{ прак} / M_r \text{ теор} \cdot 100.$$

Вопросы и задание

1. Типы химических связей.
2. Условия образования полярной и неполярной ковалентной связи.
3. Энергия ковалентной связи.
4. Насыщаемость ковалентной связи.
5. Направленность ковалентной связи.
6. Гибридизация атомных орбиталей.
7. sp -гибридизация, валентный угол и форма молекулы. Примеры.
8. sp^2 -гибридизация, валентный угол и форма молекулы. Примеры.
9. sp^3 -гибридизация, валентный угол и форма молекулы. Примеры.
10. Ионная связь и её особенности.
11. Металлическая связь сходство и отличия от ковалентной и ионной связей.
12. Водородная связь.
13. Межмолекулярные взаимодействия.
14. Метод валентных связей.
15. Метод молекулярных орбиталей.
16. Объяснение методом молекулярных орбиталей строение молекулы кислорода.
17. Донорно-акцепторная связь на примере иона аммония, оксида углерода (II) и азотной кислоты.

Вопросы на мышления:

1. Сформулируйте ковалентную связь?
2. Перечислите основные свойства ковалентной связи.
3. Объясните почему валентных связей C, S, Cl имеют переменную валентность, а кислород и фтор имеют постоянную валентность.
4. Поясните гибридизацию атомных орбиталей на примере $BeCl_2$, H_3PO_4 , $HClO_4$?
5. Укажите геометрическую форму следующих молекул: BeH_2 , BF_3 , SiH_4 , PCl_5 , SF_6 . Укажите тип гибридизации центрального атома.
6. Какие связи называют δ , π и Δ связью? Приведите примеры молекулам у которых имеется δ и π связи.
7. Объясните образования ковалентной связи по методу валентных связей.
8. Объясните сущность метода молекулярных орбиталей (МО)? Какие электроны называются связующими и какие электроны называют разрыхляющими?
9. Нарисуйте схему молекулы азота по МО.
10. Сформулируйте ионную связь и свойства соединений с ионной связью.
11. В каком из двух HF и HCl сильнее водородная связь? Объясните на основе метода МО?

12. Сформулируйте металлическую связь?

13. Какова валентность атома фосфора в невозбужденном и возбужденном состояниях? Напишите электронные формулы для указанных случаев. Укажите количество неспаренных электронов?

Ответы: 1) 1 и 3; 2) 3 и 5; 3) 3 и 4; 4) 1 и 4; 5) 4 и 5.

14. Валентность элемента (ковалентность) определяется числом орбиталей участвовавших в образовании химической связи между атомами. Какова максимальная валентность атома бора?

Ответы: 1) 3; 2) 5; 3) 4; 4) 1; 5) 2.

15. Какие элементы между собой образуют соединения с ионной связью? а) Na и O; б) P и S; в) Rb и F; г) C и O; д) Ba и Cl; е) N и Cl.

Ответы: 1) a, d, f; 2) a, b, d; 3) b, d, g; 4) d, e, f; 5) e, f, g.

16. Укажите тип связи, которая характеризуется максимальной полярностью?

17. 1) F - F; 2) H - Cl; 3) H - I; 4) P - Cl; 5) Cl - I.

18. Образование каких молекул на основе метода валентных связей считается невозможным? а) NF_5 ; б) NF_3 ; в) POF_4 ; г) SF_7 ; д) ICl_3 ; е) POCl_3 .

Ответы: 1) a, b, d; 2) b, d, e; 3) d, e, f; 4) e, f, g; 5) a, d, e.

19. Укажите тип гибридизации ионов центрального атома $[\text{PCl}_4]^+$ и $[\text{PCl}_6]^-$?

Ответы: 1) sp^2 и sp^3 ; 2) sp^2 и sp^3d ; 3) sp^3 и sp^3d^2 ; 4) sp^3d и sp^3d^2 ; 5) sp^3 и sp^3d .

20. По сколько электронов находятся в связующих и разрыхляющих орбиталей молекулы кислорода?

Ответы: 1) 10 и 6; 2) 8 и 4; 3) 10 и 8; 4) 8 и 12; 5) 8 и 8.

21. Укажите порядок связи молекулярных ионов O_2^+ и O_2^- ?

Ответы: 1) 2 и 1; 2) 1,5 и 0,5; 3) 2 и 0,5; 4) 2,5 и 0,5; 5) 2,5 и 1,5.

Тестовые задания

1. Какова валентность (спиновая валентность) мышьяка в невозбужденных и возбужденных состояниях?

A) 1 и 3 B) 3 и 5 C) 3 и 4 D) 1 и 4 E) 4 и 5

2. Укажите максимальную ковалентность бора в соединениях?

A) 1 B) 2 C) 3 D) 4 E) 5

3. Укажите пару элементов, для которых образование ионной связи является наиболее характерным.

1) K и O 2) C и S 3) Na и F 4) Si и O 5) Ba и Cl 6) N и Cl

A) 1,3,5 B) 1,4,6 C) 1,2,3 D) 4,5,6 E) 1,4,5

4. Укажите наиболее полярную связь?

A) Cl-Cl B) H-Cl C) H-J D) C-Cl E) Cl-J

5. Существование каких молекул считается невозможным по методу валентных связей? 1) NF_6 2) NF_3 3) POF_4 4) SF_7 5) JCl_3 6) POCl_3

A) 1,2,3 B) 2,3,4 C) 4,5,6 D) 3,4,5 E) 1,3,4

6. Укажите пространственную структуру и тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома для молекулы PCl_5 .
 А) sp^3d -тетраэдр В) sp^3d^2 -октаэдр С) sp^3 -тетраэдр
 D) sp^3d -тригонал бипирамида E) sp^3d^3 -пентагонал бипирамида
7. Какова тип гибридизации центрального атома в ионах $[\text{PF}_4]^+$ $[\text{PF}_6]^-$?
 А) sp^2 и sp^3 В) sp^2 и sp^3d С) sp^3 и sp^3d^2 D) sp^3d и sp^3d^2 E) sp^3 и sp^3d
8. Покажите число электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях в молекуле кислорода. А) 10 и 6 В) 8 и 4 С) 10 и 8 D) 8 и 12 E) 8 и 8
9. O_2^+ и O_2^- укажите кратность связи в данных ионах.
 А) 2 и 1; В) $3/2$ и $1/2$; С) 2 и $1/2$; D) $5/2$ и $1/2$; E) $5/2$ и $3/2$
10. Укажите число связей в частицах N_2 и NO^+ .
 А) 1 и 3 В) 3 и 1 С) 3 и 4 D) 3 и 3 E) 1 и 4
11. Найдите высшую и низшую степень окисления элемента с электронной конфигурацией... $4s^24p^3$.
 А) +5 и 0 В) +5 и -3 С) +5 и -2 D) +3 и -3 E) +3 и -1
12. Среди указанных соединений найдите самую сильную кислоту?
 А) H_2SO_3 В) HClO_4 С) H_2SO_4 D) H_3PO_4 E) H_2SeO_4
13. Найдите самого сильного основания.
 А) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ В) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ С) $\text{Sr}(\text{OH})_2$ D) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ E) $\text{Ba}(\text{OH})_2$
14. Укажите тип соединения серы, в котором степень окисления серы самый высокий. 1) SO_2F_2 2) H_2S_2 3) SF_6 4) SOCl_2 5) $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ 6) $\text{H}(\text{SO}_3\text{Cl})$
 А) 1,2,5 В) 1,3,6 С) 2,3,4 D) 2,3,5 E) 1,5,6
15. Найдите соединений углерода, где центральный атом имеет sp^3 гибридизации атомных орбиталей.
 1) C_2H_6 2) C_2H_2 3) C_2H_4 4) C_6H_6 5) CF_4 6) CCl_4
 А) 1,2,3 В) 3,4,5 С) 4,5,6 D) 1,5,6 E) 2,4,6
16. Найдите молекул, где центральный атом имеет sp^3 гибридизацию.
 1) CO_2 2) SiO_2 3) SiF_4 4) H_2O 5) BCl_3 6) NH_3
 А) 1,2,3 В) 4,5,6 С) 1,2,3,4 D) 2,3,4,6 E) 1,5,6
17. Отмечайте молекул, в которых центральный атом имеет sp^2 гибридизацию атомных орбиталей.
 1) CO_2 2) SO_2 3) SiO_2 4) SO_3 5) BCl_3 6) NH_3
 А) 1,2,3 В) 1,2,4 С) 4,5,6 D) 1,3,5 E) 2,4,5
18. Найти ответы, где молекулы имеют sp гибридизацию атомных орбиталей.
 1) CO_2 2) SO_2 3) SiO_2 4) ZnCl_2 5) C_2H_2 6) H_2O
 А) 1,2,3 В) 4,5,6 С) 1,4,5 D) 2,3,6 E) 2,5,6
19. Найти степень окисления и валентность центрального атома в составе гексафторосиликата водорода.
 А) +4, 4 В) +4, 6 С) -4, 4 D) -4, 6 E) +3,4

20. Найдите степень окисления и валентность атома азота в составе иодида аммония. А) -3, 4 В) -4, 5 С) +4, 5 D) +4, 4 E) -3, 5
21. Осуществление каких реакций считается возможным?
- 1) $\text{CF}_4 + 2\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{CF}_6$
 - 2) $\text{SiF}_4 + 2\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6$
 - 3) $\text{BF}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{HBF}_4$
 - 4) $\text{AlF}_3 + 3\text{NaF} \rightarrow \text{Na}_3\text{AlF}_6$
 - 5) $\text{BF}_3 + 3\text{NaF} \rightarrow \text{Na}_3\text{BF}_6$
- А) 1,2,3 В) 2,3,4 С) 3,4,5 D) 1,3,5 E) 2,4
22. Найти правильный ответ, показывающий степень окисления и валентность атома азота в азотной кислоте.
- А) +5,5 В) +5,4 С) +4,4 D) +5,6 E) +4,5
23. Найти правильный ряд увеличения длину связи в следующих частицах.
- 1) NO^+
 - 2) NO
 - 3) NO^-
- А) 1,2,3 В) 3,2,1 С) 3,1,2 D) 1,3,2 E) 2,1,3
24. Найти правильный ответ увеличения число связей в следующих частицах.
- 1) NO^+
 - 2) NO
 - 3) NO^-
- А) 1,2,3 В) 3,2,1 С) 3,1,2 D) 1,3,2 E) 2,1,3
25. Найдите ряд увеличения магнитных свойств в следующих частицах.
- 1) NO^+
 - 2) NO
 - 3) NO^-
- А) 1,2,3 В) 3,2,1 С) 3,1,2 D) 1,3,2 E) 2,1,3
26. Найдите степень окисления и валентность углерода в молекуле CO .
- А) +2,2 В) +3,3 С) +2,3 D) +3,2 E) +2,4
27. Располагайте следующие частицы по порядке увеличения длины связи.
- 1) O_2^+
 - 2) O_2
 - 3) O_2^-
 - 4) O_2^{2-}
- А) 1,2,3,4 В) 4,3,2,1 С) 2,1,3,4 D) 1,3,2,4 E) 2,1,3,4
28. Разместите следующие частицы в порядке увеличения количества химических связей в них.
- 1) O_2^+
 - 2) O_2
 - 3) O_2^-
 - 4) O_2^{2-}
- А) 1,2,3,4 В) 4,3,2,1 С) 2,1,3,4 D) 1,3,2,4 E) 2,1,3,4
29. Для следующих частиц располагайте ряд увеличения магнитных свойств.
- 1) O_2
 - 2) O_2^-
 - 3) O_2^{2-}
- А) 1,2,3 В) 3,2,1 С) 3,1,2 D) 1,3,2 E) 2,1,3
30. Какие частицы обладают парамагнитными свойствами?
- 1) N_2
 - 2) O_2
 - 3) NO
 - 4) CO
 - 5) CN
- А) 1,2,3 В) 4,5 С) 1,3,5 D) 2,3,5 E) 1,3,4
31. По методу МО укажите не существующие частицы?
- 1) H_2^+
 - 2) H_2
 - 3) H_2^-
 - 4) He_2
 - 5) HHe
- А) 1,3 В) 4 С) 5 D) 4,5 E) 1,2,3

32. Найти какие вещества обладают неполярной ковалентной связью?

1) O₂ 2) H₂O 3) N₂ 4) NH₃ 5) CO₂ 6) BCl₃

A) 1,2,3 B) 4,5,6 C) 1,3 D) 2,4 E) 5,6

33. Найдите веществ, обладающих полярно-ковалентной связью?

1) O₂ 2) H₂O 3) N₂ 4) NH₃ 5) CO₂ 6) BCl₃

A) 1,2,3 B) 4,5,6 C) 1,3 D) 2,4,5,6 E) 5,6

34. Указать молекул, у которых связи полярные, но сами молекулы не полярны.

1) O₂ 2) H₂O 3) N₂ 4) NH₃ 5) CO₂ 6) BCl₃

A) 1,2,3 B) 4,5,6 C) 1,3 D) 2,4,5,6 E) 5,6

35. Располагайте ряд увеличения полярности для следующих оксидов.

1) FeO 2) CO 3) MgO 4) NO 5) CaO 6) CuO

A) 1,2,3,4,5,6; B) 4,2,6,1,3,5; C) 1,3,5,2,4,6; D) 1,4,2,5,3,6; E) 6,5,4,3,2,1

36. Найти не полярных молекул.

1) SO₂ 2) SO₃ 3) Cl₂ 4) BF₃ 5) NF₃ 6) H₂S

A) 1,2,3 B) 2,3,4 C) 3,4,5 D) 4,5,6 E) 3

37. CS₂ дипольный момент молекулы равен нулю. Укажите тип гибридизации углеродных атомных орбиталей. A) sp B) sp² C) sp³ D) spd

38. Какая молекула: BF₃ или NH₃ обладают большим дипольным моментом?

A) Дипольный момент больше BF₃, поскольку электроотрицательность атомов в этой молекуле сильно отличается

B) Дипольный момент больше у NH₃, поскольку молекула имеет форму тригональной пирамиды, BF₃ имеет форму плоского треугольника

C) Дипольный момент BF₃ больше, чем NH₃, потому что у атома бора имеются свободные орбитали

D) Дипольный момент NH₃ больше, чем BF₃ поскольку атома азота в молекуле имеют sp² гибридизацию

E) Дипольный момент BF₃ больше, поскольку атомы бора находятся в sp² гибридном состоянии

39. В каком соединении природа ионной связи наибольшая.

A) K-Cl B) Ca-Cl C) Fe-Cl D) Ge-Cl E) H-Cl

40. Укажите соединений, для которых характерно образование водородной связи. 1) HF 2) H₂O 3) NH₃ 4) CH₄ 5) HJ 6) PH₃

A) 1,2,3 B) 4,5,6 C) 1,3,5 D) 2,4,6 E) 1,4,5

41. Найти соединения с ионной связью.

1) CsF 2) CO 3) NH₃ 4) KCl 5) SiH₄ 6) NaBr

A) 1,2,3 B) 4,5,6 C) 1,3,5 D) 2,4,6 E) 1,4,6

42. Показать веществ, у которых водородная связь не образуется.

1) HCl 2) H₂O 3) PH₃ 4) SiH₄ 5) HF 6) CH₄

A) 1,2,5 B) 3,4,6 C) 1,2,3 D) 4,5,6 E) 1,3,5

43. Найдите молекулы, где центральный атом имеет sp^3 гибридизацию.
 1) хлорид бериллия; 2) хлорид бора; 3) хлорид аммония; 4) углерод тетрахлорид (IV); 5) хлорид фосфора (V); 6) хлорид алюминия; 7) алмаз
 А) 1,2,5 В) 3,4,7 С) 5,6,7 D) 1,2,3 E) 4,5,6
44. Найдите правильный ответ, где указаны вещества имеющие донорно-акцепторные связи.
 1) CO 2) MgO 3) NH_4Cl 4) $MgCl_2$ 5) HNO_3 6) HCl
 А) 1,2,3 В) 4,5,6 С) 1,3,5 D) 2,4,6 E) 2,3,6
45. Разместите следующие частицы в порядке увеличения их энергий диссоциации.
 1) H_2 2) HHe 3) O_2 4) O_2^- 5) CN^- 6) CN
 А) 1,2,3,4,5,6; В) 1,3,5,2,4,6; С) 6,5,4,3,2,1; D) 2,1,4,3,6,5; E) 3,2,1,6,5,4
46. Располагайте ряд увеличения длины связи следующих частиц.
 1) H_2 2) HHe 3) O_2 4) O_2^- 5) CN^- 6) CN
 А) 4,5,6,1,2,3; В) 5,6,3,4,1,2; С) 1,2,3,4,5,6; D) 6,5,4,3,2,1; E) 6,4,2,5,3,1
47. Дипольный момент молекулы CS_2 равно нулю. Показать тип гибридизации атома углерода в этой молекуле.
 А) sp В) sp^2 С) sp^3 D) spd E) sp^3d^2
48. Найдите веществ с ионной связью.
 1) хлорид рубидия; 2) хлорид бора; 3) хлорид фосфора (III);
 4) хлорид углерода (IV); 5) хлорид бария; 6) хлорид калия
 А) 1,2,3 В) 4,5,6 С) 1,3,5 D) 2,4,6 E) 1,5,6
49. Если молекула NF_3 имеет дипольную момент 0.2 D, то найдите тип гибридизации центрального атома.
 А) sp В) sp^2 С) sp^3 D) spd E) sp^3d^2
50. Найдите число δ и π связей в молекуле $H_2Cr_2O_{12}$.
 А) 19 δ В) 15 δ и 4 π С) 12 δ и 7 π D) 14 δ и 5 π E) 11 δ и 8 π

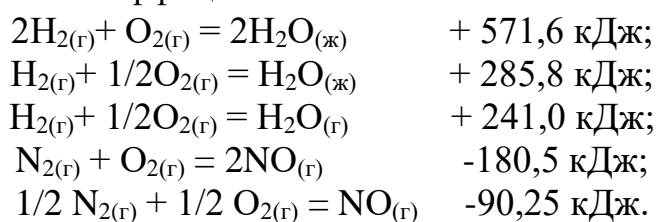
ГЛАВА 2. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

2.1.1. Энергетика химических реакций

Все химические реакции протекают с выделением или с поглощением энергии. Обычно эта энергия выделяется или поглощается в виде теплоты. Выделяющаяся или поглощающаяся теплота называется *тепловым эффектом* химических реакций. Тепловой эффект реакций зависит от природы и агрегатного состояния реагирующих и образованных веществ. Тепловой эффект реакций изучается при стандартных условиях (**температура - 298 К (25⁰С) и давления-101,325 кПа**).

Так горение, соединение металлов с серой или с хлором, нейтрализация кислот щелочами сопровождаются выделением значительных количеств теплоты (**экзотермические $Q>0$, $\Delta H<0$**). Наоборот, такие реакции как разложение карбоната кальция, образование окиси азота из азота и кислорода, протекают с поглощением теплоты (**эндотермические $Q<0$, $\Delta H>0$**). **Энергетические эффекты химических реакций изучает раздел *термохимия*.**

Уравнение химических реакций, в которых указывается тепловой эффект называются *термохимическими уравнениями*. При термохимических уравнениях указываются агрегатные состояния веществ, величина теплового эффекта и можно ставить дробные коэффициенты:

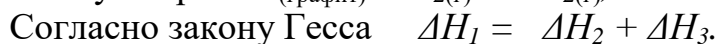
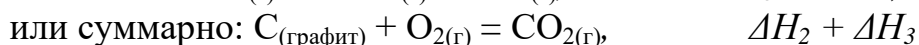
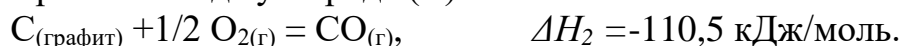


Основой термохимии является закон Г.И.Гесса (1841), который гласит: ***тепловой эффект зависит только от вида (природы) и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от процесса, т.е. от числа и характера промежуточных стадий.***

Например: так образование оксида углерода (IV) из графита и кислорода можно рассматривать или как непосредственный результат взаимодействия простых веществ:



или как результат процесса, протекающего через промежуточную стадию образования и сгорания оксида углерода (II):



Во время эксперимента ΔH_1 и ΔH_2 можно определить ΔH_3 вычисляя на основе закона Гесса. $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -396,0 - (-110,5) = -285,5 \text{ кДж/моль.}$

Тепловой эффект реакции является результатом изменения внутренней энергии и энтальпии системы.

Внутренняя энергия данной системы представляет собой общий запас энергии, складывающийся из поступательного и вращательного движения молекул, суммы энергии внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергии межъядерного и внутриядерного движения и т.п. Точную величину внутренней энергии измерить нельзя, можно измерить только его изменение (ΔU).

Согласно 1 закону термодинамики, внутренняя энергия системы бывает неизменной до теплообмена с окружающей средой.

Если в систему ввести дополнительную тепловую энергию (Q), то система переходит из одного положения в другое. Количество поглощаемого тепла будет равным изменению внутренней энергии системы и сумме работы, потраченной на работу против внешних сил (A или W) :

$$\Delta Q = (Q_2 - Q_1) = \Delta U + A \quad \Delta U = U_2 - U_1$$

Выполнение работы при изобарном процессе ($p = \text{const}$):

$$A = P\Delta V = P(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = \Delta U + P(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1$$

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

$$H = U + PV \quad \text{или} \quad \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

ΔH - называется энтальпией. Энтальпией можно назвать энергию увеличенной системы. Тепловой эффект реакции при постоянном давлении равен изменению энтальпии системы.

Количество теплоты, которое дается для протекания реакции с постоянным объемом, тратится на изменение его внутренней энергии.

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U; \quad Q_v = \Delta U, \text{ так как } A=0$$

На основании этого можно сделать следующий вывод:

$$Q_p - Q_v = P\Delta V$$

Тепловые эффекты при постоянном давлении и объеме равны работе расширения этого газа. Если это совместить с уравнением Менделеева-Клапейрона:

$$P\Delta V = \Delta nRT$$

где Δn – изменение количества газового вещества в реакции. Если это сравнить с разницей тепловых эффектов изохорного и изобарного процессов:

$$Q_p - Q_v = \Delta nRT \quad \Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

Если $\Delta n=0$, то $\Delta H = \Delta U$. Если в реакции участвуют твердые вещества, они при вычислении не учитываются.

Количество вещества (Δn) в химических реакциях равно изменению стехиометрических коэффициентов. Для характеристики системы используют кроме давления (P) и объема (V) еще внутреннюю энергию (U), энтальпию (H), энтропию (S), энергию Гиббса (G).

Экзотермических процессах уменьшается внутренняя энергия и энтальпия системы, поэтому: $\Delta U < 0$; $\Delta H < 0$

Эндотермических процессах увеличивается внутренняя энергия системы, поэтому: $\Delta U > 0$; $\Delta H > 0$.

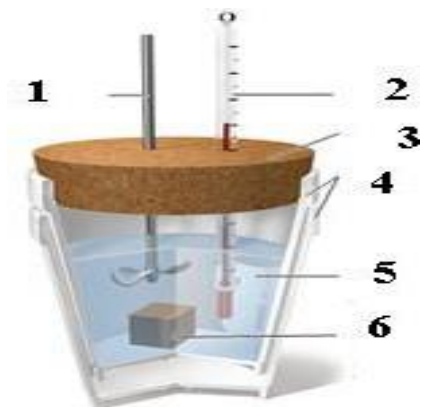
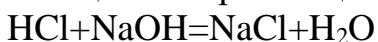


Рис.2.1.1. Строение калориметра: 1-мешалка; 2-термометр; 3-крышка; 4-защитная оболочка от внешней среды; 5-вода; 6- сосуд для исследуемого вещества

Калориметр с постоянным давлением¹⁰. Калориметр состоит из слоя, защищающий от внешней среды (4), мешалки (1), крышки (3). В калориметр заливают воду (5) имеется сосуд (или шар тонкостенный из стеклянной трубки) исследуемым веществом (рис.2.1.1). В качестве сосуда можно взять стеклянную трубку в конце которого впаян тонкостенный стеклянный шар. Это шар легко разбить с помощью стеклянной палочки растворяя вещество внутри шара. В начале опыта измеряют изменение температуры в течении 10 минут.

Для определения теплоты нейтрализации в калориметр вставят два шара и в одну наливают 0,5 м раствора щелочи, а другую 0,5 м раствором соляной кислоты и наблюдают за изменением температуры (например, 25 °С). После этого оба шара разбивают и определяют изменение температуры.

Реакция нейтрализации:



Если найдено, что $\Delta t = 27,21 - 25,00 = 2,21$ разность температуры. Можно определить на практике энтальпии нейтрализации:

Для опытов взяли 25 мл кислоты с концентрацией 0,5м и 0,5 молярную щелочь 50 мл. Рассчитают число молей кислоты и щелочи:

$$n = C \cdot V = 0,5 \cdot 0,025 = 0,0125 \text{ моль HCl}$$

$$n = C \cdot V = 0,5 \cdot 0,05 = 0,0250 \text{ моль NaOH}$$

Учитывая теплоемкость воды 4,184 Дж/град.К и массу раствора 75 г при разности температуры $\Delta t = 27,21 - 25,00 = 2,21$

$$Q = (4,184 \text{ Дж/г} \cdot \text{К}) \cdot (75 \text{ г}) \cdot (2,21 \text{ К}) = 693 \text{ Дж}$$

¹⁰ Silberberg Martin S., Principles of general chemistry/Martin S.Silberberg-3-ed.Published McGraw Hill, New York, 2013. P.199.

$\Delta H = g/n = -693 \text{ Дж/моль} / 0,0125 = 55,440 \text{ Дж/моль}$ или $\Delta H - 55,4 \text{ кДж/моль}$ это и есть изменение энтальпии реакции нейтрализации.

Калориметр позволяет определять теплоту нейтрализации, теплоту растворения солей, теплоту образования кристаллогидратов.

Кроме того, специальных приборах - калориметрических бомбах можно определить теплоту горения топлива (угля, мазута, твердого топлива).

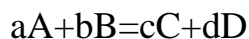
2.1.2. Термохимические расчеты

Данные об энергетических эффектах реакций используются для расчета энергии межатомных и межмолекулярных связей, для выяснения строения и реакционной способности веществ, для установления направления химических процессов, для расчета энергетических балансов технологических процессов и т.д. Для характеристики состояния системы и происходящих в ней изменений важно знать таких свойств системы, как ее внутренняя энергия – U , энтальпия – H , энтропия – S , энергия Гиббса – G .

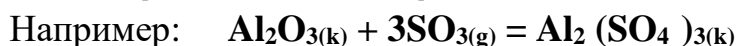
Из вышеизложенного закона Гесса вытекают 2 следующие выводы:

В термохимических расчетах используют *энтальпии (теплоты) образования* веществ. Энтальпии образования это – тепловой эффект реакции образования 1 моля вещества из простых веществ. Теплота образования простых веществ равно нулю. Обычно используют стандартные энтальпии образования; ($\Delta H_{f, 298}^0$) f – formation (образования). Некоторые стандартные энтальпии образования приведены в таблице-2.1.1.

1. Тепловой эффект реакции равен сумме энтальпии образования ($\Delta H_{обр.}$) продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ:



$$\Delta H_{реакции}^0 = \sum \Delta H_{f, 298}^0 \text{ прод.} - \sum \Delta H_{f, 298}^0 \text{ исход.}$$



Вычислите тепловой эффект реакции:

$$\Delta H_{f, 298}^0 \text{ Al}_2\text{O}_3(\text{k}) = -1675,1 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta H_{f, 298}^0 \text{ SO}_3 \text{ газ} = -396,1 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta H_{f, 298}^0 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 = -3434,0 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta H_{реакции}^0 = (\Delta H_{f, 298}^0 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3) - (\Delta H_{f, 298}^0 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3\Delta H_{f, 298}^0 \text{ SO}_3) = -3434 - [-1675,1 + 3(-396,1)] = -570,6 \text{ кДж/моль.}$$

2. Тепловой эффект реакции равен сумме теплоте горения исходных веществ за вычетом суммы горения продуктов реакции:

$$\Delta H_{реакции}^0 = \sum \Delta H_{c, 298}^0 \text{ исход.} - \sum \Delta H_{c, 298}^0 \text{ прод}$$

Теплота горения ($\Delta H_{c, 298}^0$) это количество теплоты выделяемый при горении 1 моля вещества в избытке кислорода до образования простых оксидов. Обозначается буквой -с из первой буквы английского слова **combition** означающий — горение. При горении все участники реакции должны быть в устойчивом агрегатном состоянии.

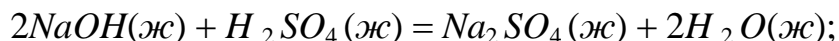
Таблица- 2.1.1. Значения стандартные энтальпии образования некоторых

веществ $\Delta H^{\circ}_{f,298}$.

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	Вещество	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль
Al(г)	326,3	H ₂ O (ж)	-285,8
Al ³⁺ (ж)	-530,0	H ₂ SO ₄ (ж)	-814,2
Al ₂ O ₃ (тв)	-1676,0	K ⁺ (ж)	-251,2
Al ₂ (SO ₄) ₃	-3442,2	KCl (тв)	-435,9
C(алмаз)	1,828	KClO ₃ (тв)	-391,2
CH ₄ (г)	-74,86	KNO ₃ (тв)	-493,2
CO(г)	-110,5	KOH (тв)	-425,8
CO ₂ (г)	-393,5	MgSO ₄ (тв)	-1301,4
CaCO ₃ (тв)	-1206,9	MgSO ₄ *7H ₂ O(т)	-3384
CaCl ₂ (тв)	-796,3	N(г)	472,7
CaF ₂ (тв)	-1220,5	NO(г)	90,25
CaO(тв)	-635,5	NO ₂ (г)	33
Ca(OH) ₂	-986,8	NO ₃ ⁻ (ж)	-207,5
Cl(г)	121,3	Na(г)	108,3
C(г)	-233,6	Na ⁺ (г)	606,1
Cl(ж)	-167,2	NaCl(тв)	-411,1
H(г)	217,98	NaOH(тв)	-425,6
H ⁺ (г)	1536,2	Na ₂ SO ₄ (т)	-1384,6
H ⁺ (ж)	0	O(г)	246,8
HBr(г)	-35,98	O ₃ (г)	142,3
HCl(г)	-92,3	OH ⁻ (ж)	230,2
HF(г)	-288,6	S _(моноклинник)	0,30
HI(г)	25,9	SO ₂ (г)	-296,9
NH ₃ (г)	-46,19	SO ₃ (г)	-396,1
HNO ₃ (ж)	-174,1	SO ₃ (ж)	-439,0
H ₂ O(г)	-241,0	ZnO(т)	-350,8

Обычно продуктами горения будут $\text{CO}_2(\text{г})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, $\text{SO}_2(\text{г})$, $\text{N}_2(\text{г})$ и др.

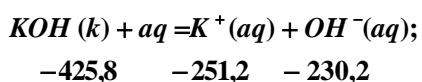
Теплота нейтрализации – это количество теплоты выделяемая при взаимодействии кислоты и основания с образованием 1 моли воды. Теплота нейтрализации при взаимодействии разбавленных растворов сильной кислоты и сильного основания при стандартных условиях имеет постоянное число равный на $\Delta H^{\circ}_{\text{нейт.}} = -57,2 \text{ кДж/моль}$.



Если в реакции участвует слабая кислота или слабое основание теплота нейтрализации будет меньше, чем 57,2 кДж/моль, так как какое-то количество теплоты израсходуется для диссоциации слабой кислоты или слабого основания.

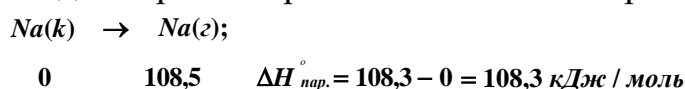
Теплоты образования и теплоты горения очень многих веществ при стандартных условиях приведены в таблицах. По этим данным можно произвести расчеты теплового эффекта многих химических процессов.

1) Процесс растворения:

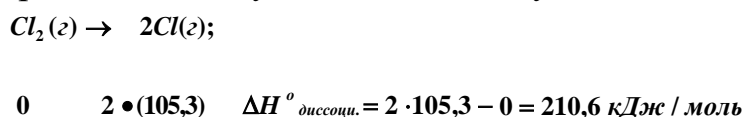


$$\Delta H^{\circ}_{\text{раствор}} = [(-251,2 + (-230,2)) - (-425,8)] = -55,6 \text{ кДж / моль}$$

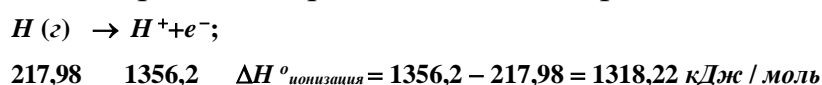
2) Для перехода натрия из кристаллического в парообразное состояние:



3) Процесс разложения двухатомных молекул на атомы:



4) Для процесса перехода атома водорода на ион водорода:



На основе термохимических расчетов можно определить тепловой эффект энергии химических связей, энергии кристаллической решетки, плавления, растворения, гидратация, межмолекулярной взаимодействия, межфазовых изменений и др. состояний. Теплота образования веществ зависит от их агрегатного состояния, и принято для 1 моля.

Количество теплоты выделяемой или поглощаемой теплоты при полном растворении одного моля вещества называется теплотой растворения. Количество теплоты выделяемой или поглощаемой теплоты при образовании одного моля кристаллогидрата называется теплотой гидратации.

2.1.3. Энтропия

Частицам присуще стремление к беспорядочному движению, поэтому система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное. Если сосуд с кислородом соединить с сосудом полным азота в двух сосудах кислород и азот равномерно распределяются. Данный процесс идет самопроизвольно без затраты энергии. Тут система с упорядоченного состояния переходит в беспорядочное состояние, потому что, в природе всякая система стремится перейти из более упорядоченного состояние в менее упорядоченное. Но обратный процесс не протекает самопроизвольно. Количественной мерой беспорядка системы является *энтропия* – S . При переходе системы из более упорядоченного менее упорядоченное состояние энтропия ($\Delta S > 0$) возрастает. Энтропия веществ прямо пропорционально к логарифму вероятности его состояния в этом положении:

Уравнение Больцмана

$$S = k \ln W,$$

где k -постоянная Больцмана, $\ln W$ - вероятность этого состояния.

Можно измерить изменение энтропии при переходе системы с одного состояния в другую. Изменение энтропии в изолированной системе равно:

$$S = R \ln S_2/S_1.$$

Единица измерения энтропии Дж/моль•К.

Можно измерить изменение энтропии, когда вещество переходит с одного состояние в другое. Для определения ΔS в изолированной системе можно пользоваться следующей формулой:

$$S = R \cdot \ln \frac{\text{беспорядочность в 2 состоянии}}{\text{беспорядочность в 1 состоянии}}$$

Изменение энтропии равно соотношению теплового эффекта на абсолютную температуру:

$$\Delta S = \Delta Q/T.$$

Рудольф Клаузиус (1865 г.) дал величине S «энтропия», что означает изменение.

При переходе веществ с твердого состояния на жидкую, с жидкого на газовую возрастает беспорядочность их молекул (увеличивается энтропия). На рис-2.1.2 показана изменение энтропии кислорода в зависимости от температуры. В твердом виде молекулы расположены плотно. При 59 К кислород переходит в жидкое состояние и видно увеличение энтропии. Изменение энтропии системы равно на отношение изменении количество

теплоты на абсолютную температуру: $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$

Энтропия фактически равен дифференциалу некоторой функции состояния

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1$$

ΔQ – изменение количество теплоты; T- абсолютную температура, К; единица энтропии Дж/моль·К.

Например: определите изменение энтропии растворения 1 моля льда.

Q – теплота растворения льда, 6016,432 Дж/моль; T = 273,15

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{6016,432}{273,15} = 22 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К}$$

переходе в газовую систему энтропия резко увеличивается.

ЭНТРОПИЯ

l/mol·K

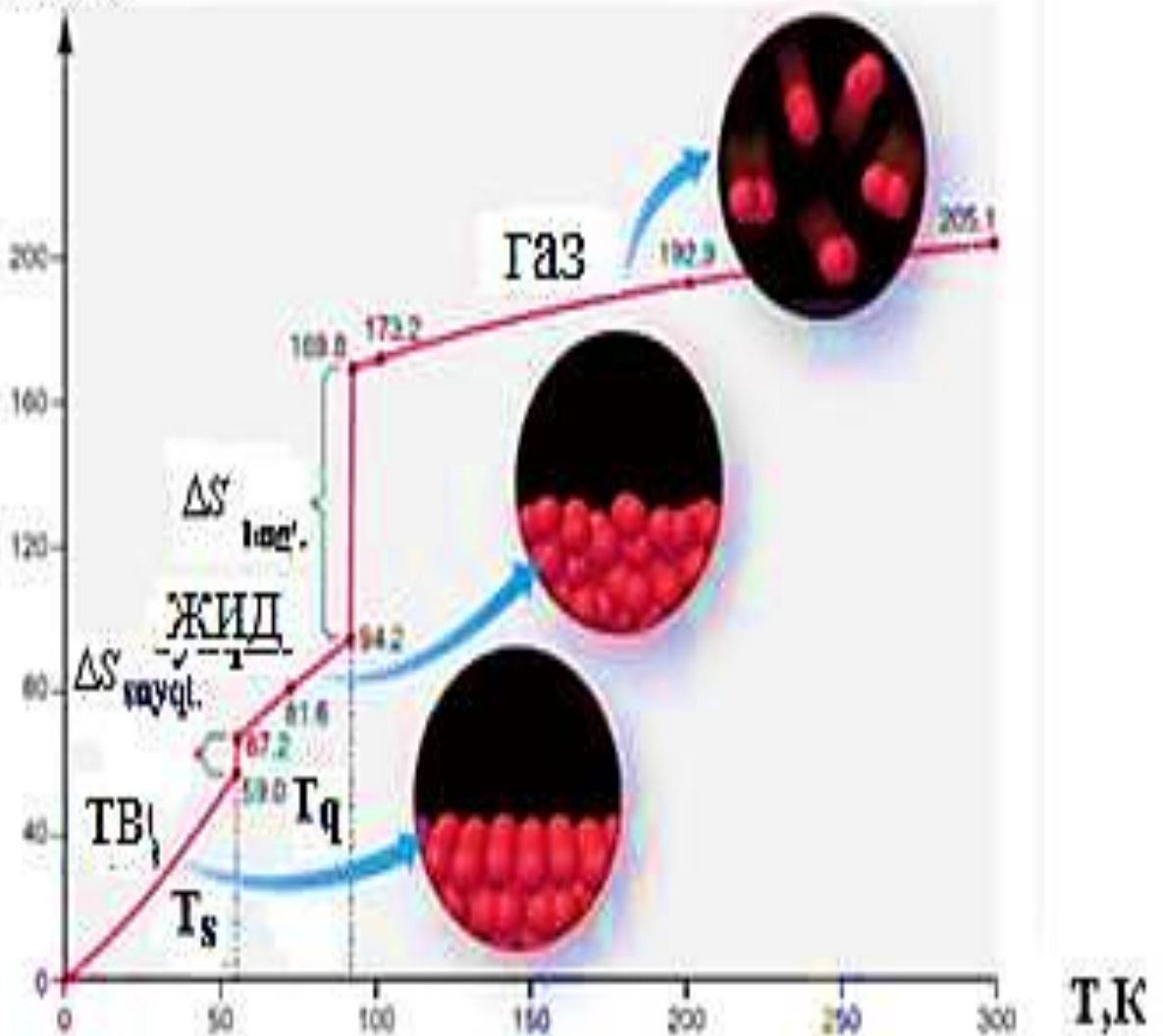
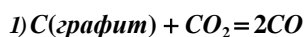


Рис-2.1.2. Изменение энтропии кислорода в зависимости от температуры¹¹.

¹¹ Silberberg Martin S., Principles of general chemistry/Martin S.Silberberg-3-ed. Published McGraw Hill, New York, 2013. P.199.

1. С увеличением объема увеличивается и энтропия.



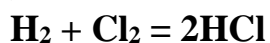
$$\begin{array}{ccc} 1V & 2V & \\ S_1 & S_2 & S_2 > S_1 \end{array} \quad \Delta S = S_2 - S_1$$



$$\begin{array}{ccc} 1v & 3v & 2v \end{array}$$

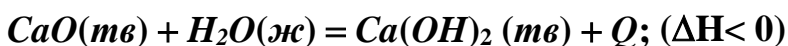
2. С уменьшением объема уменьшается и энтропия: $\Delta S < 0$

3) Если объем системы не будет изменяться энтропия тоже не изменится



$$\begin{array}{ccc} 1v & 1v & 2v \end{array} \quad \Delta S = 0$$

Для самопроизвольного протекания процесса влияет 2 фактора. Во-первых, система старается уменьшить свою энергию. Частицы, соединившиеся между собой, стараются образовать большую частицу, потому что, многие реакции соединения экзотермические:



Изменение энтропии для химического процесса (ΔS) равен сумме абсолютных значений энтропии при стандартных условиях продуктов реакции за вычетом суммы значений энтропии при стандартных условиях исходных веществ:

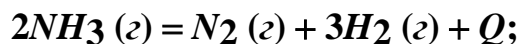
$$\Delta S^{\circ}_{\text{реакции}} = \sum S^{\circ}_{298\text{продукты реакции}} - \sum S^{\circ}_{298\text{исходные вещества}}$$

¹¹ Silberberg Martin S., Principles of general chemistry/Martin S.Silberberg-3-ed. Published McGraw Hill, New York, 2013. P.199.

Пример: $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$

Из-за уменьшения объема уменьшается энтропия.

Эти реакции идут в прямом направлении, потому что, здесь уменьшается энтальпия реакции $\Delta H < 0$. Во-вторых, большие частицы стараются разделиться, потому что, тогда у них наблюдается увеличение энтропии:



$$\begin{array}{ccc} 2V & 1V & 3V \end{array}$$

Если взять связанные между собой два шарика и заполнять одну из них 1 молем NO_2 , вторую 1 молем димером N_2O_4 . Их можно отличить по цвету газов. Если соединять два шарика между собой, то оба газа равномерно распределяются в двух шарах. Процесс протекает самопроизвольно и в двух шарах меняется окраска. (Рис.2.1.3.)

Таблица 5.2. Значения стандартной энтропии некоторых веществ (S°_{298}).

Вещество	S°_{298}	Вещество	S°_{298}	Вещество	S°_{298}
Ag(ТВ)	42,55	Fe(ТВ)	60,29	NaCl(ТВ)	72,36
AgBr(ТВ)	107,1	FeO(ТВ)	60,75	Na ₂ CO ₃ (ТВ)	136,4
AgCl(ТВ)	96,07	Ge(ТВ)	31,1	O(Г)	160,95
AgI(ТВ)	115,5	H ⁺ (Ж)	0	O ₂ (Г)	205,04
Al(ТВ)	28,35	H ₂ (Г)	130,52	O ₃ (Г)	238,8
BaCO ₃ (ТВ)	112	HNO ₃ (Ж)	156,6	OH ⁻ (Ж)	-10,88
BaCl ₂ (ТВ)	126	NH ₃ (Г)	192,6	P(белый)	41,1
Ba(NO ₃) ₂ (ТВ)	214	H ₂ O (Г)	188,72	P(красный)	22,8
BaSO ₄ (ТВ)	132	H ₂ O(Ж)	70,08	Pb(ТВ)	64,81
C(алмаз)	2,36	H ₂ O (ТВ)	39,33	S(Г)	167,75
C(графит)	5,74	H ₂ SO ₄ (Ж)	156,9	S ₂ (Г)	228,08
CO(Г)	197,54	KCl(ТВ)	82,56	S ₆ (Г)	377
CO ₂ (Г)	213,68	KClO ₃ (ТВ)	142,97	S ₈ (Г)	444,0
CH ₄ (Г)	186,19	KOH (ТВ)	79,32	SO ₂ (Г)	248,1
CaCl ₂ (ТВ)	113,8	MgCO ₃ (ТВ)	65,7	SO ₃ (Ж)	122
CaO(ТВ)	39,7	MgO(ТВ)	26,9	Sb(ТВ)	45,69
CaCO ₃ (ТВ)	92,9	N ₂ (Г)	199,9	Si(ТВ)	18,82
Cl ⁻ (Ж)	56,54	NH ₄ NO ₃ (ТВ)	151	SiO ₂ (ТВ)	42,09
Cl ₂ (Г)	222,9	NO(Г)	210,6	SiO ₂ (стекло)	46,9
CrO ₃ (ТВ)	73,2	NO ₂ (Г)	140,2	Sn(ТВ)	51,55
Cr ₂ O ₃ (ТВ)	27,15	N ₂ O ₅ (Г)	355,7	ZnO(ТВ)	43,64

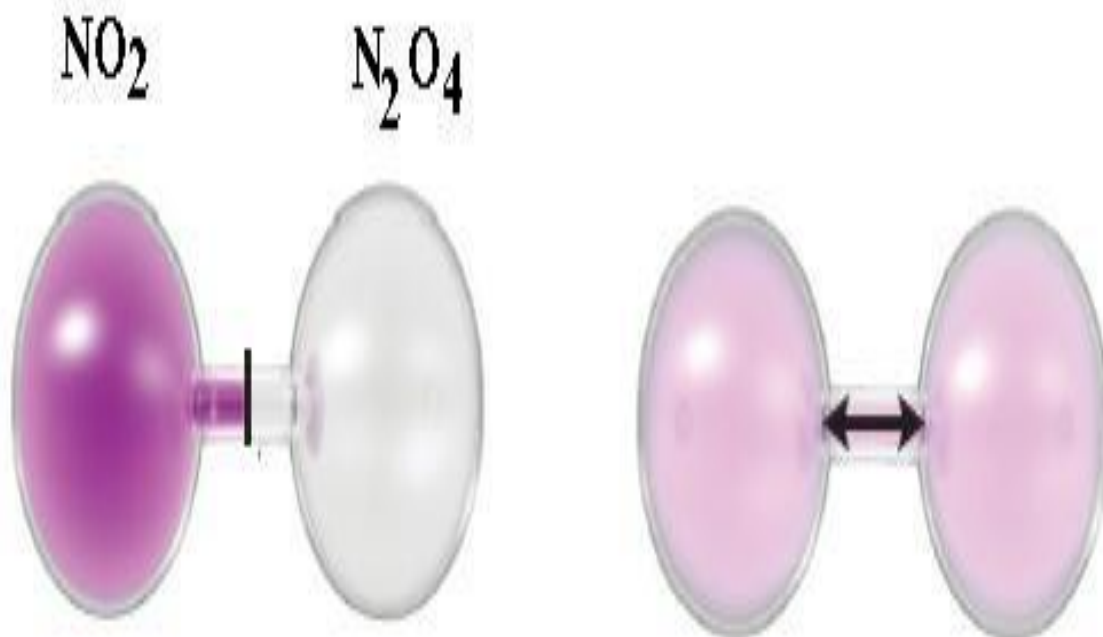


Рис-2.1.3. С самопроизвольным переходом NO₂ к димеру окраска меняется.

$$\Delta S^{\circ}_{r.} = \sum S^{\circ}_{NH_3} - \sum (S^{\circ}_{298N_2} + 3S^{\circ}_{298H_2}) =$$

$$= 2 \cdot (192,6) - [199,9 + 3(1309,52)] = -206,26 \text{ Дж / град} \cdot \text{ моль}$$

$$C(\text{графит}) + CO_2(z) = 2CO(z)$$

Из-за увеличения объема увеличивается энтропия.

$$\Delta S^{\circ}_{r.} = 2(197,54) - (5,74 + 213,68) = 175,66 \text{ Дж / град} \cdot \text{ моль}$$

$$\Delta S^{\circ}_{r.} = 2(197,54) - (5,74 + 213,68) = 175,66 \text{ Дж / град} \cdot \text{ моль}$$

Если в процессе участвуют только твердые вещества, то изменение энтропии почти незаметно:

$$Al(m) + P(m) = AlP(m)$$

В процессе плавления твердых веществ, при расплавлении кристалла, при растворении кристалла наблюдается повышение энтропии. В то же время при конденсации паров жидкости, при кристаллизации расплавленной массы и при уменьшении объема наблюдается уменьшение энтропии. Например:

$$H_2O(ж) = H_2O(z)$$

$$70,08 \quad 188,72$$

$$\Delta S^{\circ}_{r.} = 188,72 - 70,08 = 114,64 \text{ Дж / град} \cdot \text{ моль}$$

В системах, где протекает реакция с увеличением числа молекул, тоже энтропия возрастает. Направление химической реакции определяется с учетом взаимодействия двух факторов. Химическая система стремится уменьшить свою энергию (энтальпию) и увеличить беспорядочность (энтропию). Самопроизвольно система может переходить только из менее устойчивого состояния в более устойчивое. В химических процессах одновременно действуют две тенденции: стремление частиц объединяться за счет прочных связей в более сложные, что уменьшает энтальпию системы, и стремление частиц разъединиться, что увеличивает энтропию.

2.1.4. Изобарно-изотермический потенциал

Суммарный эффект этих двух противоположных тенденций в процессах, протекающих при постоянных T и давлении, отражает изменение энергии Гиббса – G (изобарно - изотермического потенциала):

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

Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности или невозможности осуществления процесса. Условием принципиальной возможности процесса является неравенство:

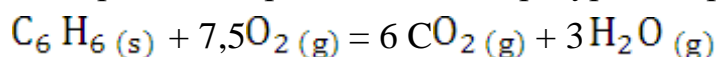
$\Delta G < 0$. Иными словами, самопроизвольно протекают реакции, если ΔG в исходном состоянии системы больше, чем в конечном. Увеличение энергии Гиббса $\Delta G > 0$ свидетельствует о невозможности самопроизвольного осуществления процесса в данных условиях. Если же $\Delta G = 0$ то система находится в состоянии химического равновесия.

Изменение энергии Гиббса позволяет судить о возможности самопроизвольного протекания реакции в том или ином направлении, но не показывает скорости протекания химической реакции.

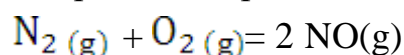
Стандартная энергия Гиббса образования ΔG_{298}^0 - это изменение энергии Гиббса при реакции образования 1 моля вещества, находящегося в стандартном состоянии, из простых веществ, каждое из которых также находится в стандартном состоянии. Это определение подразумевает, что стандартная энергия Гиббса образования простого вещества, устойчивого в стандартных условиях, равно нулю.

При постоянной температуре и давлении химическая реакция самопроизвольно протекает в сторону уменьшения энергии Гиббса.

При экзотермических реакциях $\Delta H < 0$, если увеличится энтропия, $\Delta S > 0$, то такая реакция протекает при любой температуре. Например:



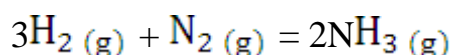
При эндотермических реакциях $\Delta H > 0$, если уменьшается энтропия, $\Delta S < 0$, то такая реакция не протекает при любой температуре. Например:



При экзотермических реакциях уменьшается энтропия $\Delta S < 0$, то такая реакция будет протекать если абсолютное значение $|T\Delta S|$ будет меньше чем абсолютное значение $-\Delta H$:

$$|T\Delta S| < |\Delta H|$$

Такое неравенство имеет место только при низких температурах. Например:



При эндотермических реакциях $\Delta H > 0$, если увеличится энтропия, $\Delta S > 0$, то такая реакция будет протекать если абсолютное значение $T\Delta S$ будет больше чем абсолютное значение $-\Delta H$: $|T\Delta S| > |\Delta H|$

Такое неравенство имеет место быть только при высоких температурах. Например: $\text{N}_2 + \text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$

Примеры решения задач. Теплота сгорания этана $\Delta H_{c,298}^0 = -1560$ кДж/моль. Вычислить теплота образования этана, если известно, что теплота образования воды и CO_2 соответственно равна $-286,2$ и $-393,5$ кДж/моль.

Решение: Из второго вывода закона Гесса:

$$\Delta H_p^0 = \sum \Delta H_{c,298}^0 \text{исход.} - \sum \Delta H_{c,298}^0 \text{прод.}$$

$$\Delta H_{c,298}^0 = \sum (n\Delta H_{c,298}^0(\text{CO}_2) + n\Delta H_{c,298}^0(\text{H}_2\text{O}(\text{ж}))) - \sum (n\Delta H_{c,298}^0(\text{C}_2\text{H}_6) + (n\Delta H_{c,298}^0(\text{O}_2)))$$

Подставив значения, находим; $-1560 = (2 \cdot (-393,5) + 3 \cdot (-286,2)) - \Delta H_{c,298}^0(\text{C}_2\text{H}_6)$;

$$\Delta H_{c, 298}^0(\text{C}_2\text{H}_6) = -85,6 \text{ кДж/моль.}$$

2. Теплота образования HF составляет $\Delta H_{f, 298}^0(\text{HF}) = -268$ кДж/моль. Вычислить энергию связи HF, если известно, что энергии связи молекул H_2 и F_2 составляет 436 и 159 кДж/моль.

Решение: 1. $1/2 \text{H}_{2(\text{r})} + 1/2 \text{F}_{2(\text{r})} = \text{HF}_{(\text{r})}$ $\Delta H_{f, 298}^0(\text{HF}) = -268$ кДж/моль. 2.

$$1/2 \text{H}_{2(\text{r})} = \text{H}_{(\text{r})} \quad \Delta H_{\text{дисс}} = -436/2 = -218 \text{ кДж/моль.}$$

$$3. 1/2 \text{F}_{2(\text{r})} = \text{F}_{(\text{r})} \quad \Delta H_{\text{дисс}} = -159/2 = -79,5 \text{ кДж/моль.}$$

$\Delta H_{f, 298}^0(\text{HF}) - \Delta H_{\text{дисс}(\text{H}_2)} - \Delta H_{\text{дисс}(\text{F}_2)} = -565,5$ кДж/моль. Отсюда, $\Delta H_{\text{связей}}^0 = 565,5$ кДж/моль.

3. Исходя из теплот сгорания метана -890 кДж/моль и водорода -286 кДж/моль. Вычислить теплотворную способность газа, содержащего 60% H_2 и 40% CH_4 .

Решение: 1 м³ газа содержит 600 л H_2 и 400 л CH_4 , что составляет 600/22,4 молей H_2 и 400/22,4 молей CH_4 . Теплотворная способность газа составляет $286 \cdot 600/22,4 + 890 \cdot 400/22,4 = 23550$ кДж/м³.

4. При взаимодействии 10 г Na_2O с водой выделяется 36,46 кДж теплоты. Какое количество теплоты выделилось если в результате реакции образовалось 200 г NaOH ?

Решение: 1) $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + Q$. 2) $n = 10/62 = 0,16$ моль.

$$2) n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{NaOH}) = 1 : 2 \quad 0,16 \text{ моль} : 0,32 \text{ моль.}$$

3) $n(\text{NaOH}) = 200/40 = 5$ моль. При образовании 0,32 моль NaOH выделяется 36,46 кДж, при образовании 5 молей выделится X кДж;

$$4) X = 5 \cdot 36,46 / 0,32 = 569,7 \text{ кДж.} \quad Q = 569,7 \text{ кДж.}$$

5. Магний массой 6,0 г сожгли в кислороде, при этом выделилось 150,5 кДж. Определите энтальпию образования оксида магния, напишите термохимическое и термодинамическое уравнение.

Решение: 1. $2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$

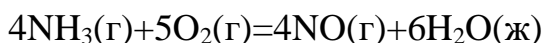
$$1. n = m/M; n = 6,0/24,3 = 0,25 \text{ моль; } 3. Q = 150,5 \text{ кДж} / 0,25 \text{ моль} = 602 \text{ кДж/моль; } 4.$$

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{MgO}) = -Q = -602 \text{ кДж/моль;}$$

5. Напишем термохимическое и термодинамическое уравнение:

$$\text{Mg}_{(\text{k})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{r})} = \text{MgO}_{(\text{k})} + 602 \text{ кДж/моль; } \Delta H_{f, 298}^0(\text{MgO}) = -602 \text{ кДж/моль;}$$

6. Вычислить тепловой эффект реакции $\Delta H_{f, p}^0$ след. уравнения:



Решение: $\Delta H_{f, 298}^0(\text{NH}_3(\text{r})) = -46,2$ кДж/моль; $\Delta H_{f, 298}^0(\text{O}_2(\text{r})) = 0$ кДж/моль;

$$\Delta H_{f, 298}^0(\text{NO}(\text{r})) = 90,4 \text{ кДж/моль; } \Delta H_{f, 298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -286,0 \text{ кДж/моль;}$$

По закону Гесса: $\Delta H_p^0 = \sum n \Delta H_{f, 298}^0 \text{прод.} - \sum n \Delta H_{f, 298}^0 \text{исход.}$

$$\Delta H_p^0 = (4 \cdot 90,4 + 6 \cdot (-286,0)) - (4 \cdot (-46,2) + 5 \cdot 0) = -1169,6 \text{ кДж (пр.экзотермический).}$$

7. Вычислить количество теплоты, которое выделится при окислении 90г глюкозы при с.у.: $C_6H_{12}O_{6(к)} + 6O_{2(г)} \rightarrow 6CO_{2(г)} + 6H_2O_{(ж)}$.

Решение: По закону Гесса: $\Delta H^0 = \sum_p n \Delta H^0_{f, 298 \text{прод.}} - \sum_{\text{исход}} n \Delta H^0_{f, 298 \text{исход}}$

$$\Delta H^0_{f, 298} (CO_{2(г)}) = -395,4 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H^0_{f, 298} (O_{2(г)}) = 0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_{f, 298} (C_6H_{12}O_6) = -1274 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H^0_{f, 298} (H_2O_{(ж)}) = -286,0 \text{ кДж/моль};$$

$f. 298 \quad 6 \quad 12 \quad 6(к)$

$f. 298 \quad (ж)$

$$\Delta H^0_p = (6(-363,5) + 6(-286)) - (-1274) = -2803 \text{ кДж};$$

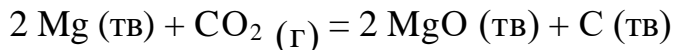
$$2. n = m/M; \quad n = 90/180 = 0,5 \text{ моль};$$

$$Q = -\Delta H^0_p$$

$$1 \text{ моль} \rightarrow -2803 \text{ кДж};$$

$$0,5 \text{ моль} \rightarrow 2803 / 2 = 1401,5 \text{ кДж}$$

8. Определить тепловой эффект реакции взаимодействия магния с оксидом углерода IV).



Решение: по 2-таблицы: находим теплоты образования $\Delta H^0_{f, 298}$

MgO (тв) и CO₂ (г) которые равны соответственно - 601,8 кДж/моль и -

393,5 кДж/моль. Вычисляем тепловой эффект реакции:

$$\Delta H^0_{г} = 2 \cdot \Delta H^0_{f, 298} (\text{MgO}) - \Delta H^0_{f, 298} (\text{CO}_2) =$$

$$= 2(-601,8) - (-393,5) = -810,1 \text{ кДж}$$

Значит, реакция экзотермическая, протекает с выделением теплоты.

9. При горении 3,2 г серы выделился 27,9 кДж теплота. Определите теплоту образования оксида серы (IV).

Решение: По уравнению реакции видно, S (тв) + O₂(г) = SO₂(г) что при горении 1 моля серы образуется 1 моль SO₂. Составим пропорцию и находим какое количество теплоты выделяется при горении 32г сера.

$$3,2 \text{ г} - 27,9$$

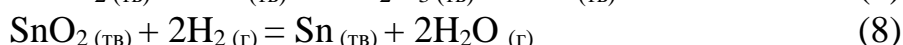
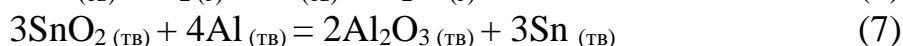
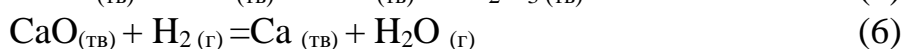
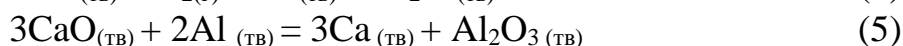
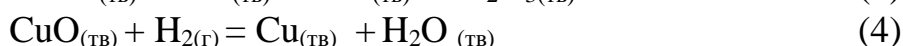
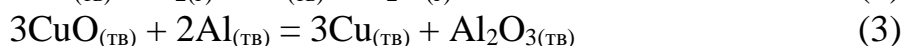
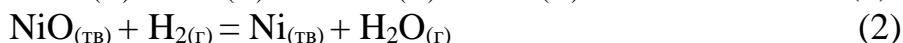
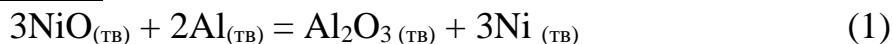
$$32 \text{ г} - x$$

$$x = \frac{32 \cdot 27,9}{3,2} = 279 \text{ кДж / mol}$$

3,2

Ответ: $\Delta H^0_{f, 298} (SO_2) = -279 \text{ кДж/моль}$

10. Какие из следующих оксидов восстанавливаются при 298⁰К алюминием или водородом?



Решение: Значения энергии Гиббса простых веществ равны нулю. По 2 таблице находим значения изменения Гиббса оксидов:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ (\text{NiO}) &= -211,6 \text{ кДж/моль} \\ \Delta G^\circ (\text{Al}_2\text{O}_3) &= -1582,0 \text{ кДж/моль} \\ \Delta G^\circ (\text{H}_2\text{O}) &= -228,6 \text{ кДж/моль} \\ \Delta G^\circ (\text{CuO}) &= -129,9 \text{ кДж/моль} \\ \Delta G^\circ (\text{CaO}) &= -604,2 \text{ кДж/моль} \\ \Delta G^\circ (\text{SnO}_2) &= -519,3 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Данной формулой определяем изменение энергии Гиббса для каждой реакции:

$$\Delta G_p^\circ = \sum \Delta G_{f, 298\text{прод.}}^\circ - \sum \Delta G_{f, 298\text{исход.}}^\circ$$

$$\Delta G_1^\circ = -1582 - 3 \cdot (-211,6) = -947,2 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_2^\circ = -228,6 - (-211,6) = -17 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_3^\circ = -1582 - 3(-129,9) = -1192 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_4^\circ = -228,6 - (-129,9) = -98,7 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_5^\circ = -1582 - 3 \cdot (-604,2) = 230,6 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_6^\circ = -228,6 - (-604,2) = 375,6 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_7^\circ = 2 \cdot (-1582) - 3 \cdot (-519,3) = -1601,1 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_8^\circ = 2 \cdot (-228,6) - (-519,3) = 62,1 \text{ кДж}$$

Ответ: В данной условии оксиды никеля и меди восстанавливаются алюминием и водородом, оксид олово (IV) восстанавливается алюминием, а оксид кальция вообще не восстанавливается ни алюминием и ни водородом.

ПЕД. ТЕХНОЛОГИИ ПО ТЕМЕ:

Метод «Бумеранг».

Студентов делят на 2-3 группы. Каждой группе дают подготовленные задания. Группы в течение примерно 10-15 минут, коллективно обсуждают вопросы и готовят правильные ответы. Затем группы поменяются заданиями, с целью ознакомления. После чего каждая группа отвечает на свои вопросы. Члены другой группы могут задавать вопросы дополнительно. В конце преподаватель сделает общий вывод и оценивает студентов.

Задание 1.

1. Чему равен тепловой эффект реакции при изобарном процессе?
2. $[\Delta H] > 0$, $[\Delta H] < [T\Delta S]$ – о каком процессе идет речь?
3. Закон Гесса.
4. Энтальпия.
5. Как пишем термохимические уравнения?

Задание 2.

1. Стандартные условия.
2. Второй вывод вытекающая из закона Гесса.
3. Чему равен тепловой эффект реакции при изохорном процессе?
4. Внутренняя энергия.
5. Энергия Гиббса.

Задание 3.

1. Первый вывод вытекающая из закона Гесса.
2. Энтропия.
3. Внутренняя энергия.
4. $[\Delta H] > [T\Delta S]$ – о каком процессе идет речь?
5. Что такой тепловой эффект реакции?

МЕТОД «Выбирай соперника».

Студентов делят на маленькие группы. У преподавателя на руках вопросник с 12–14 вопросами. Вопросы пронумерованы. Студент из 1-й группы выбирает себе соперника из 2-й группы и номер вопроса. Преподаватель читает вопрос. Студент из 2-й группы должен отвечать на вопрос, но если он не сможет отвечать, то студент с 1-й группы, выбравший соперника сам должен отвечать. На дополнение имеют право только студенты выбравшего номер вопроса. А потом студент из 2-й группы выбирает соперника и номер вопроса, и т.д.

Вопросы:

1. Экзотермические реакции.
2. Эндотермические реакции.
3. Тепловой эффект химической реакции.
4. Может задавать любой вопрос по теме.
5. Энтропия.
6. Чему равен тепловой эффект реакции при изохорном процессе?
7. Чему равен тепловой эффект реакции при изобарном процессе?
8. Второй вывод вытекающая из закона Гесса.
9. Первый вывод вытекающая из закона Гесса.
10. Закон Гесса.
11. Энтальпия.
12. Стандартные условия.
13. Термохимические реакции.
14. Энергия Гиббса.
15. Направленность химических реакций.

МЕТОД «ДОМИНО».

Студентам раздается раздаточный материал, в котором карточка поделена на две половинки и в одном написан вопрос, на другой половине ответ на другой вопрос. Первым задает вопрос преподаватель, студент у которого на карточке написан правильный ответ поднимает свою карточку. Если ответ правильный, он читает, вопрос, который написан на другой половинке карточки и т.д., до окончания карточек.

Стандартные условия.	Уравнение химических реакций, в которых указывается тепловой эффект называются <i>термохимическими уравнениями реакций</i> .
Термохимические реакции.	тепловой эффект зависит только от вида (природы) и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от процесса, т.е. от числа и характера промежуточных стадий.

Закон Гесса.	Температура 298 К (25 ⁰ С), давления 101,325кПа.
Энтальпия.	Это общий запас энергии системы: который складывается из энергии движения и взаимодействия молекул, энергия движения и взаимодействия ядер и электронов в атомах, молекулах и кристаллах,внутриядерной энергии т.п.
Энтропия.	$\Delta H_p^0 = \sum \Delta H_{f, 298 \text{прод.}}^0 - \sum \Delta H_{f, 298 \text{исход.}}^0$ <i>f- formation (образования)</i>
Экзотермические реакции.	Суммарный эффект двух тенденций системы: энтропии и энтальпии, протекающих при постоянных Т и Р, отражает изменение энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала): $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
Эндотермические реакции.	Количественной мерой беспорядка является энтропия - S.
Чему равен тепловой эффект реакции при изохорном процессе?	Под энтальпией образования понимают тепловой эффект реакции образования 1 моля в-ва из простых веществ. ΔH -можно рассмотреть, как энергия расширенной системы.
Чему равен тепловой эффект реакции при изобарном процессе?	Реакции, протекающие с выделением теплоты, уменьшается энтальпия и для них ΔH и ΔU имеют отрицательные значение.
Второй вывод вытекающая из закона Гесса.	$Q_v = \Delta U$
Первый вывод вытекающая из закона Гесса.	Реакции, протекающие с поглощением теплоты, увеличивается энтальпия и для них ΔH и ΔU имеют положительное значение.
Энергия Гиббса.	$\Delta H_p^0 = \sum \Delta H_{c, 298 \text{исход.}}^0 - \sum \Delta H_{c, 298 \text{прод.}}^0$ <i>c- condition (горение)</i>
Тепловой эффект химической реакции.	Значение $\Delta G_{f, 298}^0$ показывает приближенную оценку направления реакции, но не показывает скорость его протекания.
Что показывает значение $\Delta G_{f, 298}^0$	Количество теплоты выделяющаяся или поглощающаяся теплота во время химической реакции называется тепловым эффектом химической реакции.
Внутренняя энергия	$Q_p = -\Delta H$.

Лабораторная работа №5. Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты и сильного основания методом калориметрии.

Опыты:

Опыт 1. Определение энтальпии нейтрализации

Определение энтальпии нейтрализации провести для хлороводородной и серной кислот растворами едкого натра и едкого калия и сравнить полученные таким образом четыре значения.

Выполнение работы. Во внутренний стакан калориметра налить 25 мл 1 н раствора кислоты и поставить стакан в калориметр. Во 2-стакан налить 25 мл 1 н раствора щелочи и поставить на 3-4 мин для выравнивания температуры рядом с калориметром. Определить начальную температуру калориметра - t_n . Влить через воронку щелочь в кислоту и при перемешивании измерять показания термометра через 30 сек. до плавного изменения температуры или ее постоянство (3-4 мин.) Результаты наблюдений записывать в таблицу:

Время от начала опыта. мин	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
Температура $^{\circ}\text{C}$									

Обработка результатов.

1. Удельная теплоемкость раствора $C_p=4,2$ кДж/кг·К.
2. Плотность раствора $\rho= 1,0$ г/см³.
3. Удельная теплоемкость стекла $C_c= 0,75$ кДж/кг·К.
4. Масса раствора $m_p =50$ г.
5. Теоретический $\Delta H_{н(т)}= -57,22$ кДж/моль
5. Масса реакционного сосуда г. $m_{ст}=$
6. Начальная температура $t_n^0=$
7. Конечная температура $t_k^0=$
8. $\Delta t= t_k^0 - t_n^0$
9. Теплоемкость системы: $\sum C= C_{ст} \cdot m_{ст} + C_p \cdot m_p$.
10. Выделившейся теплота в калориметре: $\Delta H= -\sum C \cdot \Delta t$.
11. Теплота нейтрализации: $\Delta H_n= \Delta H \cdot 1000/ m_p$.
12. Относительная погрешность опыта $\% \text{ош.} = (\Delta H_{н(т)} - \Delta H_{н(о)}) \cdot 100/ \Delta H_{н(т)}$.

Вопросы и задание

1. Теплоты растворения SrCl_2 и $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ составляют соответственно - 47,7 и 31,0 кДж/моль. Вычислить теплоту гидратации SrCl_2 .
2. Сколько теплоты выделится при сжигании 38 г. сероуглерода, если его теплота образования $\Delta H^0 = 62,7$ кДж/моль?

3. Вычислить ΔH^0 реакции: $2\text{Mg} + \text{CO}_2 = 2\text{MgO} + \text{C}$
если $\Delta H^0(\text{MgO}) = -611$ кДж/моль?
4. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 кг термита?
Термит $-\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 198.1$ ккал (828,85кДж).
5. Вычислить теплоту перехода графита на алмаз, если известно, что
теплота образования CO_2 из графита $\Delta H^0_{\text{CO}_2(\text{гр})} = -393,4$ кДж/моль, а из алмаза
 $\Delta H^0_{\text{CO}_2(\text{алм})} = -395,4$ кДж/моль.
6. Вычислить ΔH^0 реакции восстановления оксида цинка углем с
образованием CO , если $\Delta H^0_{\text{ZnO}} = -348$ кДж/моль.
7. При сгорании 3,6г магния выделяется 21,6 ккал (90,37кДж) тепла.
Вычислить теплоту образования MgO .
8. Вычислить тепловой эффект реакции: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3 + Q_x$.
Сколько теплоты выделится, если для реакции взять 1 кг исходной смеси?
9. Пользуясь термохимическим уравнением найти теплоту образования
 NH_4Cl в килоджоулях:
$$\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{т}) + 41,9$$
 ккал (175,31кДж).
10. Определить тепловой эффект реакции: $\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$.
11. Вычислить количество теплоты в килоджоулях, выделяющееся при
сгорании 100 м^3 этилена C_2H_4 взятого при н.у. Воду в продуктах сгорания считать
жидкой.
12. Вычислить энтальпию реакции $2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$.
13. По тепловым эффектам реакций вычислите энтальпию образования $\text{SO}_3(\text{г})$:
$$\text{S}(\text{ромб}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{SO}_2(\text{г}) \quad \Delta H^0_p = -297 \text{ кДж};$$

$$\text{SO}_2(\text{г}) + 1/2 \text{O}_2(\text{г}) = \text{SO}_3(\text{г}) \quad \Delta H^0_p = -98,0 \text{ кДж};$$
14. Рассчитайте количество теплоты, которая выделится при образовании 10 л
аммиака (н.у.): $1/2\text{N}_2(\text{г}) + 3/2\text{H}_2(\text{г}) = \text{NH}_3(\text{г})$. $\Delta H^0_p = -46,2$ кДж;
15. При образовании 20 г CaCO_3 по реакции: $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$
выделилось 32 кДж. Определите тепловой эффект реакции разложения 1 моль
 CaCO_3 .
16. Вычислить энтальпию образования реакции:
$$\text{CS}_2(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = \text{SO}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) + 1075$$
 кДж;
17. Дано термохимическое уравнение:
$$2\text{Na}(\text{к}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{NaCl}(\text{к}) + 822$$
кДж.
- В результате реакции выделилось 2055 кДж. Определите массу натрия,
прореагировавшего с хлором.
18. Рассчитайте энергию Гиббса реакции фотосинтеза:
$$6\text{CO}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{р-р}) + 6\text{O}_2(\text{г})$$
.
- Сделайте вывод из полученного результата.

19. Теплота сгорания глюкозы $C_6H_{12}O_6$ равна 673,3 ккал/моль (2817,1 кДж/моль), теплота сгорания этилового (винного) спирта равна 326,7 ккал/моль (11366,9 кДж/моль). На основании этих данных вычислить тепловой эффект биохимического процесса брожения глюкозы с образованием винного спирта:



Тестовые задания

1. Укажите реакцию, где повышается энтропия системы?

- A) $Fe_2O_{3(г)} + 3CO_{2(г)} = 2Fe_{(г)} + 3CO_{2(г)}$
- B) $CH_{4(г)} + 2O_2 = CO_{2(г)} + 2H_2O_{(г)}$
- C) $2Mg_{(г)} + CO_{2(г)} = 2MgO_{(г)} + C_{(г)}$
- D) $4NH_{3(г)} + 5O_{2(г)} = 4NO_{(г)} + 6H_2O_{(г)}$
- E) $2C_2H_{2(г)} + 5O_{2(г)} = 4CO_{2(г)} + 2H_2O_{(г)}$

2. Найдите экзотермическую реакцию?

- A) $Q_p < 0$ B) $\Delta S < 0$ C) $\Delta S > 0$ D) $\Delta H > 0$ E) $\Delta H < 0$

3. Для какого вещества значение энтальпии образования равно нулю?

- A) H_2O B) $NaOH$ C) O_2 D) CaO E) O_3

4. Укажите реакцию, где наблюдается уменьшение энтропии

- A) $CaCO_{3(т)} = CaO_{(т)} + CO_{2(г)}$
- B) $4NH_{3(г)} + 3O_{2(г)} = 2N_{2(г)} + 6H_2O_{(г)}$
- C) $2H_2S_{(г)} + SO_{2(г)} = 3S_{(т)} + 2H_2O_{(г)}$
- D) $Cu(OH)_{2(т)} = CuO_{(т)} + H_2O_{(ж)}$
- E) $2Cl_{2(г)} + 2H_2O_{(г)} = 4HCl_{(г)} + O_{2(г)}$

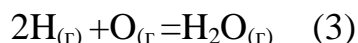
5. Укажите пример эндотермической реакции?

- A) $\Delta H > 0$ B) $\Delta G > 0$ C) $\Delta H < 0$ D) $\Delta G < 0$ E) $\Delta S < 0$

6. Для какой реакции энтальпия образования продуктов реакции равен энтальпии образования исходных веществ?

- A) $CaO_{(т)} + CO_{2(г)} = CaCO_{3(т)}$; B) $C_{(т)} + Cl_{2(г)} = CCl_{4(ж)}$
- C) $CaO_{(т)} + SiO_{2(т)} = CaSiO_{3(т)}$ D) $Cu_2S_{(т)} + O_{2(г)} = 2Cu_{(т)} + SO_{2(г)}$
- E) $2H_2O_{2(ж)} = 2H_2O_{(ж)} + O_{2(г)}$

7. Укажите ряд изменения энтальпии в следующих реакциях?



- A) $\Delta H_2 < \Delta H_1 < \Delta H_3$; B) $\Delta H_2 > \Delta H_1 > \Delta H_3$; C) $\Delta H_1 < \Delta H_2 < \Delta H_3$;
- D) $\Delta H_1 > \Delta H_2 > \Delta H_3$; E) во всех реакциях энтальпии одинаковы

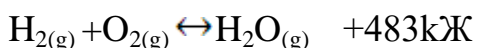
8. Какие реакции осуществляются во всех условиях?

- A) $\Delta H^0 < 0, \Delta S^0 > 0$ B) $\Delta H^0 > 0, \Delta S^0 < 0$ C) $\Delta H^0 < 0, \Delta S^0 < 0$
- D) $\Delta H^0 > 0, \Delta S^0 > 0$ E) $\Delta H^0 = 0, \Delta S^0 = 0$

9. У какого вещества теплота образования равно нулю?

A) C_3O_2 B) H_2CO_3 C) алмаз D) графит E) фуллерен

10. В каких случаях реакция идет в обратном направлении?



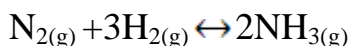
1) в обычных условиях 2) слишком низких давлениях

3) слишком в высоких давлениях 4) высоких давлениях

5) низких давлениях

A) 1 B) 2,4 C) 3,5 D) 2,5 E) 3,4

11. В каких условиях эта реакция идет в прямом направлении?



1) $\Delta H < 0$ 2) $\Delta S < 0$ 3) $\Delta G < 0$ 4) $\Delta H > 0$

5) $\Delta S > 0$ 6) $\Delta G > 0$ 7) $|\Delta H| > |T\Delta S|$ 8) $|\Delta H| < |T\Delta S|$

A) 3,7 B) 1,5 C) 2,6 D) 6,8 E) 4,7

12. Какая теплота выделится при взаимодействии 100 мл 0,1 М раствора HCl с 200 мл 0,05 н раствором гидроксидом калия?

A) 572 J B) 5,72 kJ C) 6,72 kJ D) 672 J E) 2,24 kJ

13. Рассчитайте значения ΔG для плавления льда при 263 К?

A) $\Delta G < 0$ B) $\Delta G > 0$ C) $\Delta G = 0$ D) $\Delta G = \Delta H$ E) $\Delta G = T\Delta S$

14. На основании знака ΔG в следующих реакциях



Установите степень окисления свинца и олова?

A) для свинца +2; для олова +2 B) для свинца +2; для олова +4

C) для свинца +4; для олова +2 D) для свинца +4; для олова +4

E) для свинца +4; для олова +2, +4

15. В каких случаях возможно протекание реакции в любых условиях?

A) $\Delta H < 0, \Delta S > 0$; B) $\Delta H < 0, \Delta S < 0$; C) $\Delta H > 0, \Delta S > 0$;

D) $\Delta H > 0, \Delta S < 0$; E) $\Delta H = 0, \Delta S = 0$

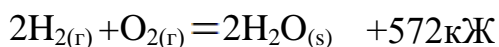
16. Укажите реакции, где энтропия уменьшится?

A) $\Delta H < 0, \Delta S > 0$; B) $\Delta H < 0, \Delta S < 0$; C) $\Delta H > 0, \Delta S > 0$

D) $\Delta H > 0, \Delta S < 0$; E) $\Delta H = 0, \Delta S = 0$

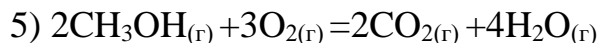
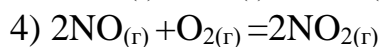
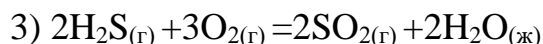
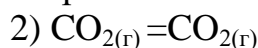
17. Вычисляйте тепловой эффект реакции выделяемой при взрыве гремучего газа(кЖ) ? A) 60,5 B) 71,5 C) 57,5 D) 242 E) 286

18. Найдите необходимый тепловой эффект процесса испарения 100 г воды?



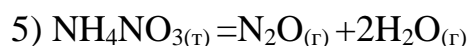
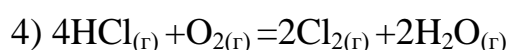
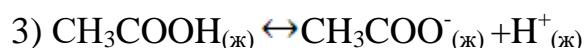
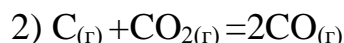
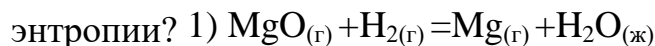
A) 286 B) 242 C) 572 D) 800 E) 950

19. Найдите ответы показывающие положительные изменения



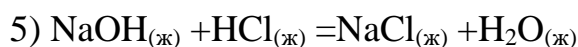
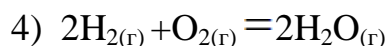
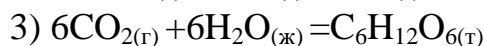
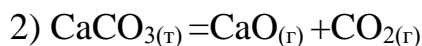
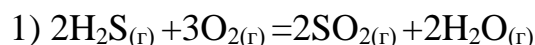
A) 1,3,5 B) 2,4 C) 1,2,5 D) 3,4,5 E) 3,4

20. Найдите ответы показывающие отрицательные изменения



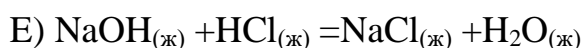
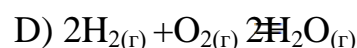
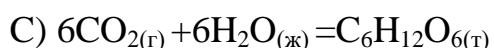
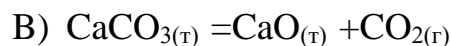
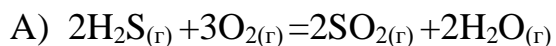
A) 1,2,3 B) 1,4 C) 2,3,5 D) 4,5 E) 2,3,4

21. Какие реакции относятся к экзотермическим реакциям?



A) 1,2 B) 3,4 C) 1,3,5 D) 2,4 E) 1,4,5

22. В каких реакциях наблюдаются положительные изменения энтропии?



23. Что такое теплота нейтрализации?

A) количество поглощенной теплоты при образовании 1 моля воды в реакции кислоты и основания;

B) количество выделенной теплоты при образовании 1 моля воды в реакции кислоты и основания;

C) поглощенная теплота в реакциях гидролиза солей;

D) выделенная теплота в реакциях гидролиза солей.

24. Укажите математическое выражение формулы Больцмана?

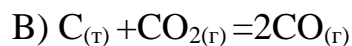
A) $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$

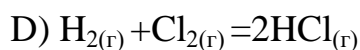
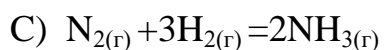
B) $S = R \cdot \ln W$

C) $S = k \cdot \ln W$

D) $S = \Delta H - T$

25. В каком ответе показана реакция в которой не наблюдается изменение энтропии?





- 26.** Чему равно тепловой эффект реакции при постоянном давлении?
- A) равен изменению внутренней энергии;
 B) равен изменению энтальпии системы;
 C) равен изменению энтропии системы;
 D) равен изменению свободной энергии Гиббса.
- 27.** Как изменяется внутренняя энергия (1) и энтальпия (2) в экзотермических реакциях? а) повышается б) уменьшается с) не изменяется
- A) 1-a, 2-b B) 1-a, 2-c C) 1-b, 2-b D) 1-b, 2-a
- 28.** Спарывая предлагайте правильный ответ?
- 1) $\Delta G < 0$ 2) $\Delta G > 0$ 3) $\Delta G = 0$
- a) реакция идет в прямом направлении;
 b) реакция не идет в прямом направлении;
 c) реакция находится в состоянии химического равновесия.
- A) 1-a, 2-b, 3-c B) 1-a, 2-c, 3-b C) 1-b, 2-b, 3-a D) 1-b, 2-a, 3-c
- 29.** Если известно о выделении 58,02 кДж теплоты при горении 1 л (н.у.) ацетилена, то рассчитайте стандартную теплоту образования ацетилена?
- A) 156,7 B) 226,8 C) 189,6 D) 204,7
- 30.** Как изменяется энтропия при повышении объема (1), при уменьшении объема (2) и при участии в реакции твердые вещества (3)?
- a) повышается б) уменьшается с) не изменяется d) мало изменяется
- A) 1-a, 2-b, 3-c B) 1-a, 2-c, 3-b C) 1-a, 2-b, 3-d D) 1-b, 2-a, 3-c
- 31.** Чему равно тепловой эффект реакции при постоянном давлении?
- A) на изменение внутренней энергии системы;
 B) на изменение энтальпии системы;
 C) на изменение энтропии системы;
 D) на изменение энергии Гиббса системы.
- 32.** Покажите значения теплового эффекта реакции нейтрализации (кДж/моль).
- A) 241 B) 286 C) 572 D) 57,2
- 33.** Может ли быть температура жидкой воды -5°C ?
- A) нет, потому что при 0°C вода замерзает
 B) может, при очень высоком давлении
 C) может, при очень низком давлении
 D) может, если повышается внутренняя энергия

2.2. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

2.2.1. Скорость химических реакций

Раздел химии изучающий скорости реакций называется химической кинетикой. Каждая реакция при постоянной температуре имеет постоянную скорость.

Скоростью химической реакции называется изменение концентрации реагирующих или полученных веществ за единицу времени.

Если концентрация одним из реагирующих веществ изменяется от C_1 до C_2 , во времени от t_1 до t_2 то, средняя скорость реакции равна:

$$V = \frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}.$$

Если концентрация реагирующих веществ измеряется в моль/л и время в сек, то единица измерения скорости реакции моль/л*сек.

2.2.2. Факторы влияющие на скорость реакции

На скорость химической реакции влияют природа реагирующих веществ, концентрация (или давление), температура и катализатор. Влияние внешних факторов на скорость химической реакции зависят от природы системы. Система представляет собой отдельное тело или группа тел, которые мысленно отделенных от окружающей среды. Фаза системы — это часть гетерогенной системы, отделенный поверхностью раздела и имеющая одинаковых физических свойств.

Системы делятся на гомогенные и гетерогенные. Если система состоит из одинаковой фазы считается гомогенной. Если реакции идут в гомогенных системах, то их называют гомогенными реакциями. Гетерогенная система состоит из нескольких фаз. Если реакции идут в гетерогенных системах, то их называют гетерогенными.

Скорость в гомогенных реакциях определяется законом действующих масс (1864 г., или закон Гульдберга и Вааге). **Скорость химической реакции прямо пропорционально концентрации реагирующих веществ.**

Если вещество А реагирует с веществом В и образует С тогда скорость химической реакции



Математическое выражение закона действующих масс:

$$v = K \cdot C_A \cdot C_B \quad (2)$$

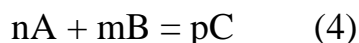
Здесь, v - скорость реакции, K – коэффициент пропорциональности (при постоянной температуре K величина постоянная).

C_A, C_B - молярные концентрации вещества А и В. При концентрации А и В равным единице ($C_A=C_B=1$ моль/л), то К фактически равен скорости реакции:

$$v = K \quad (3)$$

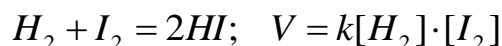
Итак, константа скорости реакции (К) фактически равен скорости реакции при концентрации реагирующих веществ равным единице.

Если за единицу времени реагируют несколько молекул разных веществ, то скорость реакции можно выражать:

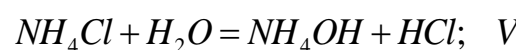


$$v = K \cdot C_A^n \cdot C_B^m \quad (5)$$

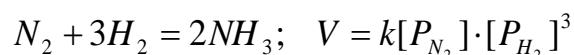
Скорость реакции образования йодоводорода описывается следующим уравнением:



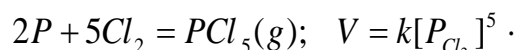
Если реакция идет в растворе:



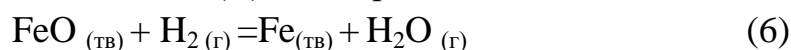
При осуществлении взаимодействия между газами, то в уравнении скорости реакции учитываются давления газов:



При участии в реакции твердых веществ, то их концентрации в процессе практически не меняется поэтому уравнение реакции выглядит таким образом:



Восстановление оксида железа (II) с водородом может быть описано:



При этом скорость реакции зависит только от концентрации водорода:

$$v = K \cdot C_{H_2} \quad (7)$$

Скорость в гетерогенных реакциях зависит от площади поверхности раздела и чем больше поверхность раздела, тем выше скорость реакций. Значит, при измельчении твердые вещества быстрее вступают в химическую реакцию.

Скорость химических реакций в гетерогенных процессах описывается:

$$\frac{dC}{dt} = K \cdot S(C_0 - C)$$

$dC|dt$ – скорость изменения состава в объеме рассматриваемой фазы; К-называется коэффициентом, S-поверхность соприкосновения фаз, C_0 концентрация вещества в диффузионном слое, C концентрация во всем объеме фазы.

Обычно повышение температуры способствуют ускорению реакции. Влияние температуры на скорость реакции выражается правилом Вант-Гоффа: **С повышением температуры на 10°C скорость химической реакции возрастает 2-4- раза.**

На основе правила Вант-Гоффа можно найти соотношение скоростей реакции:

$$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

V_2 , V_1 - скорости реакции при температурах t_2 и t_1 γ - температурный коэффициент скорости реакции, который показывает изменение скорости реакции при повышении температуры на 10°C.

Для осуществления химической реакции молекулы реагирующих веществ должны столкнуться. А при столкновении молекул только активные молекулы, имеющие определенную энергию, приводят к химической реакции. Зависимость скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

A -общее число столкновений между молекулами за определенное время; K -константа скорости реакции; E_a энергия активации, кДж/моль; e -основание натурального логарифма (2,31...).

При логарифмировании этого уравнения получим:

$$\ln K = C - \frac{B}{T}$$

B и C - константы, определяемые по природы реагирующих веществ, не зависят от температуры. Графическое решение этого уравнения дает нисходящую прямую линию:

$$\ln K = C - \frac{E_a}{RT}$$

Построив график зависимости $\ln k$ от $1/T$ можно найти значение энергии активации реакции по рис. 2.2.1.

Если известно значения константы скорости реакции для двух разных температур можно рассчитать значения энергии активации по уравнению:

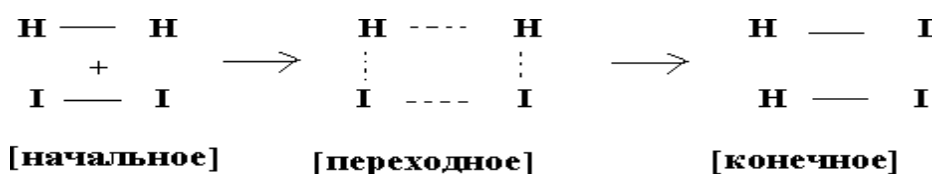
$$E_a = \frac{\ln \frac{K_2}{K_1} \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1}{(T_2 - T_1)}$$



Рис. 2.2.1. Метод графического определения энергии активации.

Лечение больных методом гипертермии. Как современное влияние температуры на человеческий организм применяется при лечении болезни рака. Этот метод называется гипертермией. Лечение заключается в следующем: под наркозом в течение 5 ч температура больного повышают до критической температуры (до 42 °С). При этом наблюдается «заваривание» клеток и не допускается переход в состоянии метастазы больных клеток. При этом некоторые больные клетки погибают и выводятся из организма.

При реакции образования молекулы йодоводорода можно охарактеризовать тремя последовательными состояниями:



Для того чтобы вступить в реакцию, сперва молекулы должны между собой сталкиваться. Но не все столкновения приводят к химической реакции. Чтобы произошло химическая реакция сталкивающие молекулы или атомы должны обладать некоторым количеством энергии. Минимальное количество энергии приводящая к образованию химической реакции называется **энергией активации (E_a)**. Если (E_a) меньше 40 кДж/моль, то скорость реакции будет слишком большая, к таким реакциям можно отнести протекающие реакции в растворе между ионами (нейтрализация и др.). На практике такие реакции быстро заканчиваются. Если (E_a) больше 120 кДж/моль, то скорость реакции будет слишком медленная. Например: получение аммиака при взаимодействии водорода и азота: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$

При обычных условиях реакция идет так медленно, что заметить протекания реакции очень сложно.

Если энергия активация средняя, то скорость таких реакций измерить очень легко. Обычно энергия активации и молекулярных реакций колеблется между $40 > E_a > 120$. К таким реакциям можно привести в пример реакцию между тиосульфатом натрия и серной кислотой:



2.2.3. Порядок и молекулярность реакции

Молекулярность реакции – это минимальное число молекул, участвующих в элементарном химическом процессе. По молекулярности реакции делятся на моно, би, и тримолекулярные. В практике тримолекулярные реакции встречаются крайне редко, потому что вероятность столкновения одновременно трех молекул в одной точке слишком мала.

Порядок реакции показывает степень концентрации согласно уравнению закона действующих масс.

Реакции первого порядка описывается уравнением ($V=kC$), реакции второго порядка ($V=kC^2$), реакции третьего порядка ($V=kC^3$), встречаются реакции нулевого и дробного порядка.

Из кинетического уравнения первого порядка:

$$V = -\frac{dC}{dt} = K_1 \cdot C$$

Переводим переменную в одну сторону:

$$\int \frac{dC}{C} = K_1 \cdot dt \quad -\ln C = K_1 \cdot t + const.$$

если учесть константу интегрирования $t = 0, C = C_0, const = -\ln C_0$. Тогда для скорости реакции первого порядка константа выражается:

$$-\ln C = K_1 \cdot t - \ln C_0 \quad \text{Для константы} \quad K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad \text{Единица измерения } K \text{ } \text{с}^{-1} \text{ или } \text{min}^{-1}.$$

K_1 -константа скорости реакции первого порядка. C_0 концентрация исходного вещества, C - концентрация вещества при времени t .

Для скорости второго порядка $V = -\frac{dC}{dt} = K_2 \cdot C_1 C_2$ Если концентрации равны:
 $V = -\frac{dC}{dt} = K_2 \cdot C^2$ или $-\frac{dC}{C^2} = K_2 \cdot dt$ При интегрировании уравнения: $\frac{1}{C} = K_2 \cdot t + const.$

$t = 0, C = C_0 \quad const = \frac{1}{C_0}$ и уравнения принимает вид:

$$\frac{1}{C} = K_2 t + \frac{1}{C_0} \quad K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}$$

K_2 константа уравнения второго порядка. Единица измерения $1/\text{моль} \cdot \text{сек}$.

Для реакций третьего порядка : $V = -\frac{dC}{dt} = K_3 \cdot C_1 C_2 C_3$.

Если концентрации равны : $V = -\frac{dC}{dt} = K_3 \cdot C^3$. $-\frac{dC}{C^3} = K_3 \cdot dt$ при интегрирование уравнения:

$$\frac{1}{2C^3} = K_3 \cdot t + const \quad .$$

Если учитывать константу интегрирования: $t = 0, C = C_0 \quad const = \frac{1}{2C_0^3}$ $\frac{1}{2C^3} = K_3 \cdot t + \frac{1}{2C_0^3}$.

Кинетическое уравнение третьего порядка: $K_3 = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0^2 - C^2}{2C_0 \cdot C}$.

Зависимость концентрации и времени реакции для реакций первого (а) второго (б) и нулевого(с) порядка показаны на рис.2.2.2.

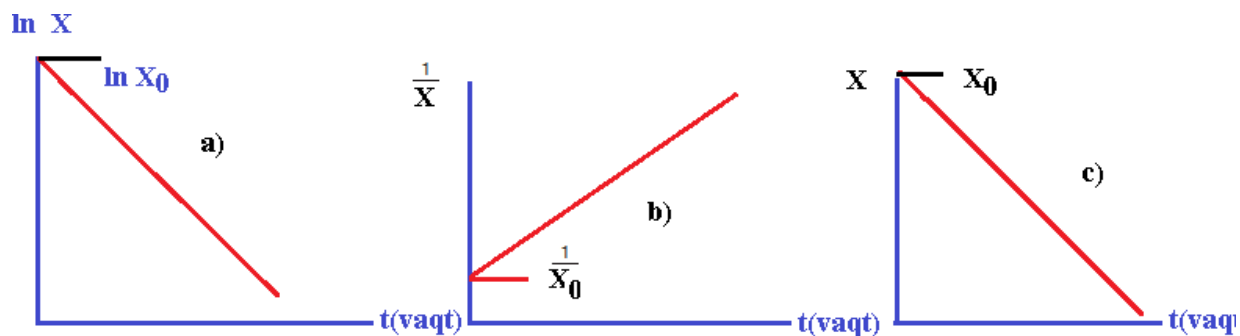


Рис.2.2.2. Зависимость концентрации от времени реакции для реакций первого (а), второго (б) и нулевого порядка.

Реакции дробного порядка наблюдается в гетерогенных реакциях и при этом концентрация введенного вещества будет больше, чем полученного продукта. Для реакций нулевого порядка скорость реакции не зависит от концентрации ($V=K$).

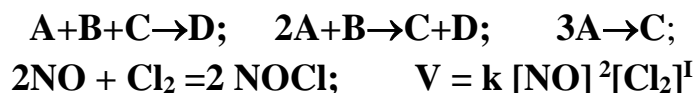
Обычно мономолекулярные реакции относятся к реакциям первого порядка:



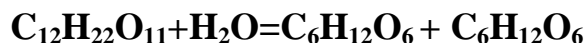
К мономолекулярным реакциям относятся: разложение веществ, радиоактивный распад, реакция изомеризации:



Тримолекулярные реакции встречаются редко и им следует отнести реакций третьего порядка:



Если в реакции один из реагирующих веществ взять в избытке (гидролиз сахарозы), то во время реакции изменяется концентрация только одного вещества и поэтому молекулярность и порядок реакции не совпадает.



Поэтому гидролиз сахарозы по механизму бимолекулярна, но по порядку равно единице. При этом скорость реакции зависит только от концентрации сахарозы и концентрация воды на процесс не влияет. Если реакция идет по стадиям, также молекулярность и порядок реакции не совпадает. В реакциях по стадиям скорость реакции определяется самым медленно идущим реакциям.

Определение порядка реакции. Этот способ предложен Вант-Гоффом. Для этого уравнение скорости реакции по уравнению $V = kC^n$ логарифмируют:

$$\lg V = \lg k + n \lg C; \quad y = \lg V; \quad A = \lg k; \quad B = n; \quad x = \lg C; \quad y = A + Bx$$

Это уравнение прямой линии. Для решения этого уравнения при разных концентрациях определяют $\lg V$ и $\lg C$, а также строят график. Отрезок отсекаемое на оси ординат равен $\lg K$. Тангенс острого угла графика зависимости $\lg V$ от $\lg C$ показывает значение порядка реакции.

Графический способ. Строят график зависимости $\ln X$, $1/X$ или $1/X^2$ от времени. По соответствию экспериментов и графических данных определяют порядок реакции.

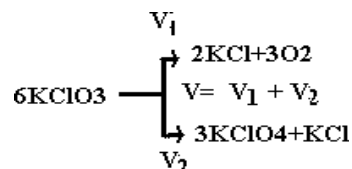
2.2.4. Сложные реакции

Реакции делятся на простые и сложные. Если реакция идет только в одной стадии, то такая реакция относится к простому. К простым реакциям относят реакция разложения, изомеризации.

В простых реакциях уравнение реакции совпадает той реакцией, которая в самом деле происходит.

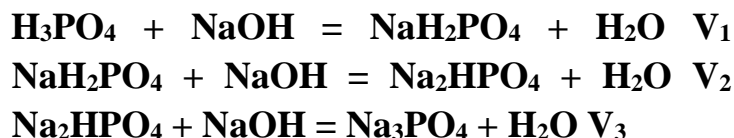
Большинство реакций относятся к сложным, они идут в нескольких стадиях. Сложные реакции бывают: параллельные, последовательные, сопряженные, цепные.

Параллельные реакции. Если реакция в одно время идет в нескольких направлениях, то такие реакции получили название параллельными.



Скорость параллельных реакций определяется суммой отдельных реакций.

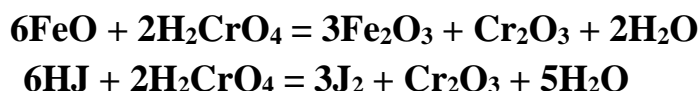
Последовательные реакции идут в нескольких стадиях, следующих друг с другом:



Скорость последовательных реакций определяется скоростью медленно идущей реакцией (V_3).

Сопряженные реакции состоят из двух реакций, один из которых обеспечивает протекание другой: $A+B=D$; $A+C=E$

Вещество В называется индуктором. Вещество С из другой реакции является акцептором. Вещество А необходимое в обеих реакциях называется актором. Например: HJ не может окисляться с H_2CrO_4 . Однако при добавлении некоторого количества FeO происходит легкое окисление HJ.



H_2CrO_4 - актор, FeO- индуктор, HJ- акцептор. Во многих сопряженных реакциях индуктор участвует в реакции как катализатор. Кинетика сопряженных реакций сложна и изучается в курсах физической химии.

Обратимые реакции. Обратимыми называются реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях. Скорость реакции в этих случаях определяется разностью прямой и обратной реакций:



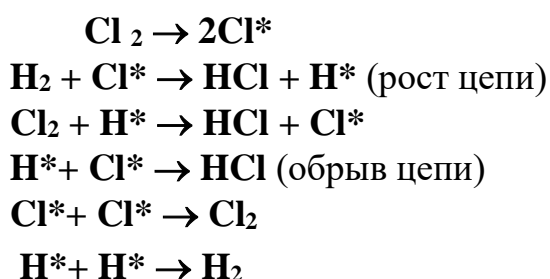
В ходе реакций концентрация вещества А уменьшается, вещество В возрастает. Процесс продолжается до достижения химического равновесия. При достижении химического равновесия соблюдается равенство:

$$V_A = V_B$$

Цепные реакции. Такие реакции идут с участием радикалов, ионов и атомов. В цепных реакциях одновременно могут участвовать последовательные, параллельные и сопряженные реакции. К таким реакциям относятся реакция горения, окисления, радиоактивный распад химических элементов, полимеризация, поликонденсация, фотохимические и др. реакции.

Для цепных реакций отмечены три этапа: это зарождение цепи, развитие или рост цепи, обрыв цепи. В цепных реакциях участвуют радикалы, которые отличаются высокой активностью. Радикалы, взаимодействуя с атомами и молекулами переводят их в активное состояние.

Получение хлороводорода из водорода и хлора самый типичный пример цепной реакции. При воздействии света происходит образование активных центров:



Для образования активных центров на молекулы взаимодействуют световым излучением, вводят инициаторов (легко разлагаемых соединений с образованием радикалов) или подвергают облучению и др. Изучение кинетики цепных реакций основано на измерение и определение концентрации свободных радикалов во время реакции. В этих исследованиях используют спектроскопические, колориметрические и методы электронно- парамагнитного резонанса.

Фотохимические реакции. Фотохимические реакции протекает при воздействии электромагнитных колебаний видимого или ультрафиолетового спектра излучений. При воздействии световых квантов во время фотохимической реакции происходят изменения в составе атомов или молекул. Во всех фотохимических реакциях наблюдается два процесса. С начала первичные процессы, т.е. процессы, идущие при поглощении светового кванта веществом. Для осуществления второго процесса световое облучение не обязательно. Поэтому этот процесс еще получил название как темновые реакции.

Люминесцентный анализ лекарственных веществ именно основано на применение фотохимических реакций. При этом составляется график линейной зависимости окраски определяемого вещества от концентрации раствора. Фотосинтез также является примером к фотохимическим реакциям. Скорость фотохимических реакций является более сложным и более детально изучается в курсах физической химии.

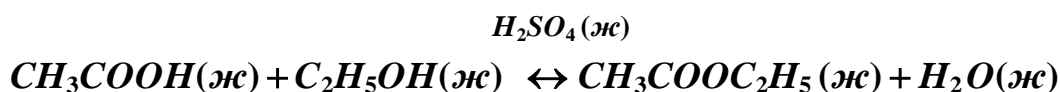
2.2.5. Катализ. Каталитические реакции

На скорость химических реакций влияет не только концентрация реагирующих веществ, но и температура и катализатор.

Катализатором называется вещества, которые повышают скорость химических реакций, но не входят в состав продуктов реакции.

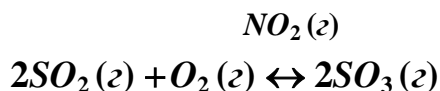
Явление повышение скорости реакции в присутствии катализатора называется катализом. Катализ делиться на три вида: гомогенный, гетерогенный и ферментативный.

В гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе (газ или жидкость). Например, в реакции этерификации реагирующие вещества и катализатор (конц. серная кислота) имеют одну и ту же фазу (жидкость):

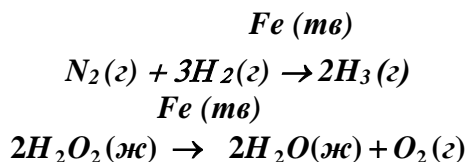


В производстве азотной кислоты, серной кислоты, получение аммиака, окисление аммиака и др. В промышленных процессах используют катализаторов. Пример к гомогенному катализу — это реакции, которые протекают в присутствии кислот, оснований, солей (особенно соли d-элементов – Cr, Mn, Fe, Co, Ni). Разложение перекиси водорода в присутствии солей $Cr_2O_7^{2-}$, WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} с образованием воды и кислорода (тоже пример к гомогенному катализу). Реакции гидролиза, окислительно-восстановительные реакции, гидрогенизация идут с участием катализаторов.

Окисление сернистого ангидрида до серного в присутствии оксида азота (IV) пример к гомогенному катализу:



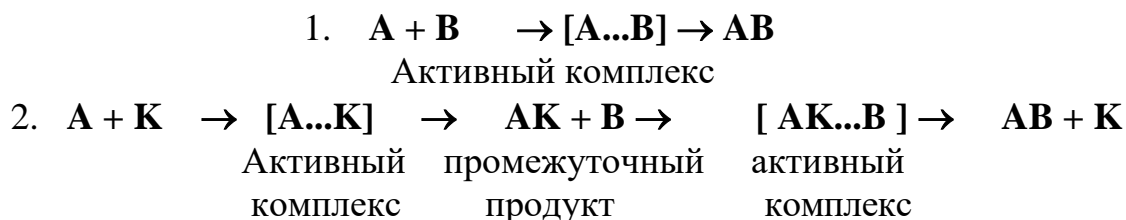
В гетерогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах. Например:



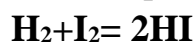
Получение каучука, реакции полимеризации, гидрирование олефинов не идут без применения катализатора. При получении многих лекарственных веществ используют катализаторы. Обычно в качестве катализатора применяют соединения Mn (IV), металлический Ni, Co, Fe и соединения AlCl₃, ZnCl₂, TiO₂ и др.

Ферменты являются биологическими катализаторами. Ферменты особенно чувствительны на изменение температуры, давления, и pH среды. В человеческом организме осуществляются более 10000 биохимические реакции. Гидролиз сахарозы в организме ускоряется миллиона раз в присутствии ферментов. В настоящее время в виде кристаллов выделены такие ферменты как пепсин, трипсин, рибонуклеаза, уреазы. Ферменты ускоряют определенную специфическую реакцию.

Сущность ускорения реакции в присутствии катализатора заключается в уменьшении энергии активации реакции. Например, скорость между веществами А и В малая, поскольку энергия активации высокая. При использовании катализатора энергия активации реакции уменьшается и скорость реакции существенно возрастает. Этот процесс можно описать таким образом:



Влияние катализатора на химический процесс можно наглядно рассмотреть в случае взаимодействия водорода и иода:



Если реакция проводится без катализатора энергия активации данной реакции составляет E_a=168 кДж/моль, если в этой реакции в качестве катализатора использовать золота (Au) энергия активации реакции равна E_a=105 кДж/моль, если применять в качестве катализатора платину (Pt) энергия активации реакции равна E_a=59 кДж/моль. Два случая применения катализатора отличается уменьшением значения энергии активации, что показывает о увеличении числа активных молекул и повышением скорости реакции. Следует отметить, что катализатор не влияет на тепловую эффект химической реакции. Катализатор одинаково ускоряет прямую и обратную реакцию, однако ускоряет достижения химического равновесия.

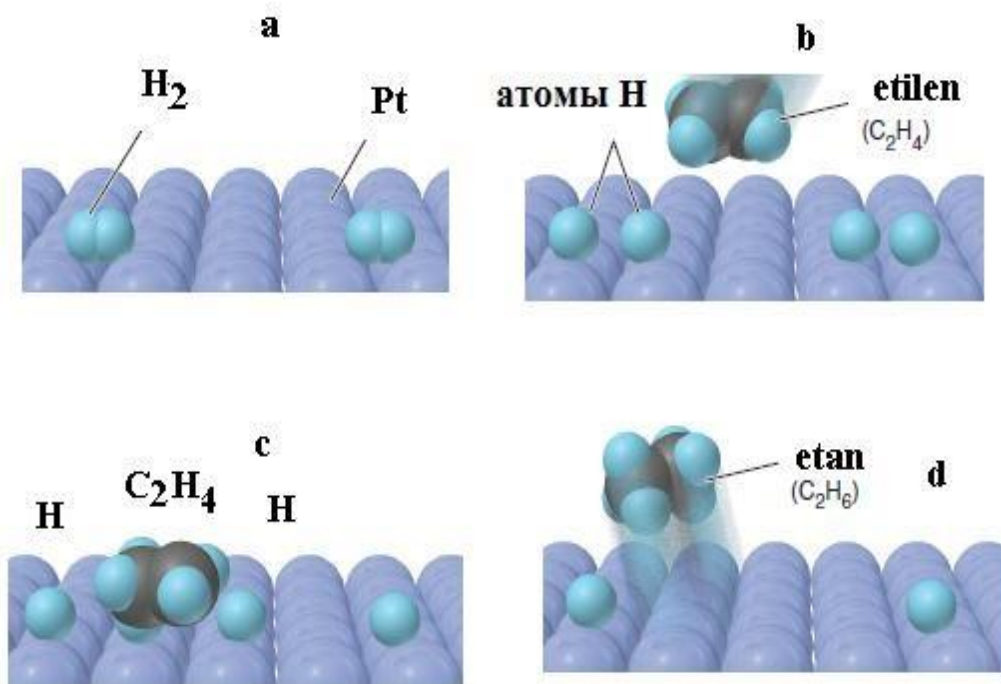


Рис.2.2.3. Образование промежуточного продукта на поверхности металла (Pt) в реакции этилена и водорода (a,b) и в последствии образовании продуктов реакции (c,d).

В качестве примера рассмотрим синтез этана из этилена. Катализатор ослабевает связь атомов(a), которые образовали молекулу и атомы водорода постепенно приближаются к этилену(b). После того как этилен присоединяет водорода(c), то удаляется от катализатора (d).

Султанов Абдулла Султанович (1913-1983). Он является крупным ученым, который работал в области катализа органических соединений. По руководством Султанова А.С. созданы новые катализаторы на основе алюминия, цинка и молибдена и внедрены в производство. Особенно известны катализаторы для восстановления фурфурола, реакции удаления серы из углеводородов, вулканизация каучука и др. Ученый создал крупную узбекскую школу по катализу органических соединений. Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт (г.Ташкент) назван в честь Султанова А.С.

**ПЕД. ТЕХНОЛОГИИ ПО ТЕМЕ:
МЕТОД «ДОМИНО».**

Студентам раздается раздаточный материал, в котором карточка поделена на две половинки и в одном написан вопрос, на другой половине ответ на другой вопрос. Первым задает вопрос преподаватель, студент у которого на карточке написан правильный ответ поднимает свою карточку. Если ответ правильный, он читает, вопрос, который написан на другой половине карточки и т.д., до окончания карточек.

Скорость реакции это-	Часть изучающая скорость реакции.
Средняя скорость реакции равна	изменение концентрации реагирующих или полученных веществ за единицу времени.
Факторы влияющие на скорость реакции	$V = \frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$
Что называется системой?	Природа веществ, концентрация, температура, катализатор и давления (для газов).
Какие бывают системы?	Отдельное тело или группа тел отделенное воображением от внешней среды.
Гомогенная система	Гомогенная и гетерогенная.
Гетерогенная система	Состоит из одинаковых фаз.
Закон Гульдберга и Вааге	Состоит из разных фаз.
Когда был открыт закон Гульдберга и Вааге?	Скорость химической реакции прямо пропорционально концентрации реагирующих веществ.: $v = K \cdot C_A \cdot C_B$
Физический смысл коэффициента прпорциональности?	В 1864 году
Правило Вант-Гоффа	Скорость реакции когда концентрации реагирующих веществ равной 1 ($C_A=C_B=1$ моль/л): $v = K$
Формула Вант-Гоффа	С повышением температуры на 10 °С скорость химической реакции возрастает 2-4- раза.
Уравнение Аррениуса:	$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}$
Энергия активации (E_a)- это...	$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$
Если (E_a) меньше 40 кДж/моль	Необходимое минимальное количество энергии для протекания химической реакции.
Если (E_a) больше 40 кДж/моль	Скорость химической реакции очень высокая.
$40 > E_a > 120$	Скорость химической реакции очень низкая.
молекулярность реакцияи это ...	Скорость химической реакции средняя
Порядок реакции это...	Минимальное число молекул участвующих в химическом процессе.
Катализатор это ...	Величина показывающая зависимость скорости реакции от степени концентрации.

Реакции протекающие в присутствии катализатора это...	Вещества, ускоряющие скорость реакции, но сам при этом не расходующиеся.
Какие бывают катализаторы?	- Каталитические реакции.
Гомогенный катализ	Гомогенный, гетерогенный и ферментативный катализ
Гетерогенный катализ	Катализатор и взаимодействующие вещества составляют одинаковую фазу.
Что изучает химическая кинетика?	Катализатор и взаимодействующие вещества составляют разную фазу.

Лабораторная работа №6. Определение скорости реакции взаимодействия тиосульфата натрия и серной кислоты

Опыты

Необходимые реактивы и оборудования: Секундомеры. Термостат (химический стакан с емкостью 250-400 мл), Термометр, позволяющий измерять температуру до 100°C. Штатив (для пробирок). Пробирки 5 и 10 мл, пипетки разной емкости. Миллиметровая бумага.

Оксид марганца (IV). Оксид железа (III). Хлорид кальция в виде кристалла.

Растворы. Тиосульфат натрия 1 н, 2 н раствор серной кислоты; 0,01 н раствор роданида калия, хлорид железа (III). Концентрированный роданид натрия, концентрированный хлорид железа (III), 10 % ный раствор пероксида водорода.

Опыт 1. Влияние концентрации тиосульфата натрия на скорость реакции

а) в пробирку налить 5-6 капель 2 н раствора тиосульфата натрия, к которому долить 4-5 капель 2 н раствора серной кислоты. Взаимодействие тиосульфата натрия с серной кислотой сопровождается выделением серы и наблюдается помутнение раствора. Уравнение реакции взаимодействия:



Необходимо засекают время от начала реакции до образования осадка;

б) возьмите три сухие пробирки, в первую налить 2,5 мл 1 н тиосульфата натрия, на вторую 5 мл и в третью 7,5 мл. Для уравнивания объема растворов в первую пробирку добавляйте 5 мл дистиллированной воды и на вторую 2,5 мл. (Пробирки следует пронумеровать).

На три отдельные пробирки налейте по 5 мл 2 н раствора разбавленной серной кислоты. После этого первую пробирку с тиосульфатом натрия добавьте 5 мл серной кислоты и определяйте время помутнения и полученные данные введите в таблицу.

Точно также повторите опыты со вторыми и третьими пробирками.

№ пробирок	Объем, Na ₂ S ₂ O ₃ мл	Объем, мл H ₂ O	Объем, мл H ₂ SO ₄	Время определения, сек.	Скорость реакции V=100/t
1	2,5	5,0	5		
2	5,0	2,5	5		
3	7,5	0	5		

Составляйте график вставляя на оси ординат скорость реакции и на оси абсцисс концентрацию тиосульфата натрия. На основе полученных данных сделайте вывод о влиянии концентрации раствора на скорость реакции.

Опыт 2. Влияние температуры на скорость реакции

Номеруйте три пробирки и в каждую пробирку добавляйте по 5 мл 1 н раствора тиосульфата натрия. Точно также номеруйте три пробирку и налейте пробиркам по 5 мл разбавленного 2 н серной кислоты. Пробирки спаривайте, взяв одну пробирку с тиосульфатом натрия и одну раствора серной кислоты, номеруя 1 и 1'', 2 и 2'' и т.д.

Берите стакан с емкостью 250-400 мл и налейте водопроводной воды и определите температуры воды с помощью термометра. Первую пару пробирок (1 и 1'') вставьте в стакан. Дождаясь достижения температуры воды (подождав 7-10 минут) вылейте серную кислоту на тиосульфат натрия помутнения раствора.

Вторую пару пробирок ставьте в стакан с водой и измерите температуры воды. Температуры воды на стакане повышайте на 10 °С. Достигая нужную температуры вторую пару пробирок взаимодействуйте друг с другом и определите время помутнения раствора.

Температуру третьего стакана повышайте на 20°С и повторите опыт. Полученные данные введите в таблицу.

Температура раствора	№ пробирок	Объем, мл H ₂ O	Объем, мл H ₂ SO ₄	Время определения, сек.	Скорость реакции V=100/t
1	1,1'	5,0	5,0		
2	2,2'	5,0	5,0		
3	3,3'	5,0	5,0		

Используя данные таблицы строите график зависимости скорости реакции от температуры. На основе опытных данные установите, как влияет повышение температуры на 10 °С на скорость реакции (температурный коэффициент реакции).

Опыт 3. Влияние катализатора на скорость реакции

Возьмите три пробирки и в первую налейте 1-2 мл 10% раствора перекиси водорода и наблюдайте медленным разложением перекиси водорода. На вторую пробирку то же добавьте 1-2 мл 10% перекиси водорода и немного (4-5 штука) крупинки оксида марганца и смешивайте смеси. Определяем время начала разложения перекиси водорода. В какой пробирке реакция идет быстрее. Напишите уравнение реакции.

Опыт 4. Определение энергии активации химической реакции

Повторяйте опыт 3 при температурах 25, 35, 45 и 55 °С. Полученные данные в разных температурах ставьте в таблицу 4.3. Обработывая полученные данные и учитывая объем реакционной смеси рассчитайте концентрацию реагирующих веществ.

Таблица 4.3. Опытные данные по определению энергии активации химических реакций.

№	Температура раствора, °С	Концентрация H ₂ SO ₄ , моль/л	Концентрация Na ₂ S ₂ O ₃ Моль/л	V, моль/л·с	K моль/л·с
1.	25	1,0	2,0	0,038	0,015
2.	35			0,055	0,02
3.	45			0,10	0,04
4.	55			0,20	0,08

Для 2 н раствора H₂SO₄ в количестве 5 мл рассчитает концентрацию в моль/л.

Согласно формуле $C = \frac{m}{M \cdot V}$ $m = 2.49 \cdot 0,005 = 0,49$ г;

$C = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,49}{98 \cdot 0,005} = 1$ моль | л ; Раствор тиосульфата натрия в водили в раствор

кислоты и поэтому ее концентрация равна; $m = 1.79 \cdot 0,05 = 3,95$;

$C = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{3,95}{158 \cdot 0,01} = 2,5$ моль | л

Скорость реакция равна $V = dC/dt = 2,5/65 = 0,038$ mol/l.sek.

Точно также рассчитают скорости для других растворов $V = dC/dt = 2,5/45 = 0,055$ моль/л.с;

$V = dC/dt = 2,5/25 = 0,10$ моль/л.с;

$V = dC/dt = 2,5/12 = 0,20$ моль/л.с;

$V = K \cdot A \cdot B = K \cdot 1 \cdot 2,5 = K \cdot 2,5$; $K = 0,038 / 2,5 = 0,015$ моль /л.с

$K = 0,055 / 2,5 = 0,02$ моль | л.с; $K = 0,10 / 2,5 = 0,04$ моль | л.с;

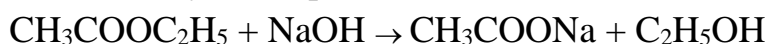
$V = K \cdot A \cdot B = K \cdot 1 \cdot 2,5 = K \cdot 2,5$; $K = 0,20 / 2,5 = 0,080$ моль | л.с

Теперь по графическому способу по зависимости $\ln K$ и от $1/T$ можно найти величину энергии активации. Для этого на ординату ставят $\ln K$ на абсциссу $1/T$ строят прямой линии и тангенс острого угла наклона фактически равен $-E_a/R$.

Вопросы и задание

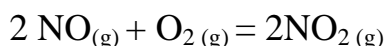
1. Что такое скорость химической реакции? От каких факторов зависит скорость реакции?

2. Для следующей реакции:



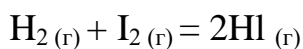
При 10°C константа скорости реакции равен 2,38. Найдите исходную скорость реакции если к 3 л 0,5 М спиртового раствора этилацетата добавлено 2 л 1 М NaOH? Изменением объема можно пренебречь. Ответ: 0,29 моль/л с

3. Для следующей реакции:



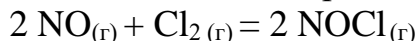
Константа скорости реакции равен $8,9 \cdot 10^{-2}$. Найти концентрацию кислорода, если концентрация оксида азота (II) равен 0,3 мол/л, скорость реакции равен $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/с. Ответ: 0,15 моль/л.

4. Имеется 10 г водорода и 254 г иода в сосуде с емкостью 10 л. Средняя скорость реакции равен 0,02 моль/л с. Какова концентрации иода и водорода через 4 сек после начала реакции? Уравнение реакции:



Ответ: $[\text{H}_2] = 0,42$ моль/л, $[\text{I}_2] = 0,02$ моль/л.

5. Как меняется скорость реакции при повышении давления 5 раза:

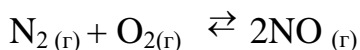


Ответ: 125 раза повышается.

6. Найдите температурный коэффициент химической реакции если при повышении температуры на 45 °C скорость реакции возрастает 350 раза.

Ответ: $\gamma = 3,7$.

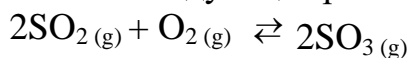
7. Для обратимой реакции в закрытом сосуде:



Константа равновесия равна 1. Найдите первоначальный объем соотношений азота и водорода, если в состоянии равновесия вступает 25 % азота в реакцию?

Ответ: соотношение объемов 12 : 7.

8. Если следующая реакция в состоянии равновесия:



Как меняется скорость прямой и обратной реакции если уменьшить объем системы 2 раза?

Ответ: соответственно увеличивается 8 и 4 раза.

9. Укажите физическую смысл константы химической реакции.

Тестовые задания

- Для реакции $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ правильно показано скорость прямой реакции?
А) $V = K[\text{O}_2]$
В) $V = K[\text{CO}_2]$
С) $V = K[\text{C}][\text{O}_2]$
D) $V = K[\text{O}]^2$
- Как меняется скорость реакции при изменении температуры от 130 до 100 °C (температурный коэффициент реакции равен 4)?
А) Увеличится в 64 раза
В) Увеличится в 16 раза
С) уменьшается в 64 раза
D) уменьшается в 16 раза

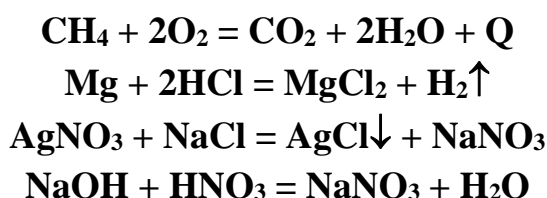
3. Скорость реакции взаимодействия кислорода из данных веществ зависит только от давления кислорода:
4. 1. водород; 2. оксид углерода (II); 3. азот; 4. углерод; 5. хлор; 6. железо.
 А) 1,2 В) 4,6 С) 3,4 D) 1,5
4. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если увеличить давление системы в два раза: $A_{(г)} + B_{(г)} + C_{(г)} = A_2B_3C_{4(г)}$
5. А) 32 В) 512 С) 128 D) 64
6. Какие факторы влияют на скорость реакции?
1. Природа веществ 3. Концентрация 2. Катализатор 4. Температура
- А) 1,2,4 В) 1,3,4 С) 1,2,3,4 D) 1,2
7. Температурный коэффициент реакции равен 3. На сколько градусов надо увеличить температуру, чтобы увеличить скорость реакции 27 раз?
- А) 30 В) 20 С) 10 D) 40
8. Определите температурный коэффициент реакции, если при снижении температуры реакции с 50°C до 30°C скорость реакции уменьшилось 16 раз.
- А) 3 В) 2 С) 4 D) 5
8. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если увеличить температуру на 20°C . Температурный коэффициент реакции равно 3.
- А) 3 В) 9 С) 27 D) 1
9. Если реакция при температуре 40°C заканчивается за 180 сек. (температурный коэффициент равен 3), то во сколько секунд заканчивается это реакция при температуре 60°C ?
- А) 10 В) 20 С) 30 D) 40
9. Как меняется скорость реакции если увеличить давление сосуда в 4 раза?
- $$2\text{Fe}_{(г)} + 3\text{Cl}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_{3(г)}$$
- А) увеличится в 64 раза В) уменьшается в 64 раза
 В) С) увеличится в 1024 раза D) уменьшается в 1024 раза
10. Определите температурный коэффициент реакции, если реакция при 60°C заканчивается за 0,5 минут, а при 20°C за 2430 секунд.
- А) 3 В) 2 С) 4 D) 5
11. Как меняется скорость реакции, если увеличит концентрацию вещества А в 4 раза, а концентрацию вещества В уменьшить в 4 раза?
- $$A_{(г)} + B_{(г)} = A_2B_{3(г)}$$
- А) увеличится в 1024 раза В) уменьшается в 1024 раза
 С) увеличится в 4 раза D) уменьшается в 4 раза
12. 10 литровый сосуд положили 8 л газ (А). Через 0,5 мин в сосуде осталось 2 моль газа (А). Определить средний скорость реакции (моль/л·сек).
- А) 0,2 В) 0,02 С) 12 D) 1

13. Определить температурный коэффициент реакции, если при 90⁰С реакция заканчивается за 8 сек, а при 60⁰С за 512 секунд.
 А) 3 В) 2 С) 4 D) 5
14. Во сколько раз увеличится скорость прямой реакции, если увеличить давление следующей системы в 2 раза $A_{(г)} + B_{(тв)} = A_4B_{3(г)}$?
 А) 8 В) 32 С) 64 D) 16
15. Показать уравнение С. Аррениуса показывающий влияние температуры на скорость химической реакции.
 А) $K=Ae^{-Ea/RT}$ В) $K=Ae^{-RT/Ea}$ С) $K=Ae^{-Ea/R}$ D) $K=Ae^{-R/Ea}$
16. Укажите правило Вант-Гоффа.
 А) при повышении температуры на каждые 10⁰С скорость химической реакции увеличивается на 2-3 раза
 С) при повышении температуры на каждые 10⁰С скорость химической реакции увеличивается на 2-4 раза
 D) при повышении температуры на каждые 20⁰С скорость химической реакции увеличивается на 2-3 раза
 E) при повышении температуры на каждые 10⁰С скорость химической реакции увеличивается на 2-4 раза
17. Как влияет катализатор на обратимые реакции?
 А) Только ускоряет прямую реакцию;
 В) Только ускоряет обратимую реакцию;
 С) Ускоряет достижения равновесия;
 D) Только замедляет прямую реакцию;

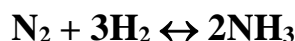
2.3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

2.3.1. Химическое равновесие

Обратимые и необратимые реакции. Все химические реакции можно делить на два: обратимые и необратимые. Если реакция идет только в одном направлении, то такие реакции называются необратимыми. К таким реакциям следует отнести: реакции, идущие с выделением большого количества энергии, с выделением газа, или осадка, а также с образованием мало диссоциируемых соединений:



Реакции идущие одновременно в двух противоположных направлениях называются обратимыми. Например:

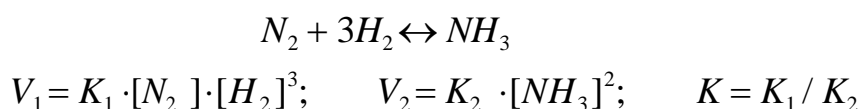


В начале прямая реакция идет с большой скоростью, а скорость обратной реакции малая. По истечении времени скорость обратной реакции увеличивается. Через некоторое время скорости прямой и обратной реакции уравниваются:

$$\begin{aligned}aA + bB &\leftrightarrow cC + dD \\ V_1 &= K_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b; \quad V_2 = K_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d; \quad V_1 = V_2 \\ K &= \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}.\end{aligned}$$

[A], [B], [C], [D] – равновесные концентрации реакции; a, b, c, d – стехиометрические константы скорости реакции; K – константа скорости химической реакции, который зависит от температуры.

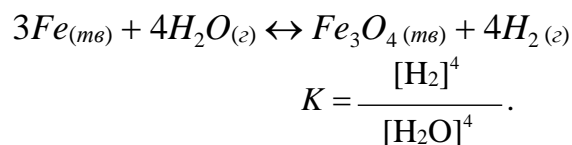
Состояние химического равновесия характеризуется равными значениями прямой и обратной реакций. Концентрации веществ в состоянии химического равновесия получили название равновесными концентрациями. Если химическое равновесие применять для получения аммиака, то уравнение выглядеть так:



Константа химического равновесия равен отношению произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных соединений при постоянной температуре.

Константа равновесия зависит от природы реагирующих веществ, температуры, но не зависят от концентрации (давления) и катализатора.

Концентрации твердых веществ, не входят в уравнение константы равновесия для гетерогенных реакций:



На основе величин константы химического равновесия (для газов) можно вычислить значение изобарно-изотермического потенциала:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

Для реакции: $H_2 + I_2 = 2HI$, если в реакции участвуют газы или жидкости уравнение химического равновесия равно:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} \quad K_c = K_p RT$$

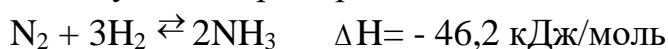
Для прямой реакции $V_1 = K_1[H_2][I_2]$; и для обратной реакции $V_2 = K_2[HI]^2$.

Для большого значения K приходится малые значения ΔG° . И так, чем больше концентрация продуктов реакции, тем меньше значений изобарно-изотермического потенциала. При этом для положительных значений ΔG° потребуются большие концентрации исходных веществ. Константа равновесия зависит от температуры. В эндотермическом процессе повышение температуры приводит к возрастанию значения константы равновесия. В экзотермическом процессе значения энергии активации уменьшается.

Если изменяется какой-то из вышеуказанных условий, то равновесия сдвигается и меняется концентрация участвующих веществ в реакции. Изменения концентрации продолжается до тех пор, пока не уравниваются скорости прямой и обратной реакций. Процесс изменения концентраций, вызванной нарушением равновесия называется **смещением равновесия**. Смещение равновесия определяется по **принципу Ле Шателье** (1884 г.):

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать воздействие извне, изменяя какое – либо из условий равновесия (температура, давление, концентрация, и т.д.) то в системе усиливаются процессы направленные в сторону противодействия изменениям.

Это рассмотрим в следующем примере:



Влияние концентрации: при увеличении концентраций азота или водорода равновесия смещается в правую сторону образования аммиака. Если увеличить концентрацию аммиака, то равновесия смещается в левую сторону, в сторону образования азота и водорода.

Влияние давления: так как в реакции исходные вещества и продукт состоят из газообразных веществ, изменение давления оказывает большое влияние на равновесие. Увеличение давления смещает равновесие в сторону уменьшения числа молекул газов (в право), то есть в сторону образования аммиака. Когда числа молекул уменьшается, то уменьшается давление.

При уменьшении давления равновесия смещается в сторону обратной реакции, в сторону увеличения числа молекул (в сторону азота и водорода).

Влияние температуры: так как прямая реакция экзотермический процесс, протекающая с выделением теплоты увеличение температуры смещает равновесие в сторону обратной реакции; реакция, протекающая с поглощением теплоты (в лево, в сторону азота и водорода). Уменьшение температуры смещает равновесие в сторону прямой реакции (в право, в сторону аммиака).

Катализатор, одинаково влияя на скорости прямой и обратной реакций, приводит к быстрому установлению равновесия в системе. Катализатор не влияет на систему, которая находится в химическом равновесии, а также на числовое значение константы равновесия.

Влияние температуры на скорость реакции при превращении оксида азота (IV) на его димер приводится на рис. 2.3.1. С повышением температуры окраска димера переходит в бурый цвет, что указывает на увеличении концентрации оксида азота (IV).



Рис. 2.3.1. Превращение димера оксида азота (IV) на оксид при повышении температуры.

2.3.2. Механизм химических реакций

В зависимости от природы реагирующих веществ и условий среды в химических реакциях участвуют атомы, молекулы, радикалы и ионы.

Свободные радикалы возникают в процессе распада молекул и содержат осколки молекул. Например, радикал $\cdot\text{OH}$ (часть из молекул H_2O), $\cdot\text{NH}_2$ (из молекулы NH_3), $\cdot\text{HS}$ (образуется из H_2S). Свободные радикалы образуются даже из атомов. Во всех случаях реакции с участием радикалов происходит по радикальному механизму. Реакционно способность свободных радикалов высокая, однако энергия активации таких реакций малая и находится в пределах от 0 до 40 кДж/моль.

При нагревании, освещении, ядерных радиациях, при механических воздействиях, электрических разрядах установлено образование свободных радикалов.

Реакции, идущие по ионному механизму, тоже идут быстро. Обычно энергия активации реакций по ионному механизму находятся в пределах от 0 до 80 кДж/моль. Реакция между молекулами идут по молекулярному механизму. В таких реакциях отмечаются высокие значения энергии активации. Например, образование йодоводорода протекает с значением энергии активации равным 150 кДж/моль.

Значение в фармации. Знание кинетики и механизма химических реакций необходимы в производственных процессах при получении наиболее важных лекарственных препаратов. Органические вещества в живых организмах и растениях должны окисляться высокой скоростью, однако на самом деле окисление идет медленно. Конечным продуктом окисления является вода и углекислый газ. Действие всех лекарственных веществ зависят от реакций, идущих в организме. Хранение лекарств приводит к их старению. Значение скорости реакций при старении лекарственных веществ пригодится при установлении сроков хранения и оценки их качества. Для понимания и управления процессами фармацевтической технологии надо хорошо знать закономерностей химической кинетики и механизмов химических реакций. На основе скорости химических реакций можно установить эффективность химических аппаратов и процессов, а также выход получаемых продуктов.

Для нормализации различных химических процессов в организме разработано много ферментных препаратов. При заболеваниях системы желудочно-кишечной тракте назначаются пепсин, панкреатин.

Протеолитические ферменты используются при лечении ран гнойных заболеваниях. При лечении различных заболеваний кровеносных сосудов (тромбозов) назначаются ферментные препараты, такие как плазмин, трипсин, химотрипсин. Действие таких ферментных препаратов основано на каталитическое действие на различные процессы в организме.

2.3.3. Условия проведения химических реакций

На реакционную способность химических веществ влияют температура, световые излучения, радиация, давление, механические силы и др.

Из этих факторов подробно рассмотрении влияние температуры. При воздействии светового излучения, инфракрасного и ультрафиолетового облучения установлено образование ионов, молекул и радикалов. При фотохимических реакциях получение хлороводорода, горение, окисление, цепные реакции имеют большое значение. На практике фотохимические реакции имеют большое значение в фотографии, фоточувствительных элементах, полимерах и для получения новых химических материалов.

В последние время для вызывания химических реакций применяются лазерное излучение. Излучения определенной длинной волны избирательно воздействуют на химические вещества и вызывают реакции определенного направления. При воздействии лазера на твердые вещества температура резко увеличивается, и образуется плазма с большой силой. Лазерное облучение позволяет изучать процессы, происходящие при высоких температурах. На основе лазерного облучения из графита получен алмаз. Из графита и водорода получены углеводороды. Такое облучение применяется для установления

структуры веществ, в хирургии.

Процессы воздействия облучения на химические вещества изучаются радиационной химией. Этот раздел химии широко применяется в атомной технике, при получении полимеров, и в химическом производстве.

Для вызывания химических взаимодействий в последнее время широко применяются механические воздействия. В процессе измельчения веществ при механических воздействиях химические связи разрушаются и образуются новые молекулы. Механохимический синтез применяется для получения полимеров в органическом синтезе.

Химические процессы возникают при воздействии сверхвысокого давления, в котором происходит превращение графита в алмаз, образование боразона.

В последнее время широко изучается влияние сильного взрывного давления на разные химические процессы. На основе такого давления синтезированы органические вещества и полимеры.

Ученые установили, что взрывная волна синтезирует воду из водорода и кислорода и, оно может быть использовано в топливных двигателях. С помощью взрывного давления каучук можно перевести в резину, из аминокислот можно получить белки. Силы взрывного давления применяются еще в металлургии.

Осуществление химических процессов различными физическими процессами и использование таких процессов для управляемого неорганического и органического синтеза имеет большое практическое значение, и в этом направлении ведутся интересные научные исследования.

ПЕД. ТЕХНОЛОГИИ ПО ТЕМЕ:

МЕТОД «Выбирай соперника»

Студентов делят на маленькие группы. У преподавателя на руках вопросник с 12–14 вопросами. Вопросы пронумерованы. Студент из 1-й группы выбирает себе соперника из 2-й группы и номер вопроса. Преподаватель читает вопрос. Студент из 2-й группы должен отвечать на вопрос, но если он не сможет ответить, то студент с 1-й группы, выбравший соперника сам должен отвечать. На дополнение имеют право только студенты выбравшего номер вопроса. После студент из 2-й группы выбирает соперника и вопроса, и т.д.

Вопросы:

1. Обратимые реакции.
2. Необратимые реакции.
3. Константа химического равновесия.
4. Принцип Ле Шателье.
5. Влияние концентрации на химическое равновесие.
6. Влияние давления на химическое равновесие.
7. Влияние температуры на химическое равновесие.

Лабораторная работа №7. Изучение влияния различных факторов на химическое равновесие.

Опыты

Необходимые реактивы и оборудования: Секундомеры. Термостат (химический стакан с емкостью 250-400 мл), 100°C ный термометр. Штатив (для пробирок). Пробирки 5 и 10 мл, пипетки разной емкости. Миллиметровая бумага.

Растворы. 0,01 н раствор роданида калия, хлорид железа (III). Концентрированный роданид натрия, концентрированный хлорид железа (III), 10 % ный раствор пероксида водорода.

Опыт 1. Изучение влияния концентрации на смещение химического равновесия

В чистую пробирку налейте 3-4 мл 0,001 н раствора роданида натрия и добавьте 3-4 мл 0,001 н раствора хлорида железа (III). Эта реакция характерна для ионов железа и поэтому образуется роданид железа (III) в виде красно-красного цвета. Для этой обратимой реакции напишите уравнение и выражение константы равновесия.

Полученный раствор ровно делите на четыре пробирки. Оставляя первую пробирку для сравнения, на вторую добавляйте 1-2 капли концентрированный раствор хлорида железа (III), в третью 1-2 капли концентрированного роданида натрия, на четвертую несколько кристаллов хлорида натрия. Наблюдайте за изменениями окрасок растворов в пробирках. Наблюдения объясните, основываясь на закон действующих масс.

Опыт 2. Изучение влияния температуры на смещение химического равновесия

Для опыта можно использовать сосуд соединяющихся шариков заполненные оксидом азота (IV). Оксид азота (IV) превращается в димер, и в результате обратимой реакции устанавливается равновесие $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$

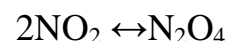
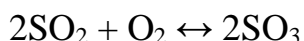
NO_2 газ бурого цвета, N_2O_4 бесцветный газ.



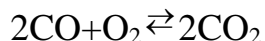
По изменению окрасок шариков можно судить о смещении равновесия. Для этого одну колбу опускаем в стакан с холодной водой, а другую в стакан с горячей водой и наблюдаем за изменениями окрасок шариков. Объяснять увиденное по принципу Ле Шателье. Образование NO_2 - эндотермический процесс, а образование N_2O_4 - экзотермический процесс.

Вопросы и задание

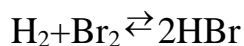
1. Чем характеризуется химическое равновесие?
2. Напишите математическое выражение константы равновесия для следующих реакций:



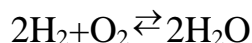
3. Сформулируйте принцип Ле-Шателье.
4. Для следующих реакций установите направление реакции:



$$\Delta H = -284,24 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H = -29,91 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H = -28,45 \text{ кДж/моль}$$

- а) при постоянном давлении, возрастает температура;
 - б) температура постоянная, но давление возрастает.
4. Для реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ при концентрации $[\text{N}_2] = 3$ моль/л, $[\text{H}_2] = 9$ моль/л, $[\text{NH}_3] = 4$ моль/л наступает химическое равновесие. Найдите исходные концентрации азота и водорода.

Тестовые задания

1. Как называются реакции, протекающие с образованием промежуточного продукта?
 - А) Последовательные реакции
 - В) Цепные реакции
 - С) Параллельные реакции
 - Д) Сопряженные реакции
2. Каким ученым дано определение о факторах, влияющих на химическую равновесию?
 - А) Вант-Гофф
 - В) Ломоносов
 - С) С.Аррениус
 - Д) Ле-Шателье
3. Реакции в гетерогенной системе . . .
 - А) происходит на внутренней части раздела фаз;
 - В) происходит на поверхности раздела фаз;
 - С) происходит на внутренней части и на поверхности раздела фаз;
 - Д) происходит из-за столкновения молекул газа.
4. Определить константу равновесия реакции между уксусной кислотой и этиловым спиртом, если равновесные концентрации реагирующих веществ равны соответственно: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,4\text{М}$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0,4\text{М}$, $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = 0,6\text{М}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0,6\text{М}$
 - А) 3,5
 - В) 2,5
 - С) 2,25
 - Д) 3,0
5. Как можно обесцвечивать систему NO_2 и N_2O_4 находящую в равновесии?
 1. Увеличить давление
 2. Убавить давление
 3. Увеличить температуру
 4. Убавить температуру
 5. добавить катализатор
 - А) 1,3
 - В) 1,4
 - С) 1,5
 - Д) 2,5

6. При нормальных условиях были перемешаны по 10 моль азот и водород в сосуде объемом 1 литр. При достижении равновесия осталось 1 моль водород. Определить константу равновесия реакции.

- A) 0,82 B) 9 C) 27 D) 5,14

7. На равновесие какой реакции не влияет давление?

- A) $\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{NO}_2$ C) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{HCl}$
B) $\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow \text{NH}_3$ D) $\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$

8. Определите начальные концентрации азота и водорода следующей системы $\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow \text{NH}_3$, если равновесные концентрации в момент равновесия равны $[\text{N}_2] = 0,2 \text{ M}$, $[\text{H}_2] = 0,3 \text{ M}$, $[\text{NH}_3] = 0,4 \text{ M}$

- A) 0,2 и 0,6 B) 0,4 и 0,9 C) 0,4 и 0,4 D) 0,2 и 0,4

9. Куда смещается равновесие, если следующей системе добавить аргон $\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow \text{NH}_3$?

- A) вправо C) не смещается
B) влево D) одинаково в две стороны

10. Влияющие факторы на константу равновесия?

- A) концентрация и температура C) катализатор и давление
B) температура и природа веществ D) температура и давления

11. В какую сторону смещается равновесия, если объем данной $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ уменьшить 3 раза?

- A) вправо C) не смещается
B) влево D) одинаково в две стороны

12. При 410°C 78% водород и азот образуют йодоводород. Определить константу равновесия реакции при данной температуре.

- A) 12,6 B) 25,14 C) 45,9 D) 50,28

ГЛАВА 3. СТРОЕНИЕ ПРОСТЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ. СТРОЕНИЕ ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1.1. Структуры простых твердых тел¹

В зависимости от того, что находится в узлах кристаллической решетки типы структур можно разделить на следующие группы: атомные, молекулярные, ионные и металлические. Кристаллические вещества имеют дальний порядок расположения частиц в кристалле, тогда как аморфные тела имеют близкую порядок расположения частиц. В кристаллической решетке наблюдается повторение элементарных частиц (ионы, молекулы, атомы) в трехмерных измерениях образуя многократно повторяющихся структур.

Главным отличием кристаллических структур является симметрия и порядок в кристаллах. Симметрия связана операцией пространственного изображения объекта, при котором должно совпадение геометрического объекта с исходным. Порядок в кристаллах делится на ближний и дальний порядок. Ближний порядок — это наличие закономерностей в расположении соседних атомов, молекул или ионов. Дальний порядок наблюдается в случае повторения появления закономерностей на неограниченно больших расстояниях. Дальним порядком расположения ионов и структурных единиц обладают квазикристаллы.

Одним из простых типов химической связи является металлическая связь, в котором ионы металла отдавая одну или двух электронов образуют ионную металлическую каркас, а электроны являются общими. Прочность связи зависит от взаимодействия между этими электронами и оставшимися катионами. Для металлов характерны ковкость, пластичность, хорошая тепло и электропроводность, металлическая блеск, которые объясняются металлической связью. Самое главное электроны в составе металлы способны реагировать на электромагнитную волну и отражать такое воздействие.

Обычно металлы находятся в периодической таблице Д.И. Менделеева 1 и 2 группе (s элементы) d и f -элементы и некоторые p- элементы.

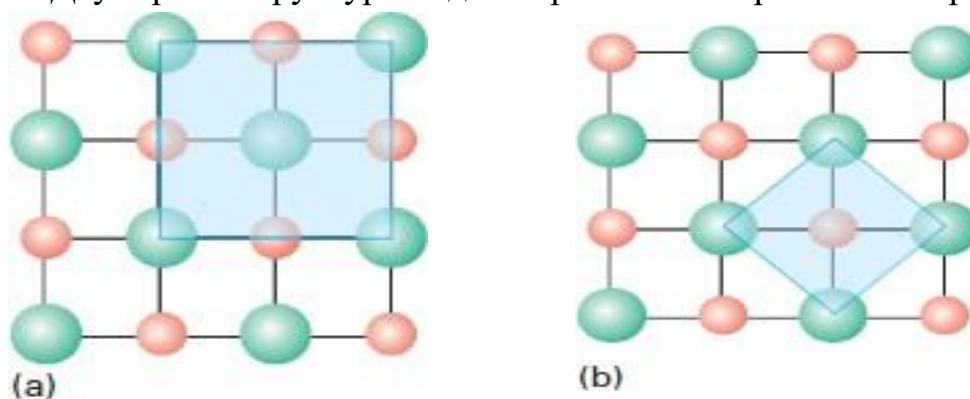
Итак, общая ионная каркас металлов удерживает общих электронов всего металла. На эту структуру похожа также ионная связь. Ионная связь отличается тем, что в узлах кристаллической решетки закреплены как положительные ионы, так и отрицательные ионы. В принципе для формулировки ионной связи, что такая связь возникает между атомами металла и неметалла (с некоторой разности. По электроотрицательности) препятствуют некоторые соединения. Вещества с ионной связи отличаются растворимостью в воде, имеют высокую температуру плавления, химически устойчивы. Кристаллы металлов обычно хрупкие. Среди известных соединений оксида магния, хотя состоит из металла и

не металла в виде не растворим. В качестве такого же примера можно взять фторида кальция. Некоторые соединения неметаллов, например нитрат аммония, хлорид аммония тоже мешают формулировки такого утверждения.

3.1.2. Элементарная ячейка и описание кристаллической структуры²

Кристалл химического элемента (простого вещества) или соединения может быть представлен как регулярное повторение асимметричных единиц, которые могут быть атомами, молекулами или ионами. Пространственная решетка — это объект, образованный точками, которые определяют положение этих структурных элементов. Более формально: пространственная решетка — это трехмерная бесконечная совокупность точек, имеющих одинаковое окружение, которая определяет базисную структуру кристалла. В некоторых случаях асимметричные фрагменты могут находиться в узлах решетки, но это не является обязательным условием. Кристаллическая структура получается при «заселении» решетки одинаковыми структурными единицами, когда каждому узлу решетки соответствует асимметричный фрагмент. Элементарная ячейка кристалла — это воображаемый параллелепипед, из которого может быть построен весь кристалл путем операции параллельного переноса (рис.3.1.1).

Рис.3.1.1. Двумерная структура и два варианта выбора элементарной ячейки.



Весь кристалл можно получить параллельным переносом любой из этих ячеек, но вариант (а) предпочтительнее, так как он обладает максимальной симметрией, в то время как вариант (б) нет.

Существуют широкие возможности выбора элементарных ячеек. В качестве примера рассмотрена двумерная структура. Обычно предпочтение отдается элементарным ячейкам, имеющим минимальный размер и наиболее высокую симметрию. Таким образом, элементарная ячейка, показанная на рис.3.1.1 а, более предпочтительна, чем показанная на рис.3.1.1 б.

¹ Shriver and Atkins, *Inorganic Chemistry, Fifth Edition*, 2010/ P.W.Atkins, T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 65-83.

² Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004-61-65 с.

В примитивной *элементарной ячейке* узлы решетки расположены только в вершинах и нигде более. Многие металлические и ионные соединения могут быть представлены как конструкции из частиц (атомов или ионов), которые считаются в некотором приближении жесткими сферами. Если отсутствуют направленные ковалентные связи, электрически нейтральные атомы свободно располагаются в пространстве максимально плотно в соответствии с геометрическими соображениями и, следовательно, *реализуется плотно упакованная структура*, в которой объем незанятого пространства минимальный.

В плотноупакованных структурах одинаковых шаров каждый шар имеет 12 соседей, т.е. геометрически максимально возможное число, при этом объем занятого пространства равен 74%. Когда важную роль играют направленные ковалентные связи, структура не является плотноупакованной, и *координационное число* атома (КЧ) меньше 12. Притяжение и отталкивание между заряженными сферами, которые используют в качестве модели при описании ионов, также влияют на способ упаковки, но тем не менее плотнейшие упаковки часто являются хорошим начальным приближением для обсуждения строения ионных кристаллов.

Элементарная ячейка — это фрагмент кристалла, который при соединении с другими такими же фрагментами без использования операций поворота и отражения образует весь кристалл. Структура твердых тел может быть описана в терминах упаковки жестких шаров, являющихся моделями атомов или ионов. В плотнейших упаковках объем незаполненного пространства минимален.

3.1.3. Плотнейшие шаровые упаковки

Образование плотноупакованной структуры одинаковых шаров можно представить путем наложения друг на друга двумерных плотноупакованных слоев. Первый слой образуется при размещении шара в углублении между двумя другими соприкасающимися шарами с образованием треугольника. Слой далее формируется путем продолжения этого процесса размещения сфер в углубления между уже уложенными. Полный плотноупакованный слой состоит из шаров, контактирующих с шестью ближайшими соседями в плоскости (рис.3.1.2).

Второй слой (серого цвета) образуется путем размещения шаров в углублениях первого слоя. Третий слой (светло-серого цвета) может быть размещен одним из двух различных способов, что приводит к образованию одного из двух политипов, или структур, которые одинаковы в двух измерениях (в данном случае — в плоскостной) и различны в третьем. Для каждого политипа координационное число равно 12.

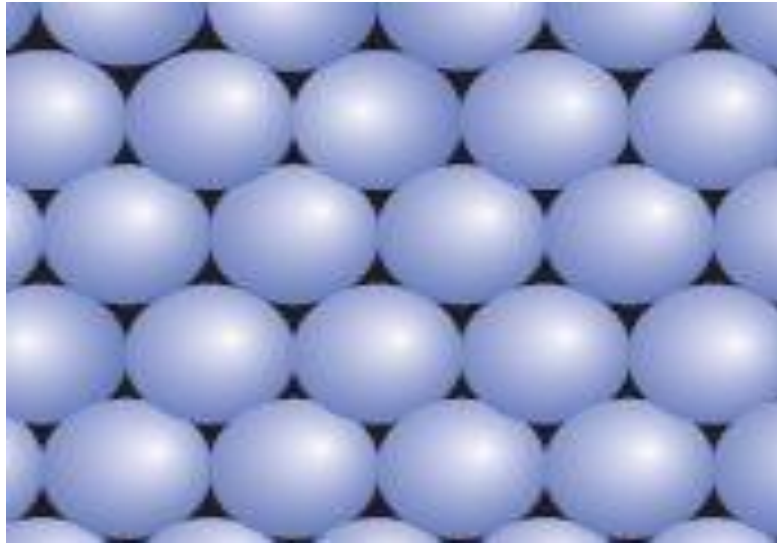


Рис. 3.1.2. Расположение шаров в плотнейших упаковках.

В одном поли tipe шары третьего слоя лежат прямо над шарами первого слоя. Это соответствует чередованию слоев АВАВ... (где А обозначают слои, сформированные шарами, размещение которых в точности повторяет предыдущий слой А; то же относится и к В) и образованию структуры с гексагональной элементарной ячейкой; данный поли тип называется *гексагональной плотнейшей упаковкой (ГПУ, рис.3.1.3, а)*.

Во втором поли tipe шары третьего слоя располагаются над лунками между шарами первого слоя. Шары второго слоя занимают лишь половину углублений между шарами первого слоя, а шары третьего слоя располагаются над оставшимися лунками. Это чередование приводит к упаковке АВСАВС..., где С обозначает слой, образованный шарами, расположение которых в точности повторяет другие слои С, но не совпадает со слоями А и В. Такая упаковка соответствует кубической элементарной ячейке (рис.3.1.3, б) и называется *кубической плотнейшей упаковкой (КПУ), или **гранецентрированной кубической (ГЦК)*** (смысл этого термина станет понятен позже).

Плотнейшая упаковка одинаковых шаров может привести к образованию различных поли типов, из которых самыми распространенными являются гексагональная и кубическая плотнейшие упаковки.

3.1.4. Пустоты в плотнейших упаковках

Рассмотренная выше модель может быть использована для описания структур более сложных, чем простые металлы, если учесть наличие в плотнейших упаковках, образованных одинаковыми шарами, двух типов пустот, или свободного, незанятого пространства. Заполненное пространство в плотнейших шаровых упаковках составляет 74% от полного объема структуры.

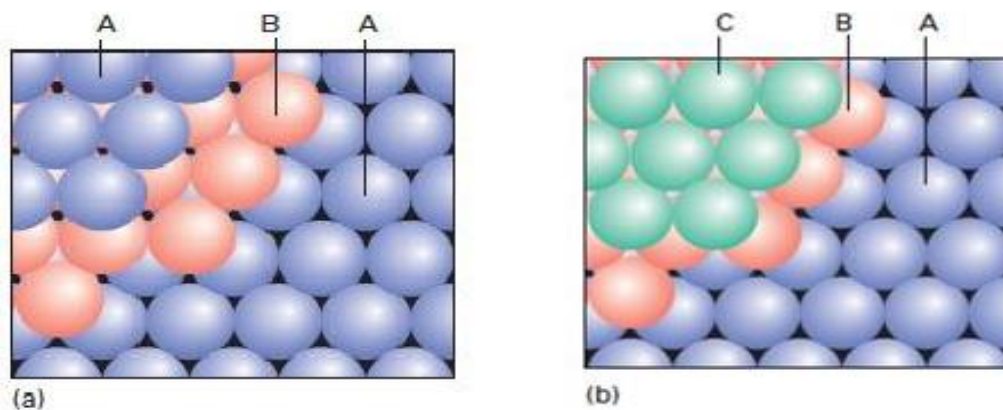


Рис.3.1.3. Образование двух политипов плотнейших упаковок: а — третий слой повторяет первый с образованием структуры АВА; б — третий слой лежит над пустотами первого слоя с образованием структуры АВС. Разные буквы соответствуют разным слоям одинаковых шаров.

Эта величина получена при рассмотрении КПУ сфер радиуса r . Сторона такой ячейки равна $2\sqrt{2}r$, поэтому объем составляет $8\sqrt{2}r^3$. Элементарная ячейка включает 4 полные сферы, они занимают объем $4 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$, заполненная часть, следовательно, равна $\frac{4\sqrt{2}\pi r^3}{8\sqrt{2}r^3}$, или 0,74 от всего объема. Типы и расположение пустот очень важны, так как многие структуры, включая некоторые сплавы и разнообразные ионные соединения, могут рассматриваться как производные от расширенных плотнейших упаковок, в которых дополнительные атомы или ионы занимают все пустоты или часть их.

Октаэдрическая пустота находится между двумя повернутыми относительно друг друга треугольниками из шаров соседних слоев. Если N атомов образуют плотнейшую упаковку, то образуется N октаэдрических пустот. Расположение этих пустот в ГЦК структуре показано на рис.3.1.4. Из рисунка видно, что эти пустоты имеют локальную октаэдрическую симметрию вследствие того, что образованы шестью близлежащими сферами, центры которых расположены в вершинах октаэдра.

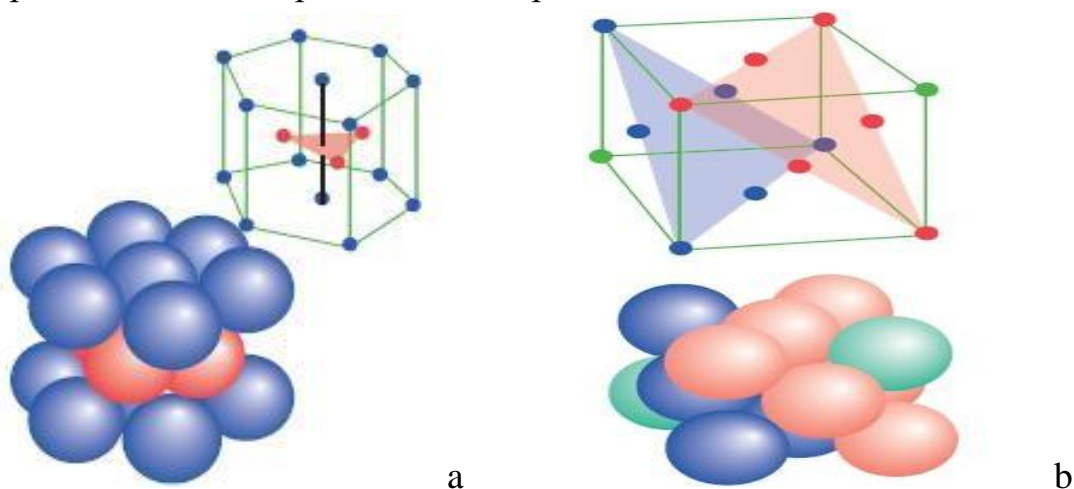


Рис.3.1.4. Гексагональная (ГПУ) ячейка плотнейшей упаковки А В А В ... (а) и кубическая (ГЦК) ячейка политипа АВС А ВС ... (б).

Если каждая сфера имеет радиус r , то, как будет показано ниже, каждая октаэдрическая пустота может быть занята шаром с радиусом не более $0,414 r$.

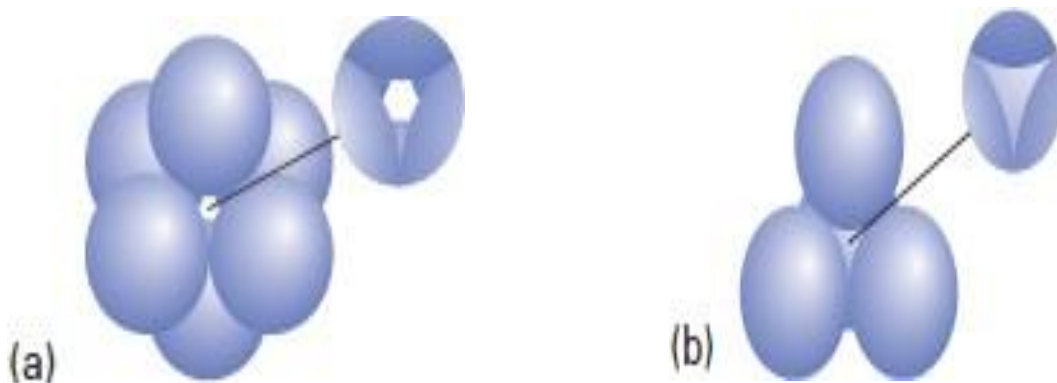


Рис. 3.1.5. Вид октаэдрических и тетраэдрических пустот в составе плотнейших упаковок.

Тетраэдрическая пустота образована плоским треугольником из соприкасающихся сфер и сферой, лежащей в углублении, которое они образуют. В любой плотнейшей упаковке различают два типа тетраэдрических пустот: в одном из них вершина тетраэдра направлена вверх, а в другом — вниз.¹

В плотной упаковке сфер радиуса r образуется N тетраэдрических пустот каждого типа, т.е. всего $2 N$ тетраэдрических пустот, и каждая пустота может вместить сферу радиуса не более $0,225 r$. Расположение тетраэдрических пустот в ГЦК структуре показано на рис.3.1.5. Из рисунка видно, что каждая пустота имеет четыре соседние сферы, расположенные в вершинах тетраэдра. Сферы большего размера могут быть помещены в пустоты, если исходная структура будет менее жестко связанной.

Структуры многих твердых веществ могут быть приблизительно описаны как плотнейшие упаковки атомов одного сорта, в которых октаэдрические и тетраэдрические пустоты заняты другими атомами. Октаэдрическая пустота может вместить сферу радиуса $0,414 r$, а тетраэдрическая пустота любого типа — сферу радиуса $0,225 r$.¹

3.1.5. Структуры металлов³

Изучение рентгенографическими методами показывает, что большинство металлов обладают структурами плотнейших упаковок; данное обстоятельство отражает слабую склонность их атомов к образованию направленных ковалентных связей. Одним из следствий плотнейшей упаковки является высокая плотность многих металлов, потому что большая масса заключена в меньшем объеме. В самом деле, элементы в середине d -блока (рядом с иридием и осмием) — одним из самых плотных при нормальных условиях твердых веществ. Особенностью практически всех металлов, обладающих структурой ГПУ, является искажение идеальной плотнейшей упаковки: в большинстве случаев реальное расстояние между слоями немного меньше теоретического.

³Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.

3.1.6. Политипия

Тип структуры (ГПУ или ГЦК), которой обладает металл, зависит от электронного строения элемента, от степени взаимодействия между атомами второго окружения и остаточного эффекта направленности связей. На самом деле, плотнейшая упаковка не обязательно относится к одному из двух обычных политипов А ВАВ... или АВСАВС... Плотно упакованные слои могут соединяться более сложным образом, следовательно, может существовать бесконечное число упаковок.

Кобальт является примером более сложной политипии. Выше 500°C он обладает структурой ГЦК, но претерпевает фазовый переход при охлаждении. Полученная в результате структура состоит из соединенных случайным образом (АВСАВСАВС...) плотноупакованных слоев. В ряде образцов кобальта (а также SiC) политипия не является случайной, так как последовательность повторяется через несколько сотен слоев. Это явление трудно объяснить с точки зрения валентных сил. Длинно периодное повторение может быть следствием спирального роста кристалла, которому требуется совершить несколько сотен оборотов спирали, до того, как последовательность повторится. В плотноупакованных структурах иногда наблюдается сложная политипия.

3.1.7. Структуры, не являющиеся плотнейшими упаковками

Не все металлы обладают структурой плотнейших упаковок, существуют другие способы упаковки, использующие пространство почти так же эффективно. Даже металлы с плотнейшей упаковкой атомов могут претерпевать фазовые переходы к менее плотно упакованным структурам при нагревании, когда амплитуда тепловых колебаний атомов увеличивается. Одна из распространенных структур — *кубическая объёмно-центрированная структура* (кубическая-1, или ОЦК), в которой сферы занимают вершины и центр куба (рис.3.1.6(а) и 3.1.6(б)).

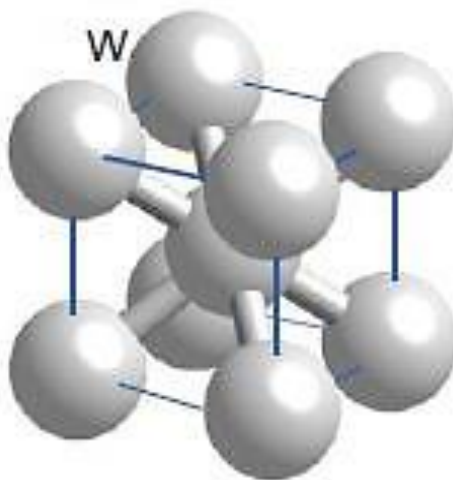


Рис.3.1.6(а). Расположение тетраэдрических пустот в ГЦК структуре вольфрама.

Атомы металлов с такой структурой имеют координационное число 8. Хотя ОЦК структура является менее плотно упакованной, чем КПУ и ГПУ структуры (для которых координационное число равно 12), различие не так велико, так как центральный атом имеет еще шесть соседей второй координационной сферы, удаленных всего на 15% дальше, чем ближайшие соседи. Эта упаковка имеет 32% незаполненного пространства в отличие от 26% для плотнейших упаковок. (табл-3.1.2).

Наименее часто встречается среди металлов примитивная кубическая (кубическая-Р) структура, в которой сферы находятся только в вершинах куба (рис.3.1.7). Координационное число для кубической-Р структуры равно 6. Одна из форм полония (о-Ро) — единственный пример такой структуры среди элементов при нормальных условиях.

Таблица-3.1.2. Кристаллические структуры некоторых металлов при 25°C и давлении 1 бар

Кристаллическая структура	Элементы
Гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ)	Be, Cd, Co, Mg, Ti, Zn
Кубическая плотнейшая упаковка (КПУ, ГЦК)	Ag, Al, Au, Ca, Cu, Ni, Pb, Pt
Кубическая объёмно-центрированная (ОЦК)	Ba, Cr, Fe, W, щелочные металлы
Кубическая примитивная (кубическая-Р)	Po

Твердая ртуть имеет весьма похожую структуру: она получается из простой кубической кладки путем растягивания куба вдоль одной из его объемных диагоналей

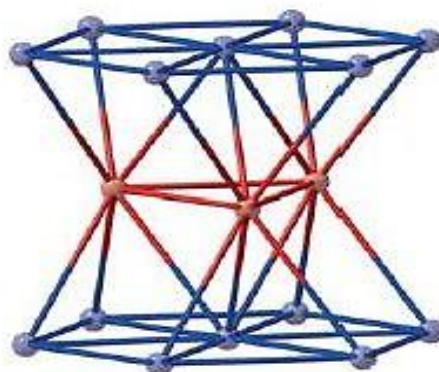
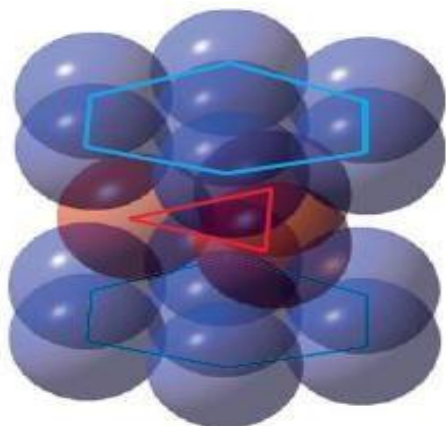


Рис.3.1.6(б). Кубическая объёмно-центрированная ячейка (ОЦК) (а) и ее решетка

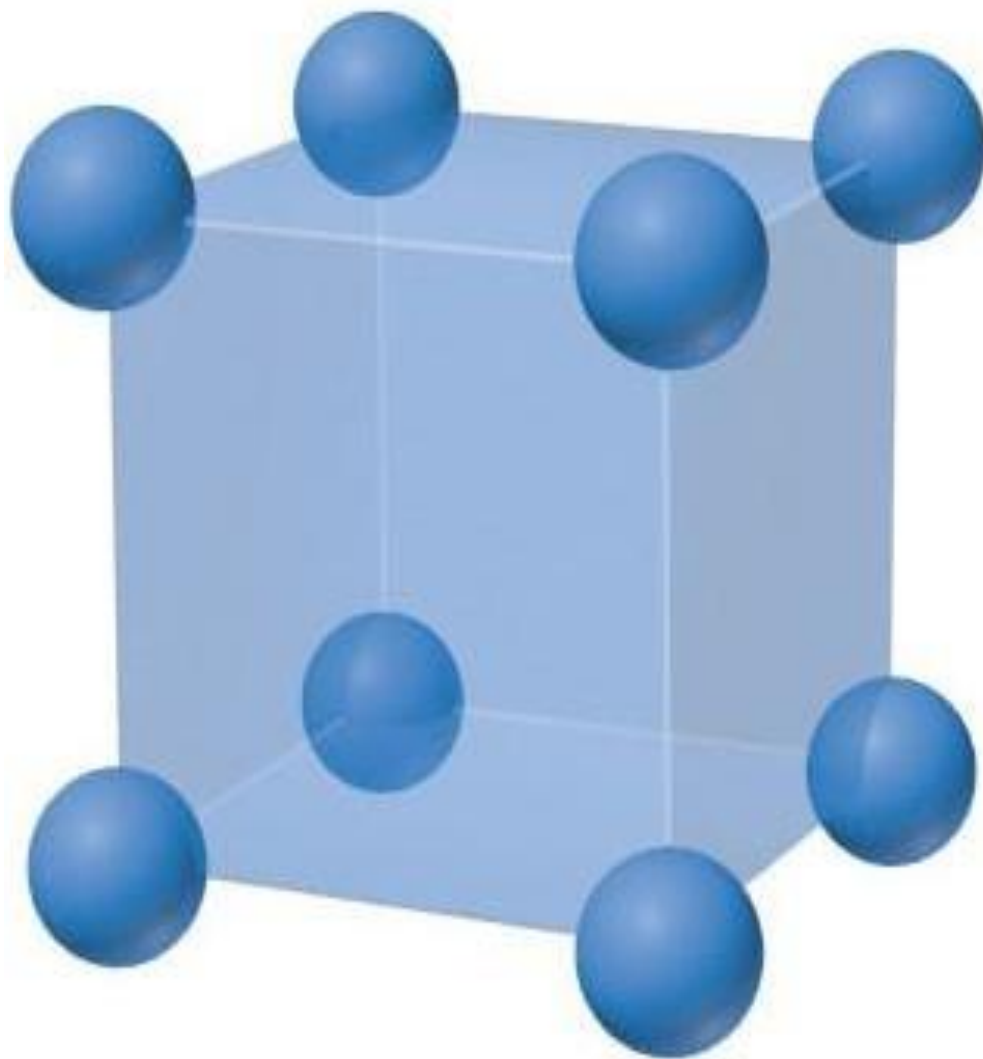


Рис.3.1.7. Кубическая примитивная ячейка.

Хотя висмут при нормальных условиях имеет слоистую структуру, при повышении давления она переходит в кубическую примитивную, а затем в ОЦК. Структуры металлов, более сложные, чем описанные выше, часто могут быть представлены как варианты искажения простых структур.

Цинк и кадмий, например, имеют почти ГПУ, но плотноупакованные слои атомов разделены немного большим расстоянием, чем в идеальной ГПУ. Это различие позволяет сделать предположение о более сильном взаимодействии между атомами в плоскости: оно сближает атомы в слое, тем самым как бы выдавливая атомы соседних слоев.

Самая распространенная структура, не относящаяся к плотнейшим упаковкам, — кубическая объёмно-центрированная; кубическая примитивная структура встречается чрезвычайно редко. Структуры металлов, более сложные, чем описанные выше, часто могут быть представлены как варианты искажения простых структур.

4D.Shriver, M.Weller, T.Overton, J.Rourke, F.Armstrong, Inorganic Chemistry, New-York, 2014, P.70.

3.1.8. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ — самый распространенный и наиболее достоверный метод для точного определения позиций атомов в молекулах и твердых телах. Рентгеноструктурные исследования в неорганической химии играют значительно более важную роль, чем в органической химии, так как неорганические молекулы и твердые тела структурно более разнообразны. Для органических молекул можно сделать некоторые предположения о строении, исходя из данных спектроскопии, но для рецензионного исследования новых неорганических соединений спектроскопия мало пригодна. Кроме того, связи в неорганических молекулах варьируются значительно сильнее, чем в органических, поэтому химики-неорганики, делая вывод о природе связей, полагаются во многом на информацию о длине связи и валентном угле.

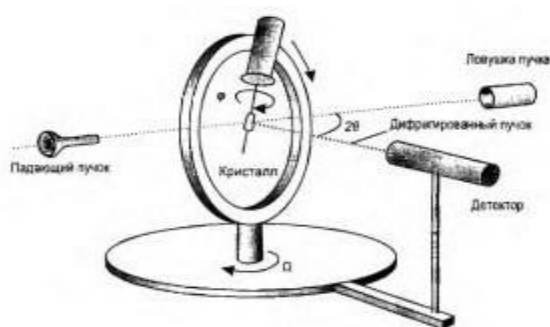


Рис.3.1.8. Схема рентгеновского дифрактометра.

Обычный монокристалльный рентгеновский дифрактометр (рис.3.1.8) состоит из источника рентгеновского излучения с фиксированной длиной волны, держателя для монокристалла исследуемого вещества и детектора. Положение детектора и кристалла, который обычно имеет достаточно малые размеры (сторона 0,2 мм), контролируется компьютером. При определенной ориентации кристалла относительно рентгеновского пучка рентгеновские лучи дифрагируют под определенным углом, и интенсивность сигнала измеряется детектором, когда он находится в положении, соответствующем направлению дифрагированного пучка.

Под контролем компьютера детектор сканирует все отражения (рефлексы), их интенсивность регистрируется и запоминается. Обычно необходимо собрать данные о положении и интенсивности более 1000 рефлексов, чтобы получить около десяти наблюдаемых рефлексов на каждый определяемый структурный параметр (положения атомов и тепловые параметры, определяющие область пространства, в которой движется атом в процессе тепловых колебаний, — так называемые эллипсоиды тепловых колебаний). Пробная модель структуры может быть выбрана или с помощью программ «прямых методов», или сочетанием дифракционных данных с представлениями о том, какие упаковки атомов физически допустимы. Эта структурная модель уточняется путем

систематических сдвигов положений атомов до удовлетворительного согласия между наблюдаемыми и расчетными интенсивностями рефлексов. Рис.3.1.9 демонстрирует типичный пример графического представления результатов рентгеноструктурного анализа.

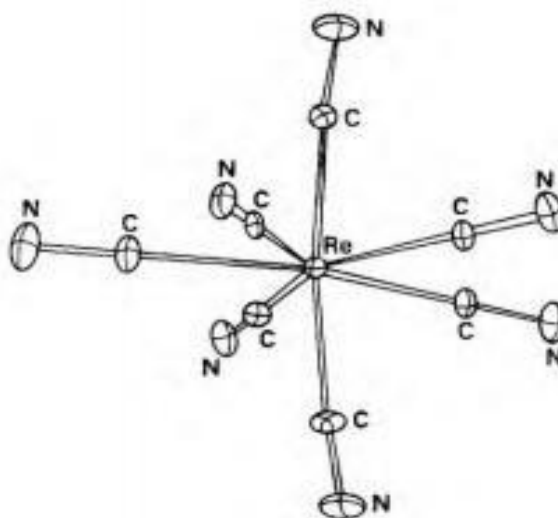


Рис.3.1.9. Строение иона $[\text{Re}(\text{CN})_7]^{4-}$ в $\text{K}_4[\text{Re}(\text{CN})_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по данным рентгеноструктурного анализа.

На таких диаграммах указывают длины связей и валентные углы, характеризующие молекулу в твердом теле. Кроме того, атомы обозначены эллипсоидами, которые соответствуют направлению и амплитуде тепловых колебаний атомов. Поскольку изменение валентного угла обычно требует значительно меньших энергетических затрат, чем изменение длины связи, то эллипсоиды тепловых колебаний, как правило, вытянуты в направлении, перпендикулярном связи, что хорошо заметно для атомов N лигандов CN^- на рисунке.

3.1.9. Полиморфизм металлов

Слабая направленность связей, которые образуют атомы металлов, объясняет широкое распространение *полиморфизма*, т.е. способности образовывать различные кристаллические формы при различных условиях (давление и температура). Железо, например, испытывает несколько твердофазных переходов, когда его нагревают, и атомы образуют различные упаковки. Как правило (но не всегда), наиболее плотно упакованные фазы термодинамически более устойчивы при низких температурах, а менее плотные структуры — при высоких температурах. Полиморфные формы металлов обычно (но не всегда по порядку) обозначаются α , β , γ , ... по мере повышения температуры. Некоторые металлы возвращаются к своим низкотемпературным формам при более высокой температуре.

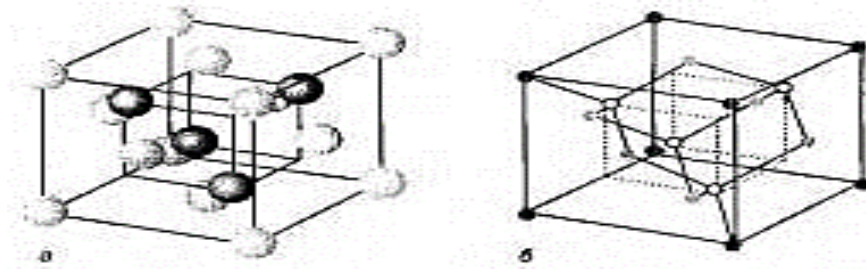


Рис.3.1.10. Структура α -Sn (два способа изображения). Совместимость близость ГЦК структуре, представленной на рис.3.1.6, с дополнительными атомами олова в половине тетраэдрических пустот. Такая же структура у алмаза, кремния и германия.

Железо, например, имеет следующие полиморфные модификации: α -Fe, которое обладает ОЦК ячейкой, существует при температуре до 906°C , γ -Fe, имеющее ГЦК ячейку, существует до 1401°C , затем α -Fe появляется снова и существует до точки плавления при 1530°C . β -Fe, которое кристаллизуется в ГПУ, образуется при высоком давлении. Вещество обычно существует в более плотной модификации при высоком давлении, потому что энергия Гиббса фазы с меньшим молярным объемом (с высокой плотностью) повышается медленнее с увеличением давления, чем фазы с высоким молярным объемом. Следовательно, при достаточно высоких давлениях энергия Гиббса более плотной фазы будет ниже, чем менее плотной фазы, и переход в более плотную модификацию происходит самопроизвольно.

При комнатной температуре олово существует в виде белого олова (β -Sn) при температуре $14,2^{\circ}\text{C}$ оно переходит в серое олово (α -Sn), но превращение идет с заметной скоростью только после достаточно долгого выдерживания при значительно более низкой температуре. Серое олово имеет алмазоподобную решетку. Структура белого олова весьма необычна. Каждый атом в ней имеет 4 ближайших соседей, находящихся на расстоянии, немного большем, чем в сером олове, как и следовало ожидать для высокотемпературной модификации. Однако белое олово заметно плотнее ($7,1 \text{ г/см}^3$ по сравнению с $5,75 \text{ г/см}^3$ для серого олова). Объясняется это тем, что в белом олове атомы второй координационной сферы расположены на более близком расстоянии, чем в сером олове, поэтому в целом расположение атомов более компактно.

Следующим интересным фактом, который показывает, что структура может влиять на химические свойства, является то, что при растворении олова в концентрированной соляной кислоте белое олово образует раствор (SnCl_2) хлорида олова (II), а серое олово — (SnCl_4) хлорида олова (IV). Этот вывод следует из термодинамического соотношения $dG_m = V_m dp$, которое показывает, что молярная энергия Гиббса G_m сильнее зависит от давления, если молярный объем V_m больше.

ОЦК структуру обычно образуют при высокой температуре металлы, которые при низких температурах образуют плотнейшие упаковки, потому что увеличение амплитуды тепловых колебаний в высокотемпературных формах требует менее плотных структур. Для многих металлов (например, кальция, титана и марганца) температура фазового перехода выше комнатной; а для других (например, лития и натрия) — ниже. Эмпирически обосновано, что ОЦК структура предпочтительнее для атомов с меньшим количеством валентных электронов. В свете этого можно предположить, что необходима большая электронная плотность, чтобы собрать катионы в плотнейшую упаковку, а щелочные металлы имеют недостаточное для этого количество электронов.

Полиморфизм — очевидное следствие слабой направленности металлических связей. ОЦК структура при высоких температурах обычна для металлов, обладающих более плотными структурами при низких температурах, так как увеличение амплитуды атомных колебаний приводит к менее плотным структурам.

3.1.10. Сплавы

Сплавы — это однородные системы, приготовленные путем смешивания расплавленных металлов с последующим охлаждением полученной смеси. Сплавы могут быть гомогенными твердыми растворами, в которых атомы одного металла распределяются среди атомов другого, или соединениями определенного состава и внутренней структуры.

Твердые растворы подразделяют на *твердые растворы внедрения* и *твердые растворы замещения*. При образовании твердых растворов замещения атомы растворенного металла замещают в некоторых позициях атомы металла-растворителя (рис.3.1.11, а). В твердых растворах внедрения атомы растворенного металла занимают междоузлия (пустоты) в решетке атомов металла-растворителя (рис.3.1.11, б).

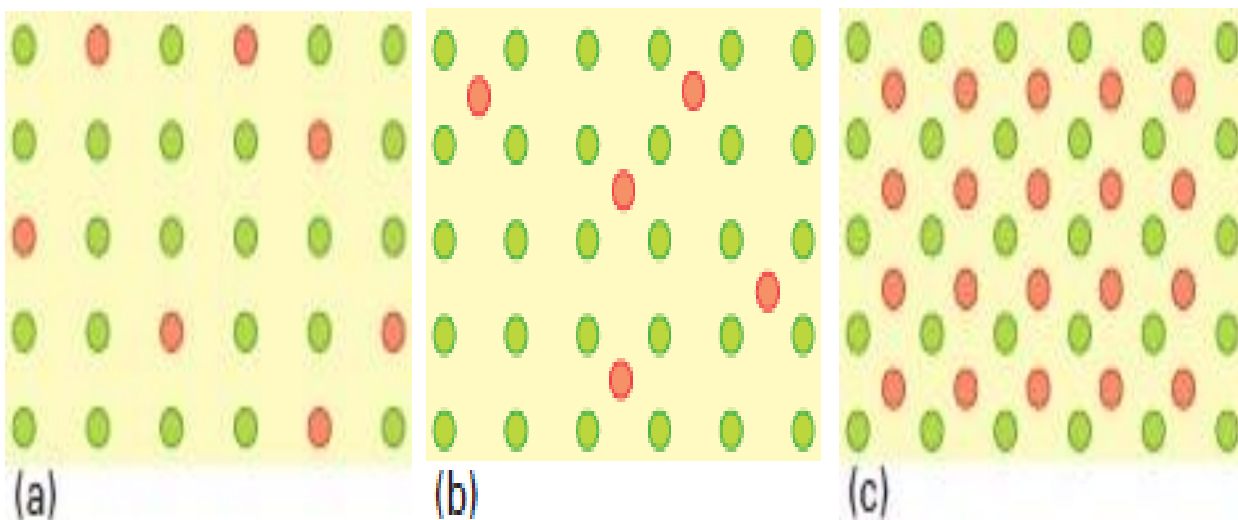


Рис.3.1.11. Сплавы замещения (а) и внедрения (б). В некоторых случаях твердый раствор внедрения может рассматриваться как продукт замещения части атомов в другой структуре (с).

Однако это деление не является универсальным, потому что внедренные в междоузлия атомы часто могут располагаться упорядоченно (рис.3.1.11, с), и следовательно, полученный твердый раствор может рассматриваться как продукт замещения части атомов в другой структуре.

Лучше считать, что твердый раствор — это новое соединение, и связь его структуры со структурой исходного металла носит случайный характер. Типичными примерами сплавов являются латунь (40% цинка в меди), бронза (раствор другого металла (не цинка или никеля) в меди; литейная бронза, например, содержит 10% олова и 5% свинца) и нержавеющая сталь (более 12% хрома в железе).

3.1.11. Твердые растворы замещения

Твердые растворы замещения обычно образуются при соблюдении трех условий:

- 1. Атомные радиусы элементов отличаются между собой не более чем на 15%.**
- 2. Кристаллические структуры чистых металлов одинаковы; это свидетельствует о том, что направленные взаимодействия между атомами двух типов совместимы.**
- 3. Электроположительный характер обоих компонентов близок, в противном случае будет более вероятным образование соединения.**

Так, хотя натрий и калий химически очень похожи и имеют ОЦК структуру, атомный радиус натрия (1,91 А) на 19% меньше, чем атомный радиус калия (2,35 А), и два металла не образуют твердый раствор. С другой стороны, медь и никель, два соседних элемента из d-блока, близкие по электроположительному характеру, имеют аналогичную кристаллическую структуру (ГЦК) и близкие значения атомных радиусов (Ni 1,25 А, Cu 1,28 А, разница составляет всего 2,3%) и образуют непрерывный ряд твердых растворов, простирающийся от чистого никеля до чистой меди. Цинк, другой сосед меди по четвертому периоду, также имеет близкое значение атомного радиуса (1,37 А, т.е. на 7% больше), но структура цинка — ГПУ, а не ГЦК. В этом случае металлы частично смешиваются и образуют твердый раствор в ограниченном интервале концентраций.

Твердые растворы замещения образуются, если выполняются сформулированные выше условия.

3.1.12. Твердые растворы внедрения неметаллов

Твердые растворы внедрения образуются с неметаллами (например, бором и углеродом), атомы которых достаточно малы, чтобы занять междоузлие в структуре растворителя. Маленькие атомы проникают в решетку хозяина с сохранением исходной структуры металла. При этом или выполняется простое соотношение между числом атомов металла и внедренными атомами (как в Fe₃C), или маленькие атомы распределяются беспорядочно по возможным пустотам в структуре металла. В первом случае образуется истинное химическое

соединение, а во втором — твердый раствор.

Анализ размеров атомов помогает решить вопрос, вероятно ли образование твердого раствора. Так, самые большие внедренные атомы, которые могут проникать в плотнейшую упаковку без ее искажения, должны соответствовать по размеру октаэдрической пустоте, которая имеет радиус 0,414 r (если структура описывается упаковкой жестких шаров). Для того чтобы атомы H, B, C и N (как несжимаемые сферы) могли внедриться в структуру, не разрушая ее, радиусы атомов металла-хозяина должны быть не меньше 0,90 Å, 1,95 Å, 1,88 Å и 1,80 Å соответственно. Тот факт, что металлы четвертого периода, соседние с никелем (атомные радиусы которых около 1,3 Å), образуют широкие области твердых растворов внедрения с бором, углеродом и азотом, свидетельствует о наличии специфического связывания между атомами металла-хозяина и внедренными атомами. Данное наблюдение, как и учет разницы в электроотрицательности, приводит к выводу, что эти вещества лучше рассматривать как химические соединения неметаллов, и они обсуждаются в качестве таковых во второй части книги.

Твердые растворы внедрения образуются с неметаллами, атомы которых остаточны малы, чтобы занять междуузлие в структуре исходного металла.

3.1.13. Интерметаллиды

Помимо твердых растворов внедрения металлов и неметаллов, где геометрические критерии согласуются с интуитивными предположениями, существует класс твердых растворов, образуемых двумя металлами, которые лучше рассматривать как истинные соединения, несмотря на близкую электроотрицательность обоих металлов. Например, при охлаждении некоторых жидких смесей металлов образуются фазы с определенной структурой, которая не имеет ничего общего со структурами исходных металлов. Эти фазы называют *интерметаллидами*. К ним принадлежат латунь (CuZn) и соединения составов $MgZr_{12}$, Si_3Al и Na_5Zr_{12} . Подобные химические формулы выражают предельные составы на границе фазовых диаграмм и не являются примерами типичных химических соединений элементов.

Интерметаллиды — это соединения, образованные двумя металлами.

3.1.14. Ионные соединения

Ионные соединения, например хлорид натрия и нитрат калия, обычно узнают по их хрупкости, которая возникает из-за того, что электроны, освободившиеся после образования катиона, перескакивают к соседнему появляющемуся аниону, а не образуют подвижный электронный газ. Они, как правило, имеют умеренно высокие температуры плавления, и многие растворимы в полярных растворителях, особенно в воде. Однако существуют и исключения: например, фторид кальция CaF_2 — высокоплавкое ионное соединение, но нерастворимо в воде. Нитрат аммония NH_4NO_3 — ионное

соединение, но плавится при температуре 170°C (и чрезвычайно неустойчиво). Существование таких аномалий, как MgO и NH₄NO₃, делает необходимым уточнение основного определения ионных соединений.

Как и при описании металлов, удобно начать с описания ионных соединений в терминах плотнейших упаковок, но теперь сферы имеют различные радиусы и противоположно заряжены. Позже будет показано, как можно объяснить структуры в терминах энергии образования кристаллической решетки. Структуры, которые будут описаны, были исследованы рентгенографическими методами, и явились первыми неорганическими соединениями, изученными этим способом.

Ионная модель определяет твердое тело как совокупность противоположно заряженных сфер, которые связаны электростатическими силами. Если термодинамические свойства твердого тела, рассчитанные по этой модели, согласуются с экспериментальными, то данное твердое тело можно считать ионным.

3.1.15. Основные структурные типы ионных соединений⁵

Зная структуры металлов легко перейти к структуре соединениям ионного типа. В отличие от металлов в узлах решетки могут находиться как положительные, так и отрицательные ионы. При этом самое главное такие соединения объединяют в структурные аналоги. Ряд соединения повторяют структуру хлорида натрия и их относят аналогам каменной соли. В силу этого LiCl, KCl, RbI, AgCl, AgBr и MgO повторяют структуру каменной соли(табл.3.1.2). При описании структуры таких соединений используют плотно упакованные структуры, характеристики кристаллической решетки, координационные числа атомов в решетке, а также учитываются какие ионы находятся в пустотах.

Таблица-3.1.2. Распределение соединений по структурным типам

Кристаллическая структура	Примеры соединений
Антифлюорит	K ₂ O, K ₂ S, Li ₂ O, Na ₂ O, Na ₂ Se, Na ₂ S
Хлорид цезия	CsCl, CaS, TlSb, CsCN, CuZn
Флюорит	Ca F ₂ , UO ₂ , BaCl ₂ , HgF ₂ , PbO ₂
Арсенид никеля	NiAs, NiS, FeS, PtSn, CoS
Перовскит	CaTiO ₃ , BaTiO ₃ , SrTiO ₃
Каменная соль	NaCl, LiCl, KBr, RbI, AgCl, AgBr, MgO, CaO, TiO, FeO, NiO, SnAs, UC, ScN
Рутил	TiO ₂ , MnO ₂ , SnO ₂ , WO ₂ , MgF ₂ , NiF ₂
Сфалерит (цинковая обманка)	ZnS, CuCl, CdS, HgS, GaP, InAs
Вюртцит	ZnS, ZnO, BeO, MnS, AgI ₆ , AlN, SiC, NH ₄ F

¹ Вещество, выделенное шрифтом, дало имя структурному типу.

² Йодид серебра также имеет структуру сфалерита, но эта форма метастабильна.

⁵ Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-61-86 с.

Структура каменной соли. Как видно из рис. 3.1.12 структура каменной соли имеет кубическую плотнейшую упаковку. Структура каменной соли основана на ГЦК упаковке больших анионов, в которой катионы занимают октаэдрические пустоты (рис.3.1.12). С другой стороны, ее можно представить как структуру, в которой анионы занимают все октаэдрические пустоты в ГЦК упаковке катионов. Как видно из рисунка, каждый ион окружен шестью противоположными ионами, расположенными в вершинах октаэдра. Координационное число ионов каждого типа равно 6, и структура, как говорят, имеет (6,6)- координацию. В этой записи первое число обозначает координационное число катионов, а второе — координационное число анионов.

Для более наглядного представления локального окружения ионов в структуре каменной соли следует обратить внимание, что шесть ближайших соседей центрального иона в ячейке (как показано на рис.3.1.12) лежат в центрах граней куба и образуют октаэдр вокруг центрального иона. Все шесть соседей имеют заряд, противоположный заряду центрального иона. 12 ионов образующие вторую координационную сферу и находящиеся на большем расстоянии, занимают середины ребер элементарной ячейки и имеют заряд, одинаковый с зарядом центрального иона. 8 ионов третьей координационной сферы расположены в вершинах ячейки и имеют заряд, противоположный заряду центрального иона.

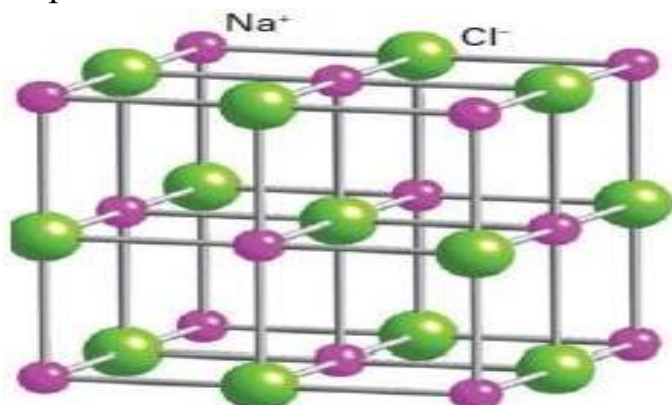


Рис.3.1.12. Структура каменной соли.

Чтобы определить число ионов каждого типа, входящих в элементарную ячейку, нужно иметь в виду, что все ионы, не находящиеся полностью внутри ячейки, принадлежат не только данной ячейке, но и соседним, граничащим с ней:

1. Ион в центре элементарной ячейки принадлежит только ей, и его вклад равен 1.
2. Ион на грани принадлежит двум элементарным ячейкам, и его вклад в интересующую нас ячейку равен 1/2.
3. Ион на ребре принадлежит четырем ячейкам, и его вклад, следовательно, равен 1/4.
4. Ион в вершине принадлежит восьми ячейкам, которые сходятся в этой вершине, и его вклад равен 1/8.

Структура каменной соли состоит из ГЦК упаковки анионов, в которой катионы занимают октаэдрические пустоты (и наоборот).

Структура хлорида цезия. Структура хлорида цезия (рис.3.1.13) намного менее распространенная, чем структура каменной соли. В ней кристаллизуются CsCl, CsBr и CsI, а также некоторые другие соединения, образованные ионами с близкими радиусами (например, NH_4Cl) (см. табл-3.1.2).

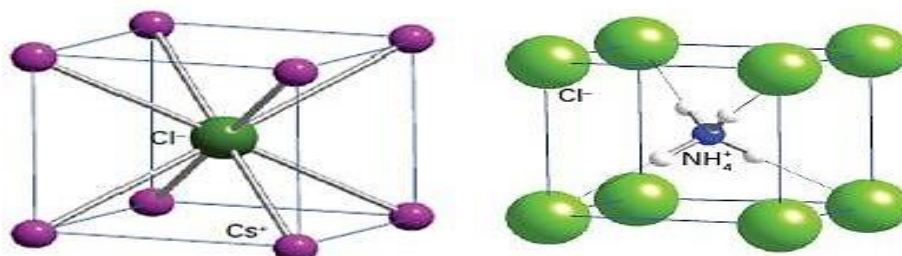


Рис.3.1.13. Структура хлорида цезия. Заметим, что ионы в вершинах, которые принадлежат восьми ячейкам, окружены восемью ближайшими соседями. Катионы занимают кубические пустоты. В структуре хлорида аммония такая же структура, только в центре катионы.

Хлорид цезия имеет кубическую элементарную ячейку, в которой каждая вершина занята анионом, а катионы занимают кубические пустоты в центре ячеек (и наоборот). Координационное число ионов каждого типа равно 8. Их радиусы настолько близки, что данная энергетически очень выгодная структура (8,8) реализуется и с другими противоионами, близкими к рассматриваемым ионам.

Хлорид цезия имеет кубическую элементарную ячейку, в которой каждая вершина занята анионом, а катионы располагаются в центре куба (и наоборот).

Структура сфалерита. Структура сфалерита (рис.3.1.14), которая известна также под названием структуры цинковой обманки, получила название от минерала ZnS . Она основана на расширенной ГЦК решетке анионов, где катионы занимают один тип тетраэдрических пустот. Каждый ион окружен четырьмя соседями, поэтому структура имеет (4,4)-координацию.

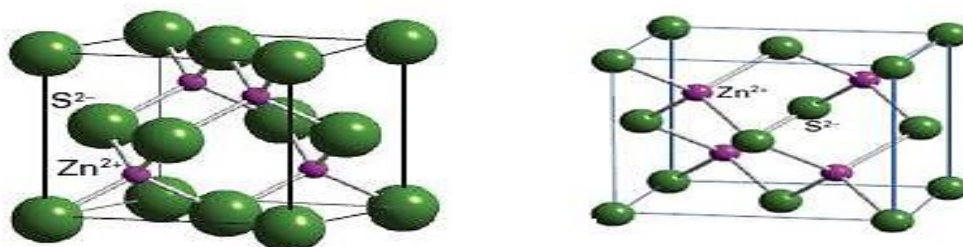


Рис.3.1.14. Структура сфалерита (цинковой обманки) (два способа изображения). Заметим ее сходство с ГЦК структурой на рис.3.1.5, в которой половина тетраэдрических пустот занята катионами Zn^{2+} .

Структура сфалерита представляет собой расширенную ГЦК решетку анионов, в которой катионы занимают один тип тетраэдрических пустот.

Структуры флюорита и антифлюорита. Структура флюорита получила свое название от минерала флюорита CaF_2 . В этом минерале катионы Ca^{2+} образуют расширенную ГЦК решетку, в которой анионы F^- занимают оба типа тетраэдрических пустот (рис.3.1.15)¹.

Структура антифлюорита — это обратная по отношению к флюориту решетка, в которой анионы и катионы меняются местами. Последняя структура характерна для оксидов некоторых щелочных металлов, например K_2O . В ней катионы, которых в два раза больше, чем анионов, занимают все тетраэдрические пустоты в ГЦК решетке анионов.

В структуре флюорита анионы в своих тетраэдрических позициях имеют четыре ближайших соседа. Катионы имеют кубическое окружение из восьми анионов. С другой точки зрения, можно представить кубическую примитивную решетку анионов, в которой катионы занимают половину кубических пустот.

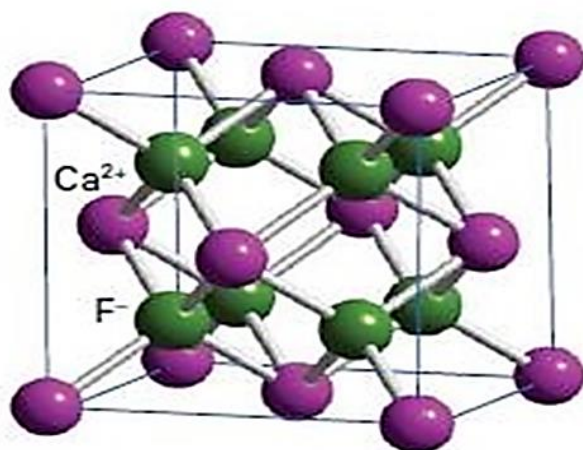


Рис.3.1.15. Структура флюорита. Структура имеет ГЦК упаковку катионов, в которой анионы занимают все тетраэдрические пустоты. С другой стороны, эту структуру можно рассматривать как примитивную кубическую решетку анионов, в которой половина кубических пустот занята катионами.

Заметим, что эта структура имеет сходство со структурой хлорида цезия, в которой заняты все кубические пустоты. Независимо от точки зрения структура имеет (8,4)-координацию, которая согласуется с тем, что анионов в два раза больше, чем катионов. Координация в антифлюорите обратная, а именно (4,8).

В структуре флюорита катионы занимают половину кубических пустот в кубической примитивной решетке анионов. С другой стороны, анионы занимают все тетраэдрические пустоты в расширенной ГЦК решетке катионов. В структуре антифлюорита анионы и катионы меняются местами.

¹Флюорит назван так потому, что он плавится и улетучивается при нагревании минералогической паяльной горелкой, поэтому его можно отличить от драгоценных камней.

Структура вюртцита. Структура вюртцита (рис.3.1.16) получила название от другой *полиморфной* модификации сульфида цинка. Она отличается от структуры сфалерита, которая основана на ГЦК решетке, тем, что является производной от расширенной гексагональной упаковки, но также, как и в сфалерите, катионы занимают всего один тип тетраэдрических пустот. Структура вюртцита, которая имеет (4,4)-координацию, характерна для ZnO, AgI и одной из полиморфных модификаций SiC, а также для некоторых других соединений (табл.3.1.2). Локальная симметрия ближайшего окружения для катионов и анионов одинакова в сфалерите и в вюртците, но вторая координационная сфера отличается.

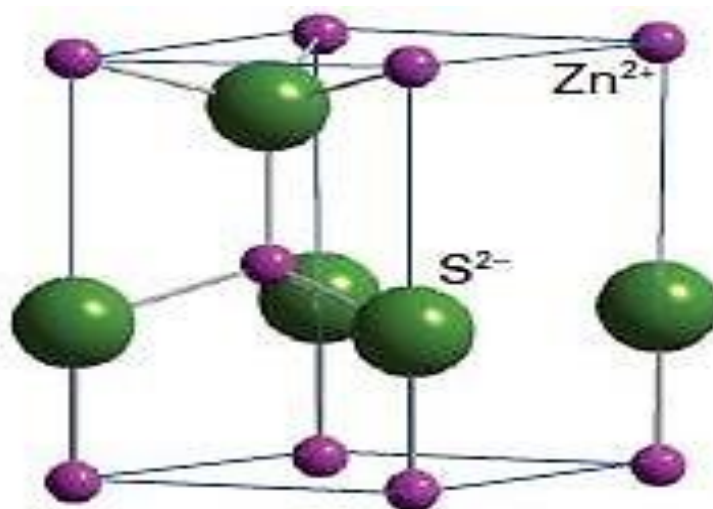


Рис.3.1.16

Структура вюртцита является производной от расширенной гексагональной плотнейшей упаковки анионов, в которой катионы занимают один тип тетраэдрических пустот.

Структура арсенида никеля. Структура арсенида никеля NiAs (рис.3.1.17) также основана на расширенной искаженной ГПУ анионов, в которой атомы Ni занимают октаэдрические пустоты, а атомы As находятся в центрах тригональных призм из атомов никеля. В этом структурном типе кристаллизуются NiS, FeS, а также некоторые другие сульфиды. Структура арсенида никеля типична для соединений MX, которые содержат поляризуемые катионы и поляризуемые анионы, что позволяет сделать предположение о преимущественно ковалентном характере связей в этих соединениях. Следует отметить, однако, что нет соединений, кристаллизующихся в этом структурном типе, в которых анионы реально образуют идеальную ГПУ, потому что слои сближены в результате взаимодействия металл-металл.

Структура арсенида никеля основана на расширенной искаженной ГПУ анионов, в которой катионы занимают октаэдрические пустоты.

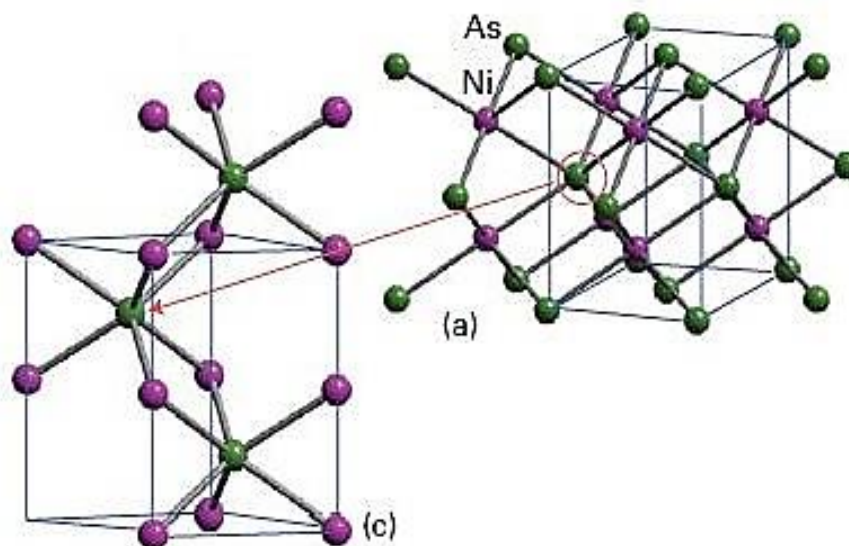


Рис.3.1.17. Структура арсенида никеля, производная от ГПУ (рис.3.1.3, в).

Следует отметить призматическую и тригонально-антипризматическую локальную координацию атомов As и Ni соответственно.

Структура рутила. Структура рутила (рис.3.1.18) получила свое название от рутила — минерала оксида титана (IV) TiO_2 . Это также пример ГПУ анионов, но катионы занимают только половину октаэдрических пустот. Такая упаковка отражает стремление атомов титана к октаэдрическому окружению. Каждый атом Ti окружен шестью атомами кислорода O, а каждый атом кислорода — тремя атомами титана, следовательно, структура рутила имеет (6,3)-координацию. В структуре рутила кристаллизуются основная руда олова, касситерит, а также ряд фторидов (табл-3.1.2).

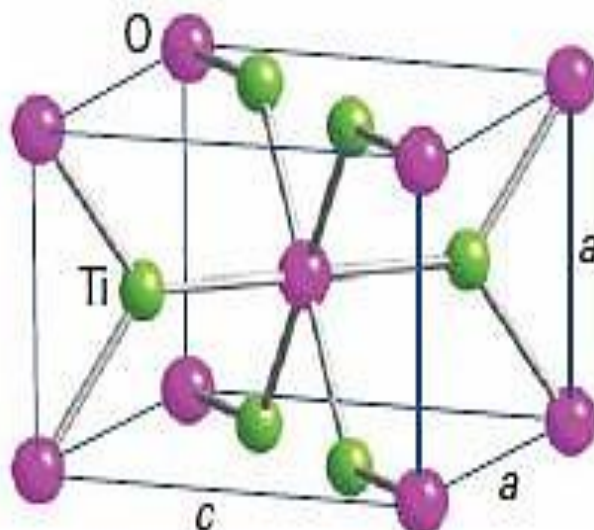


Рис.3.1.18. Структура рутила, одной из полиморфных модификаций TiO_2 .

Структура рутила состоит из ГПУ анионов, в которой катионы занимают половину октаэдрических пустот.

Структура перовскита. Минерал перовскит CaTiO_3 обладает структурой, которая является прототипом структур многих соединений состава ABX_3 (см. табл-3.1.2), особенно оксидов. Идеальная структура перовскита (рис.3.1.19) — кубическая с атомами А, окруженными 12 атомами Х, и атомами В, окруженными 6 атомами Х (Рис.3.19). Сумма зарядов катионов А и В должна быть равна 6, что может достигаться несколькими способами (среди них $\text{A}^{2+} \text{B}^{4+}$ и $\text{A}^{3+} \text{B}^{3+}$), включая возможность образования смешанных оксидов формулы $\text{A}(\text{B}_{0,5}\text{V}_{0,5})\text{O}_3$, например $\text{La}(\text{Ni}_{0,5}\text{Ir}_{0,5})\text{O}_3$.

Структура перовскита характерна для материалов, обладающих интересными электрическими свойствами: пьезоэлектриков, ферроэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников.

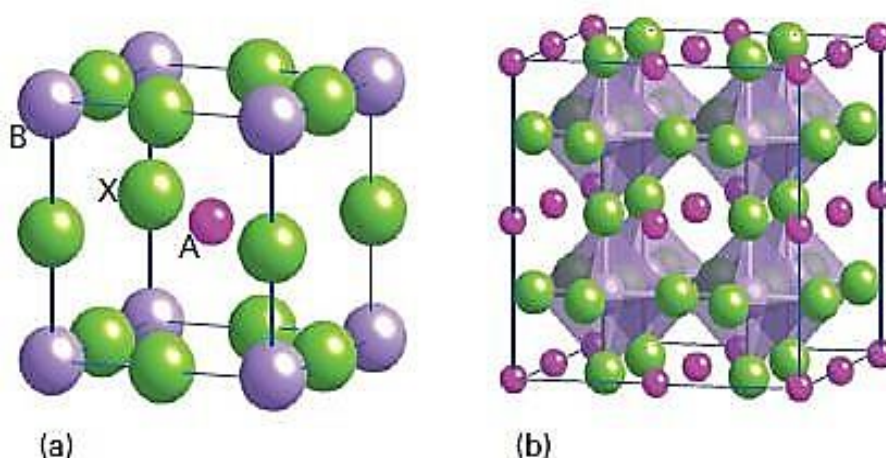


Рис.3.1.19. Структура перовскита ABX_3 , минерала CaTiO_3 .

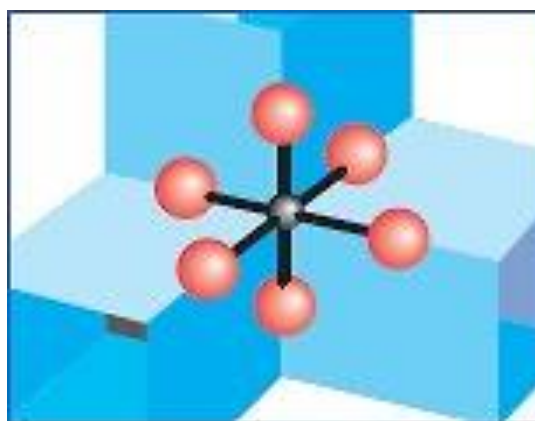


Рис.3.1.20. Локальное координационное окружение атома титана в перовските.

Структура перовскита (ABX_3) — кубическая с атомами А, окруженными 12 атомами Х, и атомами В, окруженными 6 атомами Х.

Шпинели. Формула минерала шпинели — MgAl_2O_4 , в общем случае шпинели имеют формулу AB_2O_4 . Структура шпинели состоит из ГЦК решетки ионов O^{2-} , в которой катионы А занимают одну восьмую часть тетраэдрических пустот, а катионы В — половину октаэдрических пустот (рис.3.1.21). Формулу шпинели иногда записывают как $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$, в квадратные скобки заключены катионы, имеющие октаэдрическую координацию.

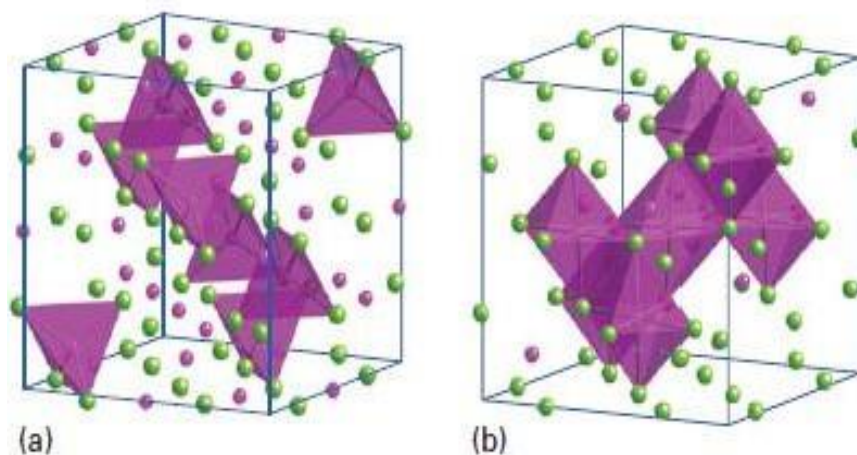


Рис.3.1.21. Структура шпинели AB_2O_4 состоит из ГЦК решетки ионов O^{2-} , которой катионы А занимают одну восьмую часть тетраэдрических пустот, а катионы В — половину октаэдрических пустот.

В структурном типе шпинели кристаллизуются некоторые простые оксиды элементов d-блока, например Fe_3O_4 , Co_3O_4 и Mn_3O_4 . Заметим, что в этих соединениях катионы А и В — это один и тот же элемент. Существует также обращенная шпинель, в которой распределение катионов соответствует формуле $B[AB]O_4$. Шпинель и обращенная шпинель обсуждаются в разд.

Структура шпинели AB_2O_4 состоит из ГЦК решетки ионов O^{2-} , в которой катионы А занимают одну восьмую часть тетраэдрических пустот, а катионы В — половину октаэдрических пустот.

3.1.16. Ионные радиусы

Общие закономерности в изменении ионных радиусов такие же, как и для атомных радиусов:

В одном периоде ионные радиусы слева направо ионные радиусы уменьшаются. В одной группе ионные радиусы сверху вниз наблюдается увеличение ионных радиусов (кроме лантаноидного сжатия).

Когда ион может существовать в разном координационном окружении, его ионный радиус увеличивается с ростом координационного числа (рис.3.1.22).

Если элемент может образовывать катионы с различным зарядом, то для данного координационного числа его ионный радиус будет уменьшаться с увеличением заряда.

Поскольку образование положительно заряженных ионов связано с отдачей части электронов, а значит, с увеличением притяжения ядра для оставшихся, то катионы обычно меньше, чем анионы для элементов с близкими атомными номерами.

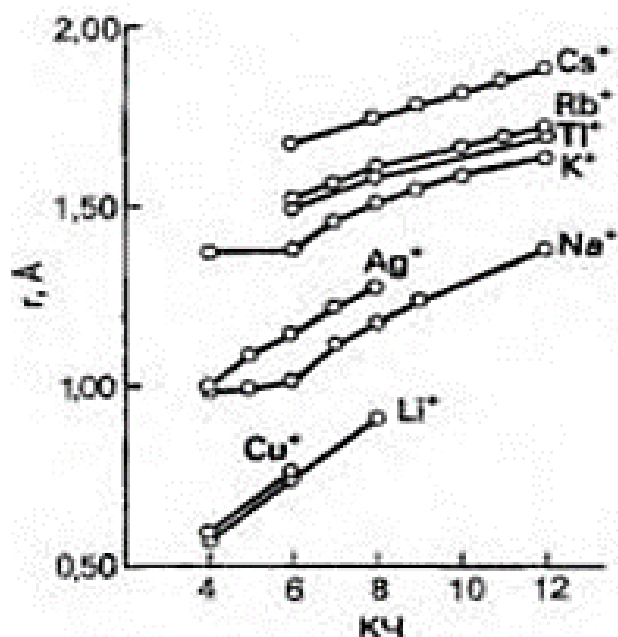


Рис.3.1.22. Изменение ионного радиуса в зависимости координационного числа.

Ионные радиусы определяются относительно одного выбранного типа иона. Ионные радиусы увеличиваются при движении вниз по группе, уменьшаются в пределах одного периода, увеличиваются с возрастанием координационного числа и уменьшаются с увеличением заряда.

Катионы в высших степенях окисления стабилизируются большими анионами. Большие катионы стабилизируют большие анионы (и наоборот).

Температуры разложения термически неустойчивых соединений увеличиваются с увеличением радиуса катиона. Чем больше энтальпия реакции, тем выше температура разложения.

Катионы в высших степенях окисления стабилизируются маленькими анионами.

Соединения, содержащие ионы с существенно разными радиусами, как правило, растворимы в воде. И наоборот, наименее растворимые в воде соли состоят из ионов с близкими радиусами.

ПЕД. ТЕХНОЛОГИИ ПО ТЕМЕ: МЕТОД «БУМЕРАНГ».

Студентов делят на 4-5 группы. Каждой группе дают подготовленные задания. Группы в течение примерно 10-15 минут, коллективно обсуждают вопросы и готовят правильные ответы. Затем группы поменяются заданиями, с целью ознакомления. После чего каждая группа отвечает на свои вопросы. Члены другой группы могут задавать вопросы дополнительно. В конце преподаватель сделает общий вывод и оценивает студентов.

Задание 1.

1. Структуры простых твердых тел.
2. Элементарная ячейка.
3. Плотнейшие шаровые упаковки.
4. Пустоты в плотнейших упаковках.

Задание 2.

1. Тетраэдрическая пустота.
2. Октаэдрическая пустота.
3. Структуры металлов.
4. Политипия.

Задание 3.

1. Структуры, не являющиеся плотнейшими упаковками.
2. Рентгеноструктурный анализ.
3. Полиморфизм металлов.
4. Сплавы.

Задание 4.

1. Структура каменной соли.
2. Структура хлорида цезия.
3. Структура сфалерита.
4. Структуры флюорита и антифлюорита.

Задание 5.

1. Структура вюртцита.
2. Структура арсенида никеля.
3. Структура рутила.
4. Структура перовскита.

Вопросы по теме:

1. Рентгеноструктурный анализ.
2. Полиморфизм металлов.
3. Твердые растворы замещения.
4. Твердые растворы внедрения неметаллов.
5. Интерметаллиды.
6. Ионные соединения.
7. Основные структурные типы ионных соединений.
8. Шпинели.
9. Ионные радиусы.

Лабораторная работа №8. Строение простых твердых тел. Строение ионных соединений и металлов

Опыты

Цель лабораторной работы: ознакомить студентов процессом кристаллизации.

Нужные приборы и реактивы: Соль Мора, растворы медного купороса, фарфоровая чашечки, весы и разновесы, мерные цилиндры, колбы и стаканы.

Опыты по выращиванию кристаллов.

1. Выращивание кристаллов соли мора

Приготовление соли Мора: В стакан помещают 60 г сульфата аммония и 138 г кристаллогидрата сульфата железа (II) (7 моль воды). Если в наличие имеется соль Мора в стакан можно ввести 198 г соли Мора (рис.3.1.23.).



Рис.3.1.23. Растворение соли Мора в горячей воде.

Приготовление раствора: в 1-литровый стакан вводят 198 г соли Мора и добавляют 700 мл кипяченной воды и перемешивают до растворения. Полученный раствор оставляют на один день (рис.3.1.24.) Отфильтруем на второй стакан. Оставшийся в первом стакане зеленые кристаллики отделяют и помещают отдельно в другой сосуд.



Рис.3.24. Состояние раствора через 1 сутки.



Рис. 3.1.25. Процесс фильтрации на второй стакан.

Из оставшихся кристалликов выбирают один монокристалл и бросают этого кристалла во второй стакан (рис. 3.1.25), раствор которого заранее отфильтровывают до введения кристалла. Через несколько дней можно увидит выращенный большой зеленый кристалл. Удаляют влажность выращенного большого кристалла с фильтровальной бумагой и наносят бесцветный лак (рис.3.1.26).



Рис.3.1.26. Выращенный большой кристалл на втором стакане.

2. Выращивание кристаллов медного купороса

В 200 мл стакан вводят 3 столовые ложки медного купороса, наливают в стакан 100 мл кипяченной, горячей воды и перемешивают до образования насыщенного раствора. После образования насыщенного раствора, отфильтруют раствор и вводят на второй стакан. В фильтрат бросают 3-4 маленьких кристалликов медного купороса и оставляют на один день (рис.3.1.27). Через день можно увидеть выращенный кристалл. Раствор со второго стакана осторожно выливают на 3 - стакан. Отделяют один монокристаллик со 2 - стакана и привязывают нейлоновой ниткой, опускают в раствор купороса меди.



Рис. 3.1.27. Растворение купороса меди в горячей воде.

Через несколько дней (примерно 1 неделя) получают более заметный синий кристалл сульфата меди (II). Чтобы превратить кристалла в большой монокристалл в отфильтрованном растворе выращивают кристалла.



Рис.1.3.28. Образование монокристалла из раствора медного купороса.

Этот процесс можно продолжают в течении месяца. Но не надо забывать, каждый раз отфильтровать раствор, потому что за неделю раствор загрязняется и если его не отфильтровать то, это может влиять на свойства монокристалла. Через 4-5 недель выделяют достаточно крупный кристалл, из которого удаляют влагу с помощью фильтровальной бумаги и наносят бесцветный лак (рис.3.1.28).

Вопросы по теме:

1. Перечисляйте структуры, относящиеся к ионным соединениям.
2. Кристалльная решетка поваренной соли. Укажите координационные числа катионов и анионов в решетке.
3. Перечисляйте основные кристалльные структуры металлов.
4. Приведите пример к металлам с гексагональным кубическим строением.
5. Основное отличие ионной и металлической связи.
6. Дайте характеристику рутильной структуре.
7. Дайте полную характеристику структуры хлорида цезия.
8. В чем заключаются отличия в структурах флюорита и антифлюорита.

Тестовые задания

1. Сколько видов веществ различаются по форме структуры и каковы они бывают?

- A) 3 типа, твердый, жидкий, газ; B) 4 типа, молекулярный, ион, металл и атом;
C) 2 типа, аморфный и кристаллический;
D) 4 типа, твердый, жидкий, газовый и плазменный

2. Найдите правильный ответ для основ, описывающих кристаллическую структуру.

- 1) Тип кристаллической решетки 2) Размеры элементарной ячейки
3) Размер атомов в ячейке 4) Пространственная группа 5) Координационные числа всех атомов 6) Количество единиц формулы на ячейку
A) 1,3,6 B) 1,4,5 C) 2,3,5,6 D) 1,2,3,4,5,6

3. ... отдельный кристалл, характеризующийся непрерывной кристаллической решеткой и анизотропными свойствами.

- A) Монокристалл B) Поликристалл C) Мега кристалл D) Аморфное вещество

4. Перечислите кристаллы (а, б) и их свойства ниже.

а) монокристаллический б) поликристаллический

- 1) правильная геометрическая форма; 2) постоянная температура плавления;
3) изотропия; 4) правильная форма; 5) наличие анизотропии.
A) а-1,2,3; б-2,4,5 B) а-1,2; б-2,4 C) а-1,5; б-3,4 D) а-1,2,5; б-2,3,4

5. Какие свойства анизотропии кристаллов наблюдаются?

- A) светопроницаемость B) электропроводность
C) теплопроводность D) все ответы верны

6. Выберите вещество, которое не имеет постоянной температуры плавления.

- A) купорос меди B) абрикосовый клей
C) кристаллическая сода D) серебро

7. Найдите вещества, в которых наблюдается гексагональная плотнейшая упаковка ионов металла.

- A) Cu, Ni, Pb B) Ba, Cr, Fe C) Co, Mg, Ti D) Po

8. Найдите вещества, в которых наблюдается кубическая плотнейшая упаковка металлов.

- A) Cu, Ni, Pb B) Ba, Cr, Fe C) Co, Mg, Ti D) Po

9. Найти группу веществ или вещество примитивно кубической структурой.

- A) Cu, Ni, Pb B) Ba, Cr, Fe C) Co, Mg, Ti D) Po

10. Найдите правильный ответ для кристаллической структуры характерной для рутила.

- A) CaF₂, UO₂ B) K₂O, K₂S C) CaO, TiO D) MnO₂, SnO₂

ГЛАВА 4. ХИМИЯ РАСТВОРОВ РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

4.1.1. Растворы

Растворами называются однородные (гомогенные) твердые или жидкие или же газообразные системы, состоящие из двух и более компонентов (составных частей), относительное количество которых могут изменяться в широких пределах.

Растворы имеют огромное значение для живого организма. Например, кровь, лимфа, слюна являются растворами. Растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями и механическими смесями. Однородность растворов сближает их с химическими соединениями. Процесс растворения, как и химическая реакция, проходит с выделением или поглощением тепла.

Вместе с тем растворы нельзя считать химическими соединениями в полном смысле этого слова, так как раствор одного и того же вещества может иметь разный количественный состав, а у химических соединений состав постоянный. Другими словами, соотношение растворенного вещества и растворителя в растворе могут быть различными.

При приготовлении раствора, компоненты которого не изменяют агрегатное состояние, считается растворителем. В растворе один компонент распределяется в другом в молекулярном, ионе или атомном состоянии, составляя однородную систему. Растворы бывают в газообразном, жидком и твердом виде.

Газовые растворы. Примером может быть обычный воздух. В состав воздуха входят азот по объему 78,0%, кислород 20,94%, углекислый газ, водяные пары, инертные газы и другие. Общее давление смеси газов равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь. При повышении температуры растворимость газов понижается. Причина этого является то, что процесс растворения газов является – экзотермическим процессом.

Закон Генри: Масса газа, растворившегося в данном объеме жидкости при постоянной температуре, прямо пропорциональна парциальному давлению газа:

$$C=k \cdot P$$

C – растворимость газа; k – постоянная Генри; P – давление газа.

Закон Генри-Дальтона: если в жидкости растворена смесь газов, то растворимость каждого газа прямо пропорциональна давлению этого газа.

Газы подчиняются закону Генри при не очень высоком давлении и в случае, если они не вступают в химическое взаимодействие друг с другом.

Закон Сеченова: С повышением концентрации электролита в растворе, растворимость газа в нем понижается.

$$N = N_0 \cdot e^{-K \cdot C}$$

N_0 – растворимость газа в чистом растворителе; K – константа Сеченова, зависящая от температуры и природы электролита; C – концентрация электролита (моль/л), N – растворимость газа в электролите.

Д.И.Менделеев предложил, что в растворе между частицами растворяемого вещества и растворителя возникает взаимодействие, в результате чего происходит растворение и частицы растворенного вещества, распределяясь в объеме раствора, оказываются окруженными оболочками из молекул растворителя. Такая оболочка называется *сольватной*. Если растворителем является вода, то оболочка называется *гидратной*.

Понижение растворимости газов в растворах электролита, зависит от гидратации. Из-за процесса гидратации, каждый ион окружен молекулами воды и за счет этого растворимость газа понижается.

Жидкие растворы. Известно, что растворимость твердых веществ и газов в воде происходит до достижения определенной концентрации, а потом образуются насыщенные растворы. Некоторые жидкости, например, спирт, глицерин хорошо растворимы в воде, но есть и плохо растворимые вещества, например, фенол плохо растворим в холодной воде, но с повышением температуры растворимость его увеличивается. А при температуре $+66,45^\circ\text{C}$ растворимость фенола становится безграничной. Эта температура называется «критической точкой растворимости».

Растворимость твердых веществ с повышением температуры увеличивается, газов – уменьшается. Повышение давления увеличивает растворимость газов.

4.1.2. Концентрация растворов

Концентрацией раствора называется количество растворенного вещества, содержащегося в определенном количестве раствора или растворителя.

1. Массовая доля растворенного вещества – это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора.

$$W = \frac{m_1}{m_2}; \quad W\% = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100\%$$

W – массовая доля растворенного вещества; $W\%$ – процентная концентрация; m_1 – масса растворенного вещества, г; m_2 – масса раствора, г.

2. Молярная концентрация – количество растворенного вещества в 1л раствора.

$$C_M = \frac{n}{V}; \quad C_M = \frac{m}{M \cdot V}$$

C_M – молярная концентрация; m – масса растворенного вещества, г; M – молекулярная масса растворенного вещества, г/моль; n – мольное количество растворенного вещества.

Так, 0,5 М NaOH означает, раствор в каждом литре которого содержится 0,5 моль NaOH (20 г), т.е. $C_M=0,5$ моль/л.

3. Если в 1 л его содержится 1 моль-экв. растворенного вещества, то такую концентрацию называют молярной:

$$C_H = \frac{m}{E \cdot V}.$$

C_H – нормальная концентрация; E – эквивалентная масса растворенного вещества, г.

Так 0,5 н H_2SO_4 означает, раствор серной кислоты, в каждом литре которого содержится 0,5 эквивалентной массы (24,5 г) H_2SO_4 .

4. Молярная доля – это соотношение количества моль растворенного вещества к общему числу молей всех веществ, находящихся в растворе.

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_0}, \quad N_0 = \frac{n_0}{n_1 + n_0}.$$

N_1 – молярная доля растворенного вещества; N_0 – молярная доля растворителя; n_1 – молярное количество растворенного вещества, моль; n_0 – молярное количество растворителя, моль.

5. Титр – количество растворенного вещества (мг) в 1 мл раствора:

$$T = \frac{C_M \cdot M}{1000}; \quad T = \frac{C_n \cdot E}{1000}.$$

Из процентной концентрации можно вычислить молярную и нормальную концентрацию:

$$C_M = \frac{W\% \cdot \rho \cdot 10}{M}; \quad C_n = \frac{W\% \cdot \rho \cdot 10}{E}.$$

При титровании кислот и оснований применяется следующая формула:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad \frac{C_1}{C_2} = \frac{V_2}{V_1}. \text{ Зная объем титруемого основания и концентрацию}$$

кислоты, а также объем кислоты ушедшего на титрование легко рассчитать концентрацию основания.

4.1.3. Растворимость. Механизм растворения.

Способность вещества растворяться в том или ином растворителе называется растворимостью. Переход растворяемого вещества в раствор идет самопроизвольно так, как этот процесс сопровождается уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G < 0$), и раствор остается ненасыщенным. Наряду с этим происходит и обратный процесс – его выделение. Со временем скорости этих процессов выравниваются, и наступает динамическое равновесие, при котором состав системы не меняется. Энтальпийные и энтропийные факторы процесса становятся одинаковыми ($\Delta G=0$), т.е. раствор становится насыщенным. В такой системе неопределенно долго могут существовать без каких-либо изменений раствор и избыток растворяемого вещества. Равновесие может быть нарушено при изменении температуры, давления или введения других веществ в раствор.

Мерой растворимости вещества при данных условиях служит концентрация его насыщенного раствора. По растворимости твердые вещества делят на хорошо растворимые, малорастворимые и практически нерастворимые.

Если в 100 г воды при 20°C растворяется более 10 г вещества, то такое вещество считается *хорошо растворимым*.

Если при тех же условиях растворяется 0,01-1 г, то такое вещество *малорастворимое*.

Если при этих условиях в раствор переходит менее 0,01 г вещества, то его относят к *практически нерастворимым*.

Это деление является довольно условным и не существует нерастворимых веществ. Растворимость большинства твердых веществ с понижением температуры уменьшается, поэтому при охлаждении насыщенных растворов часть вещества выделяется в кристаллическом виде. Это объясняется тем, что одно и то же вещество при различных температурах обладает различной растворимостью.

Выделение вещества при охлаждении горячего насыщенного раствора называется кристаллизацией.

Если охлаждение насыщенного раствора производить медленно, исключая попадание в него кристаллов растворенного вещества, то кристаллизация может и не произойти, хотя при понижении температуры содержание растворенного вещества значительно выше, чем требуется для образования насыщенного при данной температуре раствора. Такие растворы называются *пересыщенными*. Кривые растворимости некоторых солей в зависимости от температуры приведены на рис.4.1.1.

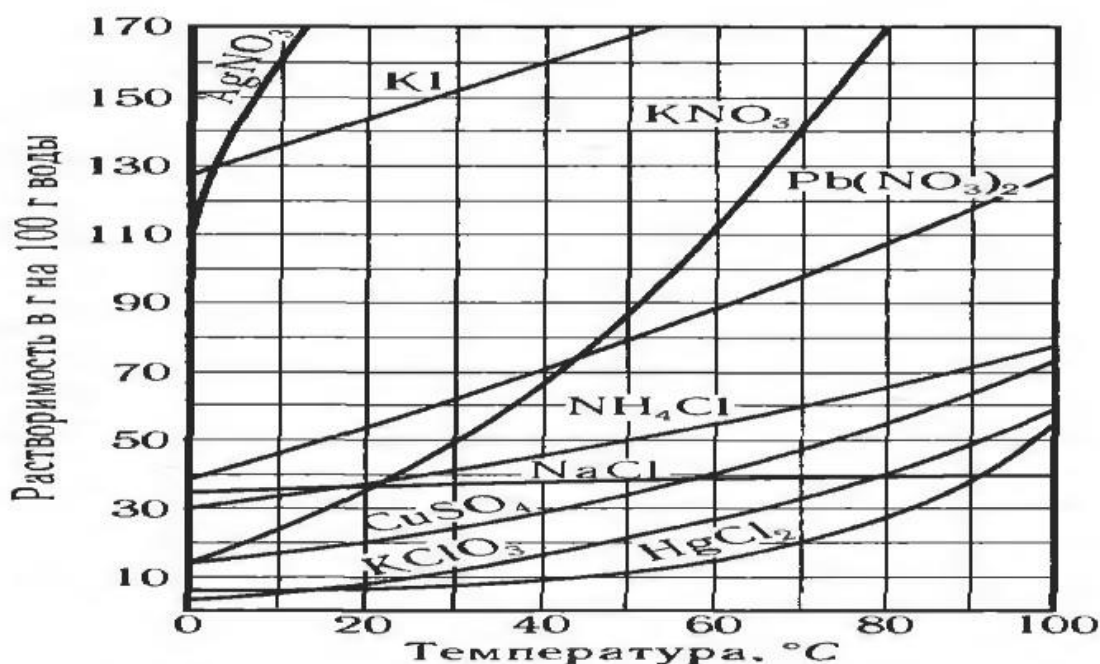


Рис.4.1.1. Зависимость растворимости некоторых солей в воде от температуры.

Если в пересыщенный раствор внести кристаллик растворенного вещества, то на поверхности внесенного кристалла начинается кристаллизация и избыток растворенного вещества выделяется в форме кристаллов. Раствор из пересыщенного превращается насыщенный. Зачастую кристаллизация из пересыщенного раствора начинается от легкого сотрясения раствора. Этот же эффект и достигается в том случае если в раствор внести стеклянную палочку и потереть о стенки сосуда. Растворимость различных веществ по-разному зависит от температуры, природы растворителя и растворяемого вещества. Зависимость между растворимостью и температурой обычно выражают графически.

Растворимость соли очень быстро возрастает с повышением температуры, увеличиваясь от 5 г Na_2SO_4 на 100г воды при 0°C до 55 г при $32,4^\circ\text{C}$. Выше $32,4^\circ\text{C}$ растворимость этой соли быстро уменьшается с повышением температуры; от 55 г при $32,4^\circ\text{C}$ до 42 г при 100°C . При $32,4^\circ\text{C}$ кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ распадается и переходит в безводную соль (рис.4.1.2).

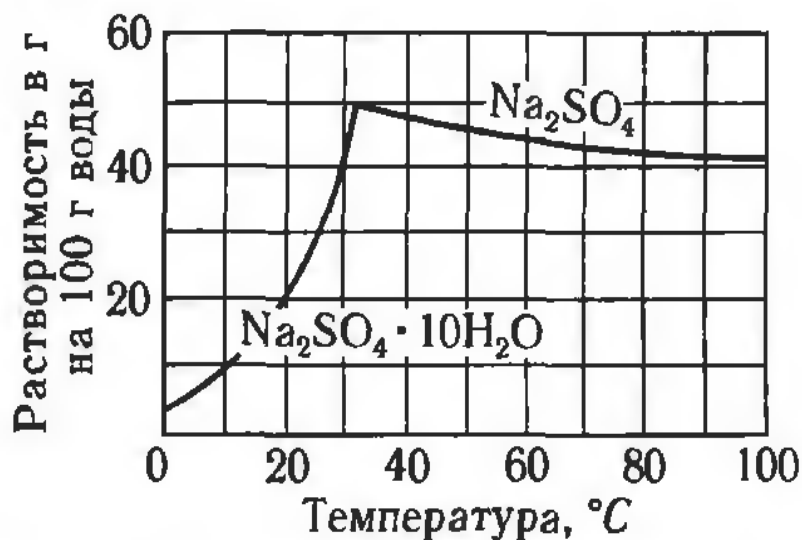


Рис.4.1.2. Зависимость растворимости сульфата натрия в воде от температуры.

Растворение представляет собой сложный физико-химический процесс и в зависимости от природы растворителя и растворенного вещества может преобладать либо физическая, либо химическая. Обычно физический процесс всегда предшествует химическому явлению.

Механизм растворения. Молекулы растворителя со всех сторон окружают частицы растворяемого вещества и под действием сил межмолекулярного притяжения, которые, в конце концов, преодолевают силы сцепления между частицами растворяемого вещества, отрывают их друг от друга. Вследствие диффузии частицы растворяемого вещества постепенно равномерно распределяются по всему объему раствора. Такова сущность процесса растворения в простейшем случае, если бы между растворителем и растворенным веществом не происходило химических процессов.

При растворении твердых веществ разрушение кристаллической решетки растворяемого вещества и распределение его частиц в большом объеме всегда поглощается поглощением теплоты, и влекут за собой охлаждение раствора.

Взаимодействие молекул растворяемого вещества с молекулами растворителя называется *сольватацией*. А продукты *сольватами*. В том случае, когда в качестве растворителя используется вода, то процесс называется *гидратацией*. А продукты *гидратами*. Образование сольватов может протекать самыми различными путями в зависимости от природы растворителя и растворяемого вещества. Так, если растворяются вещества с ионной структурой, то молекулы растворителя удерживаются у образовавшегося иона за счет электростатических сил взаимодействия. Например; если растворенное вещество имеет ионную структуру (NaCl), а растворитель полярную (рис.4.1.3). То процесс растворения можно представить так:

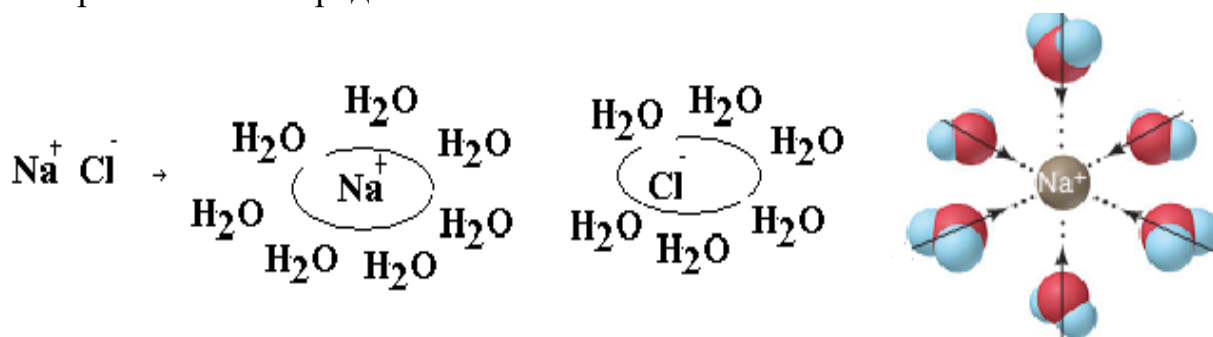


Рис.4.1.3. Образование гидратированных ионов натрия и хлора.

Установлено, что ионы натрия находятся фактически в октаэдрическом окружении с молекулами воды. При этом также ионы хлора также гидратированы. При донорно-акцепторном взаимодействии растворяемого вещества с растворителем ионы растворенного вещества обычно являются акцепторами, а молекулы растворителя – донорами электронных пар. Например:



Растворение можно рассматривать в виде следующих последовательных процессов:

1. Разрушение связей в исходном веществе с поглощением энергии (эндотермический процесс).
2. Сольватация (гидратация) частиц с образованием сольватов (гидратов) и выделением энергии (экзотермический процесс).

Часто образующиеся сольваты (гидраты) могут быть настолько прочны, что их можно выделить из раствора в кристаллическом состоянии. Такие кристаллы, содержащиеся в связанном виде молекулы растворителя, называются *кристаллосольватами* (если растворитель вода – то *кристаллогидратами*). Например: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ –медный купорос; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ –кристаллическая сода; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ –горькая соль.

Растворимость зависит еще от температуры и давления. Если вещество в растворе больше не растворяется, то такой раствор называется насыщенным.

Если в данном растворе вещество продолжает растворяться, то раствор называется ненасыщенным. В насыщенном растворе между осадком и раствором возникает равновесие. Отделив осадок от раствора или немного выпарив или остудив, можно опять достичь насыщенность раствора. При нагревании насыщенного раствора опять получается пересыщенный раствор. В пересыщенных растворах количество растворенных веществ больше, чем в насыщенных. Пересыщенный раствор весьма неустойчив даже при легком прикосновении, лишняя часть вещества выпадает в осадок.

Примеры решения задач

Пример 1. 20 г поваренной соли растворено в 110 г воды. Рассчитайте массовую долю раствора.

Решение. Надо найти массу раствора: $m_2 = m_1 + m_0 = 20 + 110 = 130$ г

Рассчитаем массовую долю раствора:

$$w \% = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 = \frac{20}{130} \cdot 100 = 15,39\%$$

Пример 2. Сколько г воды и глюкозы необходимо для приготовления 50 г 0,2 % раствора?

Решение. Находим массу растворенного вещества:

$$m_1 = \frac{W\% \cdot m_2}{100} = \frac{0,2 \cdot 50}{100} = 0,1 \text{ г}$$

Определяем массу воды: $m_0 = m_2 - m_1 = 50 - 0,1 = 49,9$ г

Ответ: 0,1 г глюкоза и 49,9 г воды.

Пример 3. Найди массу кристаллогидрата и воды для приготовления 150 г 5% -ного раствора сульфата меди (II)?

Решение. С начала найдем массу сульфата меди (II).

$$m_1 = \frac{W\% \cdot m_2}{100} = \frac{5 \cdot 150}{100} = 7,5 \text{ г}$$

Находим массу кристаллогидрата, который содержит 7,5 г безводной соли.

$$\begin{array}{r} \text{CuSO}_4 \quad - \quad \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \\ 160 \text{ г} \quad - \quad 250 \text{ г} \\ 7,5 \text{ г} \quad - \quad X \text{ г} \\ X = \frac{7,5 \cdot 250}{160} = 11,72 \end{array}$$

Рассчитываем массу воды для приготовления этого раствора: $m_{\text{воды}} = 150 - 11,72 = 138,28$ г

Ответ: 11,72 г кристаллогидрата; 138,28 г воды.

Пример 4. Найдите массовую долю раствора соляной кислоты полученная растворением 1 объема 37% соляной кислоты ($d=1,19 \text{ г/см}^3$) и 4 объема воды?

Решение. Произвольно отбираем объема раствора исходной кислоты равным 1 л и добавленную воды также равным 4 л:

$$m = V \cdot \rho = 1000 \text{ мл} \cdot 1,19 \text{ г/мл} = 1190 \text{ г}$$

Для воды плотность равно 1 г/см^3 то вода добавляется в количестве 4000 г. Определяем массу растворенного вещества в 1 л раствора кислоты:

$$m_1 = \frac{W\% \cdot m_2}{100} = \frac{37 \cdot 1190}{100} = 440,3 \text{ г}$$

Определяем массу раствора после добавления воды:

$$m_2 = 1190 + 4000 = 5190 \text{ г.}$$

Рассчитаем массовую долю полученного раствора соляной кислоты:

$$W\% = \frac{m_1}{m_2} = \frac{440,3}{5190} = 0,0848$$

Ответ: 0,0848.

Пример 5. Определите объем 68% азотной кислоты ($\rho=1,44 \text{ г/см}^3$) воды для приготовления 40 г 12 % -ного раствора азотной кислоты?

Решение. Находим массу растворенного вещества в составе 40 г 12% азотной кислоты:

$$m_2 = \frac{W\% \cdot m_1}{100} = \frac{12 \cdot 40}{100} = 4,8 \text{ г}$$

Рассчитаем массу 68% -ной азотной кислоты, которая может содержать растворенного вещества в количестве 4,8 г HNO_3 :

$$m_2 = \frac{m_1 \cdot 100}{W\%} = \frac{4,8 \cdot 100}{68} = 7,06 \text{ г}$$

Рассчитаем объема 68 %-ного раствора HNO_3 :

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{7,06}{1,44} = 4,9 \text{ мл}$$

Определяем массу воды: $m_{\text{воды}} = 40 - 7,06 = 32,94 \text{ г}$ или 32,94 мл.

Ответ: 4,9 мл 68 % -ного раствора кислоты и 32,94 мл воды.

Пример 6. Какой объем 96%-ного раствора серной кислоты ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$) потребуется для приготовления 250 мл 0,1 н раствора кислоты?

Решение: определяем массу 0,1 н раствора серной кислоты:

Из формулы определяем массу; $m = C_{\text{н}} \cdot E \cdot V$

$$E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{98}{2} = 49 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$V = 250 \text{ мл} = 0,25 \text{ л.} \quad m = 0,1 \cdot 49 \cdot 0,25 = 1,225 \text{ г.}$$

Рассчитываем массу 96 % -ной серной кислоты, который содержит 1,225 г кислоты:

$$m_2 = \frac{m_1 \cdot 100}{W\%} = \frac{1,225 \cdot 100}{96} = 1,276 \text{ г}$$

Определяем объема этой кислоты:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{1,276}{1,84} = 0,69 \text{ мл}$$

Ответ: 0,69 мл.

Пример 7. Определяйте молярную концентрацию раствора гидроксида натрия с объемом 500 мл, если в этом растворе содержится 2,5 г гидроксида натрия?

Решение: воспользуемся с формулой: $C_M = \frac{m}{M \cdot V}$

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{2,5}{40 \cdot 0,5} = 0,125 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

$m_{(\text{NaOH})}$ - 2,5 г; $M_{(\text{NaOH})}$ - 40 г/моль; $V = 500 \text{ мл} = 0,5 \text{ л}$

Ответ: $C_{(\text{NaOH})} = 0,125 \text{ моль/л}$.

Пример 8. Каков объем 0,1 н раствора гидроксида натрия потребуется для нейтрализации 0,15 н раствора серной кислоты с объемом 20 мл?

Решение:

$$C'_H \cdot V' = C''_H \cdot V''$$

$$C'_{\text{H}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 0,15 \text{ н}; V'(\text{H}_2\text{SO}_4) = 20 \text{ мл.}$$

$$C'_{\text{H}(\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot V'(\text{H}_2\text{SO}_4) = C''_{\text{NaOH}} \cdot V''_{\text{NaOH}}$$

$$V''_{\text{NaOH}} = C'_{\text{H}(\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot \frac{V'(\text{H}_2\text{SO}_4)}{C''_{\text{NaOH}}} = 0,15 \cdot \frac{20}{0,1} = 30 \text{ мл.}$$

Ответ: 30 мл.

ПЕД. ТЕХНОЛОГИИ ПО ТЕМЕ: МЕТОД «Выбирай соперника»

Студентов делят на маленькие группы. У преподавателя на руках вопросник с 12–14 вопросами. Вопросы пронумерованы. Студент из 1-й группы выбирает себе соперника из 2-й группы и номер вопроса. Преподаватель читает вопрос. Студент из 2-й группы должен отвечать на вопрос, но если он не сможет отвечать, то студент с 1-й группы, выбравший соперника сам должен отвечать. На дополнение имеют право только студенты выбравшего номер вопроса. А потом студент из 2-й группы выбирает соперника и номер вопроса, и т.д.

Вопросы:

1. Что называется раствором?
2. Какие бывают растворы.
3. Твердые растворы. Примеры.

4. Закон Сеченова.
5. Закон Генри.
6. Законов Генри-Дальтона.
7. Значение в медицине законов Сеченова и Генри-Дальтона.
8. Растворимость.
9. Гидратация и сольватация.
10. Как можно приготовить ненасыщенный, насыщенный, пересыщенные растворы?
11. Молярная доля растворителя и растворенного вещества.
12. Молярная концентрация.
13. Моляльная концентрация.
14. Нормальная концентрация.
15. Титр.

Лабораторная работа №9. Химия растворов. Приготовление растворов определенной концентрации (% , нормальной и молярной)

Опыты

Опыты по приготовлению растворов и по растворимости веществ.

Необходимые приборы и реактивы: Пробирки, термометр, цилиндры разного объёма, мерные колбы, пипетки, штатив с лапками, весы технические с разновесами, бюкс, фильтровальная бумага, воронка, ареометры. Кристаллы: нитрата аммония, гидроксида натрия или калия, тиосульфат натрия, медный купорос, хлорид бария. Концентрированная серная кислота с плотностью 1,84 г/см³, бензол, спирт этиловый, 10 и 22% ные растворы хлорида натрия. 2 н растворы серной и соляной кислоты.

1- опыт. Определение температуры растворения

Взять 2 пробирки и в каждую приливать воды до 1/4 части и измерить температуру. В первую пробирку положить 1-2 г кристалликов нитрата аммония и осторожно перемешивая термометром измерить температуру. Во вторую пробирку положить 4-5 кристалликов едкого натра, перемешивая измерить температуру раствора. Делать выводы о температуре растворения нитрата аммония и едкого натра.

2- опыт. Наблюдать влияние растворителя к веществу.

Взять 2 пробирки и в каждую положить по 1-2 кристалликов йода. В первую пробирку приливать 1 мл раствор бензола, а во вторую столько же этилового спирта и хорошенько встряхивать. После растворения кристалликов йода наблюдать появление, в первой пробирке фиолетовой, а во второй пробирке бурый окраски. Причина разной окраски растворов в том, что молекулы бензола не взаимодействуют с молекулами йода, а полярный растворитель, этиловый спирт, взаимодействуя с молекулами йода, образуют сольватов.

3- опыт. Определение растворимости солей.

Из мелких кристалликов бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$), взвесить на аналитических или технических весах 2 гр., положить в химический стакан (с емкостью 50 мл) и растворить, приливая 10 мл дистиллированной воды. Нагреть до полного растворения. Затем охладить раствор до комнатной температуры. Какой раствор образуется? Отфильтровать, отделить осадок от фильтра. Определить температуру раствора. На технических весах взвесить чистого бюкса. Приливать пипеткой 3 мл точно приготовленного раствора бихромата калия. Бюкс с раствором еще раз взвесить на технических весах. Положить бюкс с раствором без крышки в сушильный шкаф на $90^{\circ}C$ до полного выпаривания воды. Потом температуру шкафа поднимать до $150^{\circ}C$, держать 30 минут. Затем на эксикаторе снизить температуру до комнатной температуры и опять взвесить на весах. Повторить опыт до получения постоянного веса бюкса с солью. Пользуясь полученными данными определить массу раствора, взятую для выпаривания, массу сухой соли и воды в растворе. Нарисовать кривую растворимости $K_2Cr_2O_7$ в данной температуре в 100 гр воде и в 100гр растворе. Определить по кривой линии растворимости соли, растворимость $K_2Cr_2O_7$ при температуре проведенного опыта.

4- опыт. Образование пересыщенного раствора тиосульфата натрия

В 1/4 часть пробирки положить кристалликов ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), и нагревать на медленном огне. Что наблюдаете? Полученный раствор, осторожно, не встряхивая остудить водой из-под крана. Когда доходит температура до комнатной, пробирку резко встряхивайте. Что наблюдаете? Как можно почувствовать выделение температуры?

5- Опыт. Приготовление 5% раствор бихромата калия.

Рассчитать нужное количество дихромата калия для приготовления 5% раствора и взвешивать на технических весах до точности 0,01гр. Рассчитать нужный объём воды для растворения соли. Мерным цилиндром измерить рассчитанный объём воды. В химический стакан положить взвешенную массу дихромата калия и приливать измеренный объём воды и растворять до полного растворения. Измерить температуру раствора. Приливать раствор в цилиндр и измерить плотность с помощью ареометра. Определить (%) раствора по определенной плотности. Вся выполненную работу написать в тетрадь.

6- опыт. Приготовление раствора, конкретной массовой долей

После получения от учителя задание для приготовления:

1) Найти из таблицы плотность раствора $NaCl$, заданной концентрации, для приготовления и определить массу данного раствора; Применяя правило перемешивания найти в каких массовых соотношениях надо перемешать 22 и 10% растворы;

Составив пропорции, определить необходимую массу 22% и 10% растворов в граммах для приготовления раствора заданной концентрации;

2) Найти из таблицы плотности 22 и 10% растворов и определить объем необходимой для приготовления раствора по формуле:

$$V = \frac{m}{d}$$

3) Мерным цилиндром измерить рассчитанные объемы 22% и 10% растворов. Перемещать растворы в химическом стакане. Измерить плотность полученного раствора ареометром. Сравните определенную плотность с табличными данными, и найти погрешность опыта.

7- опыт. Приготовление 0.1 М раствор хлорида бария

Определить массу $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ для приготовления 500 мл 0,1 М раствора хлорида бария. Для этого в бюксе с известной массой взвесить на техническом весе рассчитанное количество $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с точностью 0,01гр. Взвешенную массу соли положить в 500 мл мерную колбу. Оставшуюся в воронке остатки соли промывать дистиллированной водой. Наливать до половины колбы воды и растворять соль при встряхивании. После полного растворения наполнить колбу до метки. Закрыв колбу с пробкой, раствор хорошенько взболтать. Измерить плотность полученного раствора ареометром. Сравните определенную плотность с табличными данными.

8- опыт. Приготовление 0.1 Н раствор серной кислоты

Определить массовую долю серной кислоты, по таблице, измеряя ее плотность. Рассчитать необходимую массу серной кислоты для приготовления 500 мл 0,1Н раствора серной кислоты из известной процентной концентрации и затем перевести массу в объем. Наливать в 500 мл мерную колбу до половины воды и приливать осторожно с помощью воронки, отмеренный объем H_2SO_4 . Промывать воронку водой и взболтать колбу. После остывания колбы до комнатной температуры приливать воды до метки колбы. Закрыв колбу пробкой перемещать раствор. Измерить плотность полученного раствора ареометром. Определить молярность и нормальность раствора.

Вопросы и задание

1. 5 г поваренную соль растворяли в 40 г воды. Определить массовую долю хлорида натрия в растворе.
2. Сколько глюкозы и воды нужно взять, для приготовления 300 г 2% ного раствора глюкозы?
3. В каком количестве воды надо растворить 4,5 г поваренной соли для того, чтобы получить 0,9% раствор соли?
4. Сколько медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и воды нужно взять для приготовления 200 г 5% раствора CuSO_4 ?

5. Какой объем ортофосфорной кислоты нужно взять для приготовления 100 мл 0,02 н раствор H_3PO_4 ?
6. Сколько гр $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления 250 мл 0,1 М раствора тиосульфата натрия?
7. Определите нормальную концентрацию 500 мл раствора в составе котором имеется 30 гр AlCl_3 .
8. При нормальных условиях 2 л хлора растворили в 5 литрах воды. Принимая объем раствора постоянным определить массовую долю хлора в растворе и рассчитать молярную концентрацию раствора.
9. Определить молярную концентрацию серной кислоты, плотность которого равна 1,14 г/см³.
10. Определить молярную концентрацию 5% ного раствора хлорида калия.
11. Какой объем 37% ной ($\rho=1,19$ г/см³) соляной кислоты и воды понадобится для приготовления 1 л 10% ($\rho = 1,049$ г/см³) ный раствор?
12. Сколько 60% азотной кислоты нужно добавить к 500 мл воды, чтобы получить 15% раствор HNO_3 ?
13. Какой объем 68% азотной кислоты нужно взять, для приготовления 50 мл 2 Н. раствора HNO_3 ?
14. Для нейтрализации 25 мл раствора H_2SO_4 израсходовалось 40 мл 0,1 Н раствор NaOH . Определить нормальную концентрацию кислоты.
15. Какой объем 15% раствора сульфата хрома (III) и кристаллогидрата $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления 795 г 20% раствор сульфата хрома (III)?
16. Какой объем 3 М NaCl с плотностью 1,12 г/см³ нужно растворять в 200 г воды, чтобы получилось 10% раствор NaCl ?
17. Определить молярную, молярную концентрацию и титр 20%-ного раствора ($\rho=1,22$ г/см³) NaOH .
18. Сколько сульфата бария осаждается при смешивании 20 мл 0,5 М раствора сульфата алюминия с 150 мл 2 М раствором хлорида бария?
19. Простое вещество массой 4 г, образованное элементом А, сожгли в атмосфере кислорода. Полученное вещество растворили в 60 г 20%-ного раствора NaOH . Определите элемент А, если известно, что при растворении получилось 96 г раствора, а массовая доля щелочи уменьшилась до 12,5%?
20. При добавлении 400 г воды в раствор в составе, котором было 80 г H_2SO_4 массовая доля кислоты уменьшилось на 10%. Определите массовую долю кислоты в начальном в растворе.
21. Стержень изготовленная из меди с массой 38,4 г опустили в раствор нитрата серебра. При этом масса стержена увеличилась на 15,2 г. Какая масса 94,08%-ной серной кислоты потребуется для растворения стержена после реакции.
22. Пластинки из одного металла с одинаковой массой (металл проявляет в

своих соединениях степень окисления +2) опустили раствор соли меди (II) и ртута (II). При этом масса 1-ой пластинки уменьшилась на 3,6%, а 2-ой увеличилась на 6,675%. Найдите из какого металла изготовлена пластинка.

23. Медная пластинка с массой 10 г опустили в 200 мл 0,5М раствор нитрата серебра(I). Через некоторое время вынули пластинку из раствора, промыли и высушили. Как будет меняться масса пластинки, если масса исходной соли уменьшалась в два раза?

24. Железную пластинку опустили в 504 г 25%-ный раствор сульфата меди (II). Через некоторое время массовая доля сульфата меди (II) стала 9,2%. Найдите массу исходной массы пластинку, если вся масса железа полностью замещена на медь.

25. В двух стаканах находятся по 50 г раствор неизвестного раствора нитрата металла. В первый стакан добавили металлический цинк, а во второй металлический магний. После реакции разница стаканов была 0,164 г. Остатки после реакции нагрели и обработали раствором соляной кислоты. При этом в обоих случаях остались по 0,864 г металла. Найдите металла и концентрацию (%) исходного раствора.

26. К олеуму составом $x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{SO}_3$ добавили 0,6 раза больше, чем $(x+y)$ воды, при этом получился олеум составом $y\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$. Найдите x и y .

27. Растворимость CuSO_4 при температурах t_1 и t_2 °C равна 60 и 25. При охлаждении 590 г насыщенного раствора от t_1 °C до t_2 °C осаждался 175 г смесь кристаллогидратов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с молярным соотношением 2:3. Найдите x .

28. При растворении 74 г фосфида одновалентного металла в воде, образовалось 100 г 88,8%-го раствора. Определите массу (г) добавленной воды.

29. Коэффициент растворимости неизвестной соли равны 60 и 25 соответственно при 25°C и 10°C. 50 г соль растворили в воде при 10°C. Температуру полученного раствора повысили до 25°C и в нем растворили некоторую массу соли до образования насыщенного раствора. Полученный раствор охлаждали до 4°C и при выделилось 96 г соли. Найдите коэффициента растворимости этой соли при 4°C.

¹² Т.Н.Литвинова, Е.Д. Мельникова, М.В. Соловьёва, Л.Т. Ажипа, Н.К. Выскупова. Химия в задачах. Москва. ОНИКС. Мир и образование, 2009 г.

Тестовые задания

1. Определите массовую долю раствора кислоты полученной при растворении 1 моля кислоты в 5 молях воды?
А) 0,52 В) 0,45 С) 0,60 D) 0,65 E) 0,95
2. К каким дисперсным системам относятся растворы с размером дисперсной фазы равным $5 \cdot 10^{-10}$ м?
А) грубо дисперсные системы В) истинные растворы
С) особые дисперсные системы D) суспензии E) А и С
3. Какой объем 0,5 молярного раствора можно приготовить из 15 мл 2,5 молярного раствора?
А) 75 В) 80 С) 60 D) 65 E) 75
4. Укажите размеры коллоидных частиц?
1. меньше 1 нм. 2. больше, чем 100 нм 3. между 1-50 нм 4. между 50-100 нм
А) 1 В) 2 С) 3,4 D) 2,4 E) 1,2
5. Определите массу соли для приготовления 5% -ного 450 г раствора?
А) 48 В) 22,5 С) 36 D) 65 E) 75
6. Какова массовая доля перекиси водорода, если при разложении 500 г раствора перекиси водорода образовался 14 л (в н.у.) кислорода?
А) 75 В) 8,5 С) 85 D) 7,5 E) 6,6
7. Найдите формулу выражающую плотность раствора?
А) $\rho = \frac{m}{v}$ В) $C = \frac{N}{v}$ С) $V = \frac{m}{\rho}$ D) $M = \frac{m}{n}$ E) А и В
8. Сколько г азотной кислоты можно получить из 170 г нитрата натрия?
А) 126 В) 185 С) 216 D) 200 E) 225
9. Какова растворимость нитрата калия, если при 60°C насыщенный раствор имеет концентрацию 52,4%?
А) 75 В) 110 С) 96,8 D) 85,7 E) 68,6
10. Какой объем аммиака в н.у. потребуется для приготовления 100 г 17 % -ного раствора аммиака?
А) 2,24 В) 22,4 С) 1,7 D) 17 E) 4,48
11. Найдите массовую долю раствора, полученного при растворении 10,8 г оксида азота (V) в 89,2 г воде?
А) 10,8 В) 8,5 С) 15,4 D) 12,6 E) 6,3
12. Какая система относится к эмульсии?
А) раствор белков В) молоко С) туман D) пена E) аэрозоль
13. Какая масса в г гидроксида лития следует добавить к 100 мл воды для приготовления 5%-ного раствора гидроксида лития
А) 0,8 В) 2,6 С) 8,5 D) 1,85 E) 1,69
14. Какая масса железа переходит в раствор, если при опускании 40 г пластинки в раствор сульфата меди (II) масса пластинки увеличилась до 43 г?

- A) 21 B) 8,5 C) 19 D) 17,5 E) 9,6
15. Рассчитайте молярную концентрацию 20%-ного раствора гидроксида натрия ($\rho=1,2$ г/мл)?
A) 5,5 B) 6 C) 4 D) 2,8 E) 6,8
16. В 270 г воде растворена 50 г кристаллическая сода. Определите массовую долю соли в растворе.
A) 18,5 B) 18,7 C) 5,8 D) 7,5 E) 6,6
17. Какой объём 1 М раствор азотной кислоты нужно взять для приготовления 750 мл 0,5 М раствора?
A) 175 B) 75 C) 268 D) 375 E) 255
18. Сколько хлорида калия (в г) нужно взять, для приготовления 400 г раствора с массовой долей соли равной 0,08?
A) 32 B) 18,5 C) 46 D) 28 E) 60
19. Определите массовую долю раствора, полученного при добавлении 400 г воды к 200 г раствора с массовой долей 0,15.
A) 15 B) 5 C) 10 D) 7,5 E) 15,0
20. Определите молярную концентрацию 60% раствора с плотностью 1,55 г/мл.
A) 12,6 B) 7,8 C) 10,2 D) 9,5 E) 6,6
21. Определите число атомов кислорода в 100г 45% раствора хлорной кислоты.
A) $10,8 \cdot 10^{23}$ B) $15,7 \cdot 10^{23}$ C) $8,5 \cdot 10^{23}$ D) $17,5 \cdot 10^{23}$ E) $10,8 \cdot 10^{22}$
22. Определите процентную концентрацию раствора образованного при растворении 40 г оксида серы (VI) в 920 г воды.
A) 3,5 B) 9,6 C) 4,8 D) 5,1 E) 6,6
23. Определите нормальную концентрацию 59,24%-ного раствора ($\rho=1,49$ г/мл) серной кислоты.
A) 9 B) 4,5 C) 18 D) 9,5 E) 5,4
24. Определите молярную концентрацию серной кислоты, образованной при смешивании 150 мл 2 М раствор с 350 мл 4 М раствором.
A) 1,8 B) 3,4 C) 5 D) 4,5 E) 5,4
25. Какой объём 96% ($\rho=1,84$ г/мл) нужно взять, для приготовления 3 л 5 н раствор серной кислоты.
A) 45,9 B) 35,7 C) 20,8 D) 41,6 E) 54,6
26. При растворении в 162 г воде гидроксида щелочного металла выделился 2 г газа и образовался 28 %-ный раствор. Найдите металла?
A) Na B) K C) Cs D) Li E) Rb
27. Какая масса в г гидроксида натрия следует добавить к 200 г воды для приготовления 2 %-ного раствора гидроксида натрия?
A) 1,67 B) 4,28 C) 2,42 D) 3,84 E) 5,42
28. Для приготовления 4 молярного раствора ($\rho=1,12$ г/мл) к 500 г воды сколько

г калия следует добавить?

A) 91 B) 76 C) 67 D) 81 E) 59

29. Какова % -ная концентрация раствора, полученной при растворении в 100 г 46 % -ного раствора серной кислоты 67,2 л оксида серы (VI) (в н.у.)?

A) 68 B) 96 C) 80 D) 100 E) 56

30. Найдите % концентрацию полученного раствора, если для полной нейтрализации 100 г 98 % серной кислоты было использовано кристаллической соды?

A) 41,5 B) 36,8 C) 32,3 D) 49 E) 54

31. Кусок железа опустили в раствор нитрата металла, которого степень окисления равна +1. Масса куска металла увеличилась на 16 г. Полученную раствор нитрата железа (II) пропустили сероводород и при этом образовался осадок массой 8,8 г сульфид железа (II). Найдите металла.

A) Cu B) Ag C) Hg D) Au E) Pt

32. Найдите рОН раствора, если ионы водорода 10000 раз больше, чем ионов гидроксида. A) 9 B) 8,5 C) 6 D) 5,5 E) 5

33. Во сколько раз ионы водорода больше, чем ионов гидроксида, если рН раствора равна 6,8.

A) 4 B) 2,51 C) 39,8 D) 10 E) 6

34. Найдите рОН раствора, если смешивать 500 мл 0,2М HCl и 1500 мл 0,2 М NaOH.

A) 1 B) 2 C) 13 D) 12 E) 6

35. Смешивали 300 мл 1 М H₂SO₄ и 100 мл 2 М NaOH. После чего объем смеси довели до 40 л. Найдите рОН раствора.

A) 1 B) 2 C) 13 D) 12 E) 4

4.2. Растворы электролитов

4.2.1. Теория электролитической диссоциации

Механизм диссоциации электролитов в растворе впервые объяснил в 1887 г. шведский ученый Сванте Аррениус. Он сформулировал основные положения теории, которая была им названа **теорией электролитической диссоциации**.

1. Все электролиты под действием растворителя распадаются на положительно и отрицательно заряженные частицы – ионы.
2. Если через раствор пропускать постоянный электрический ток, то положительно заряженные ионы (катионы) будут двигаться к отрицательному полюсу – катоду, отрицательно заряженные ионы (анионы) – будут перемещаться к положительному полюсу – аноду. Общий заряд катионов в растворе равен общему заряду анионов, поэтому раствор бывает всегда электронейтральным.
3. Ионы и атомы одних и тех же элементов отличаются друг от друга по свойствам.

Например, гидратированные ионы меди имеют синюю окраску, который обязан своим цветом медному купоросу, а свободная медь – это металл красного цвета. Атомы натрия реагируют с водой, выделяя из нее водород и образуя щелочь, тогда как ионы натрия с водой практически не реагируют.

Вещества, которые растворяются в воде с образованием растворов, проводящих электрический ток, называются электролитами.

К электролитам относятся вещества, в молекулах которых атомы связаны полярной или ионной химической связью. К ним относятся хорошо растворимые соли, кислоты, основания и др.

Например, хлороводород до растворения в воде представляет собою молекулу с типично ковалентно-полярной связью. Однако при растворении в воде HCl образует ионы H^+ и Cl^- . В подобном случае происходит разрыв ковалентной связи по гетероклитическому механизму, вследствие чего электронная пара, осуществляющая ковалентную связь, целиком остается у более электроотрицательного атома.

Вещества, которые растворяются в воде с образованием растворов, не проводящих электрический ток, называются неэлектролитами.

К неэлектролитам относятся кислород, сахар, глюкоза, мочевины и др.

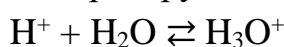
Процесс распада вещества на ионы называется электролитической диссоциацией.

Электролитическая диссоциация в растворе происходит в результате сложного физико-химического взаимодействия молекул электролита с полярными молекулами растворителя (воды). Если поместить кристаллы хлорида натрия в воду, то молекулы воды принимают упорядоченное

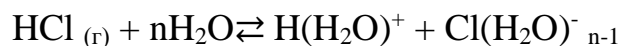
направленное положение по отношению к ионам в кристаллической решетке соли. Под влиянием этого процесса и в силу теплового движения молекул воды хлорид натрия распадается на ионы. В данном случае сольватация происходит за счет взаимодействия молекул воды с ионами в кристаллической решетке соли и при этом в растворе образуются ассоциации между ионами и молекулами воды. В общем виде процесс растворения в воде вещества КА, являющегося соединением типично ионной связью, можно записать следующим образом:



Недостаток теории Аррениуса в том, что он не принимает во внимание взаимосвязь между ионами растворителя и растворенного вещества. Между прочим, в растворе ионы не существуют в свободном виде, а в гидратированном состоянии. Так ион водорода, гидратируясь, образует ион гидроксония:



Диссоциация веществ с полярной ковалентной связью происходит из-за ослабления связи, вызванного влиянием полярных молекул воды.



Свойства растворителя ослабляющая силу притяжения между ионами называется *диэлектрической проводимостью*. Диэлектрическая проводимость показывает, насколько сила притяжения между зарядами в этой среде, больше чем в вакууме. По закону Кулона, если расстояния между зарядами e_1 и e_2 равен r сила притяжения Q между ними можно вычислить по следующей формуле:

$$Q = \frac{e_1 \cdot e_2}{E \cdot r^2}$$

E – диэлектрическая проводимость растворителя.

При растворении в воде взаимное притяжение ионов ослабевают 81 раз поскольку диэлектрическая проницаемость воды равен 81.

4.2.2. Сущность процесса электролитической диссоциации.

Распад электролита на ионы под действием растворителя называется *электролитической диссоциацией*.

Степень диссоциации определяется отношением числа распавшихся ионов к общему числу диссоциированных молекул:

$$\alpha = \frac{n}{N} \text{ или } \alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\%$$

α - степень диссоциации; n-число молекул, распавшихся на ионы; N- общее число молекул.

Сильные электролиты диссоциируют почти нацело. Сильными являются те электролиты, у которых степень диссоциации более 30%. Сильными электролитами являются:

- сильные кислоты HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HClO₃, HMnO₄, H₂MnO₄, H₂CrO₄, H₂Cr₂O₇; сильные основания образованные металлами I и II группы, кроме Be(OH)₂ и Mg(OH)₂; хорошо растворимые соли тоже являются электролитами. Для некоторых электролитов степень диссоциации для 0,1 н раствора приведены в таблице 4.2.1. Эти данные позволяют сделать вывод о силе электролита.

Слабые электролиты имеют степень диссоциации меньше чем 3%. К слабым электролитам относятся: все органические кислоты (R-COOH) и основания (R-NH₂; R₂NH; R₃N); слабые основания (гидроксиды d – элементов и NH₄OH), некоторые неорганические кислоты: H₂S, HNO₂, H₂SiO₃, H₂CO₃, HClO, HCN, H₂SO₃.

Таблица 4.2.1. Степень диссоциации 0,1 молярного электролита при 18°C

Электролит	α ,%	Электролит	α ,%
H ₂ S	0,07	HNO ₃	92
HgCl ₂	1,0	HI	92
NH ₄ OH	1,34	HCl	91
CH ₃ COOH	1,34	KOH	91
HF	8,5	NaOH	91
H ₃ PO ₄	27	KCl	86
H ₂ SO ₃	34	NaCl	86
CuSO ₄	38	NaNO ₃	83
MgSO ₄	42	Ba(OH) ₂	77
H ₂ SO ₄	58	CaCl ₂	75
K ₂ SO ₄	72	Ca(OH) ₂	75

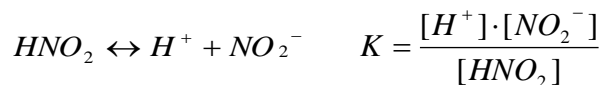
Есть так же органические и неорганические кислоты, имеющие среднюю степень диссоциации: H₂C₂O₄, HCOOH, H₃PO₄.

Степень диссоциации электролитов зависит от концентрации, природы электролита и температуры. Степень диссоциации для уксусной кислоты в зависимости от концентрации приведены в таблице 4.2.2.

Таблица 4.2.2. Зависимость степени диссоциации уксусной кислоты от концентрации раствора при 25°C.

C, моль/л	0,2	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
α ,%	0,95	1,40	1,90	4,20	6,00	12,40

Процесс электролитической диссоциации удобнее характеризовать константой диссоциации. Математическое выражение константы электролитической диссоциации кислот и оснований пишется на основе их формулы. Например, для азотистой кислоты:



$[\text{H}^+]$ и $[\text{NO}_2^-]$ - равновесные концентрации веществ, распавшихся на ионы; $[\text{HNO}_2]$ – равновесная концентрация недиссоциированных молекул.

Константа электролитической диссоциации (К) равна отношению произведения концентрации распавшихся ионов на концентрации данного электролита.

К зависит только от природы электролита и температуры. Для каждого электролита значение К постоянно при определенной температуре и в отличие от степени диссоциации не зависит от концентрации.

Константа и степень электролитической диссоциации количественно взаимосвязаны:

$$\text{Если } [\text{H}^+] = \alpha \cdot C; \quad [\text{NO}_2^-] = \alpha \cdot C; \quad [\text{HNO}_2] = (1 - \alpha) \cdot C$$

$$K = \frac{\alpha \cdot C \cdot \alpha \cdot C}{(1 - \alpha) \cdot C} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} \quad K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$$

Уравнение выражает закон разбавления Оствальда. Чем больше α и, следовательно, К, тем сильнее электролит и тем выше концентрация ионов.

На степень диссоциации влияет, прежде всего, природа растворенного вещества, растворителя и ряд других факторов. От степени диссоциации того или иного вещества зависит его поведение в химической реакции и ход самой реакции. Константа электролитической диссоциации некоторых кислот и оснований приведены в таблице 4.2.3.

Таблица 4.2.3. Константы электролитической диссоциации некоторых кислот и оснований при 25°C.

Кислоты	К	Основания	К
HCN	$7,2 \cdot 10^{-10}$	NH ₄ OH	$1,76 \cdot 10^{-5}$
HNO ₂	$4 \cdot 10^{-4}$	Ca(OH) ₂	$4 \cdot 10^{-2}$
H ₂ S	$K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 2,5 \cdot 10^{-3}$	Zn(OH) ₂	$K_1 = 4,4 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 1,5 \cdot 10^{-9}$
H ₂ CO ₃	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$	Pb(OH) ₂	$K_1 = 9,6 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 3 \cdot 10^{-8}$
H ₃ PO ₄	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 5 \cdot 10^{-10}$	NH ₂ OH	$1 \cdot 10^{-3}$
НСООН	$1,4 \cdot 10^{-4}$	N ₂ H ₄	$3 \cdot 10^{-6}$
СН ₃ СООН	$1,74 \cdot 10^{-5}$	СН ₃ NH ₂	$4,4 \cdot 10^{-4}$
		С ₆ Н ₅ NH ₂	$3,8 \cdot 10^{-10}$
		С ₅ Н ₅ N	$1,70 \cdot 10^{-9}$

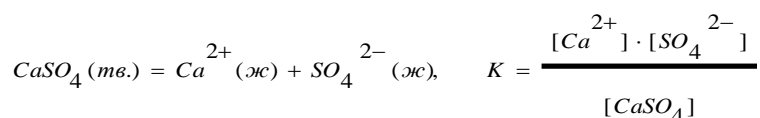
Для очень слабых электролитов константа диссоциации равняется

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} \quad \text{Если } \alpha = 1, \text{ то } K = \alpha^2 \cdot C \quad \text{Отсюда } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Если концентрация раствора уменьшится в 100 раз, тогда степень диссоциации возрастает в 10 раз.

4.2.3. Произведение растворимости

В насыщенных растворах трудно растворимых веществ (CaSO_4 , AgCl , BaSO_4 и другие) осадок и малорастворимое вещество достигают в состоянии равновесия. Например, при 25°C в растворе CaSO_4 :



Выражение $K \cdot [\text{CaSO}_4] = K_1$ является постоянным числом и называется произведением растворимости (ПР).

В насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентрации его ионов взятых в стехиометрических коэффициентах есть величина постоянная и называется произведением растворимости (ПР).

ПР- величина, зависящая от температуры.

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 2,25 \cdot 10^{-4}.$$

Для некоторых веществ величина ПР приводится в таблице 4.2.4 и эти величины часто используют при расчете растворимости трудно растворимых веществ. Чем меньше значение ПР тем, труднее растворимо данное соединение. Среди приведенных соединений к наиболее плохо растворимому относится HgS .

Таблица 4.2.4. Произведение растворимости для некоторых солей при 25°C

Соединение	ПР	Соединение	ПР
CaSO_4	$2,25 \cdot 10^{-4}$	Zn(OH)_2	$1 \cdot 10^{-17}$
CaCO_3	$5 \cdot 10^{-9}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Cu(OH)_2	$2,2 \cdot 10^{-20}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	ZnS	$1 \cdot 10^{-23}$
MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$	CuS	$6 \cdot 10^{-36}$
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	Cu_2S	$1 \cdot 10^{-48}$
AgI	$1 \cdot 10^{-16}$	HgS	$1 \cdot 10^{-52}$

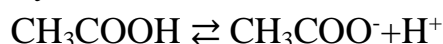
Для анализа ряда фармацевтических препаратов используют метод осаждения плохо растворимых веществ. Особенно при анализе мочи, желудочного сока, составы крови, санитарно-гигиенических анализах часто используют метод осаждения.

Имеется определенная взаимосвязь между растворимостью солей и их токсическим действием. Например, при введении в организм ионов Al^{3+} наблюдается образование плохо растворимых фосфатов и возникает рахит из-за быстрого выведения фосфатов.

4.2.4. Реакции между ионами. Ионные уравнения.

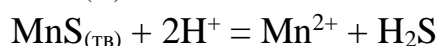
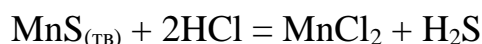
Взаимодействие ионов в растворе называется ионной реакцией. К ним относятся и ионообменные реакции.

Ионные реакции всегда находятся в равновесии. Если в раствор уксусной кислоты добавить соль ацетата натрия, то равновесие смещается влево, в сторону образования молекул:



Добавление HCl приводит к смещению равновесия в сторону образования самой кислоты.

Мало растворимое соединение $MnS_{(тв)}$ хорошо растворяется в растворе соляной кислоты:

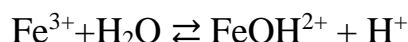
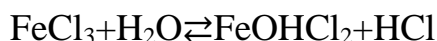


Для этой соли произведение растворимости $PP_{MnS} = 2,5 \cdot 10^{-10}$. $PP_{H_2S} = 6 \cdot 10^{-22}$. Равновесие смещено вправо. Если рассмотреть равновесие в системе сульфид меди и соляной кислоты, то растворение не идет:



$PP_{CuS} = 6 \cdot 10^{-36}$; это значение намного меньше, чем константа диссоциации кислоты. Поэтому сульфид меди не растворяется в растворе соляной кислоты.

На гидролиз солей также влияет добавление различных ионов:



Для смещения равновесия вправо надо связывать ионов H^+ , т.е. надо добавить щелочей. Для смещения равновесия влево в систему добавляется кислоты.

4.2.5. Водородный показатель

В чистой воде очень незначительная часть молекул H_2O диссоциирована на ионы: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$. Согласно уравнению, равновесие можно записать:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (18}^\circ\text{C)}$$

При 20°C константа ионизации воды равна $1,8 \cdot 10^{-9}$, т.е. из 555000000 молекул воды диссоциируется только одна. Следовательно, концентрация недиссоциированных молекул H_2O настолько велика, что ее можно считать практически постоянной. Поэтому приведенное уравнение имеет вид:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = K_d \cdot [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 1000/18 = 1 \cdot 10^{-14}$$

K_w – ионное произведение воды; $K_d=1,8 \cdot 10^{-16}$. Из этого следует, что растворы, в которых концентрация ионов водорода и концентрация гидроксильных ионов одинакова $[H^+]=[OH^-]$, то среда считается нейтральной. То она будет равна $[H^+]=[OH^-] = 10^{-7}$ моль/л.

Если в растворе концентрация ионов водорода меньше концентрации гидроксил ионов, то среда является щелочной $[H^+] > 10^{-7}$.

В растворе концентрация ионов водорода больше концентрации гидроксильных ионов, то среда будет кислая $[H^+] > 10^{-7}$, так как концентрация ионов водорода в растворе величина очень маленькая, то для удобства используют водородный показатель.

В 1909 г. Соренсеном было предложено применять вместо подлинных значений $[H^+]$ и $[OH^-]$ их отрицательные логарифмы, чтобы избавиться от отрицательных степеней в значениях $[H^+]$ и $[OH^-]$.

Отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов называется водородным показателем и обозначается рН.

$$pH = - \lg [H^+], \text{ тогда } pOH = - \lg [OH^-]$$

$$\text{Для чистой воды } pH = - \lg [10^{-7}] = -(-7) \lg 10 = 7$$

При увеличении $[H^+]$ уменьшается рН; при увеличении $[OH^-]$ увеличивается рН. В нейтральном растворе рН 7 (рОН 7); кислой среде рН от 0 до 7; в щелочной - рН от 7 до 14. Если рН 4, то рОН = 14-4=10

Так как $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ рН + рОН = 14. Эта формула позволяет определить рН или рОН или наоборот $[H^+]$ или $[OH^-]$.

4.2.6. Понятие об индикаторах

Индикаторами называются вещества, которые в зависимости от концентрации ионов водорода могут менять своего цвета. Индикаторы могут быть одноцветными или двухцветными. Например, лакмус индикатор двухцветный. Данный индикатор меняет свою окраску в кислой и щелочной среде.

Фенолфталеин является индикатором одноцветным. При использовании фенолфталеина меняется цвет только в щелочной среде.

Универсальный индикатор относится к смеси индикаторов и цвет универсального индикатора может изменяться в большом интервале от 1 до 14. В настоящее время разработаны методы электрометрического и колориметрического измерения рН (рис.4.1.4).

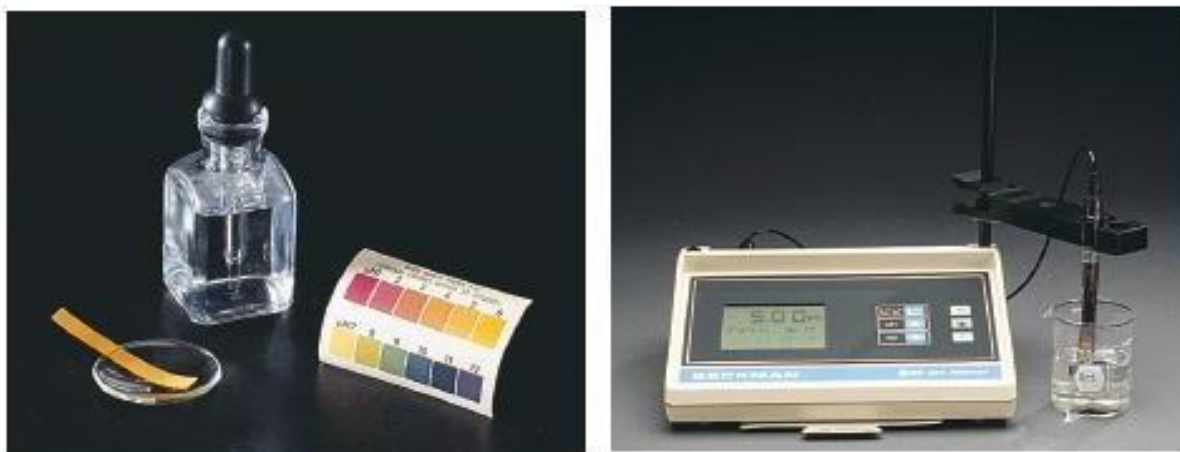


Рис.4.1.4. Определение рН с помощью универсального индикатора и электрометрическим способом с помощью рН-метра.

4.2.7. Выражение концентрации растворов через плотность

Обычно, растворы определенной плотности соответствуют точно определенной концентрации раствора. Для измерения плотности растворов используется пикнометры. Пикнометры стеклянные сосуды, имеющие метку показа уровня жидкости и который плотно закрывается крышкой (рис.4.1.5). Если известно объем пикнометра и опытным путем измеряется масса пикнометра и масса жидкости в пикнометре. До измерения массы пикнометра с начала пикнометр ставиться в термостат для придания пикнометру определенной температуры. В зависимости от температуры вводится поправки для расчета плотности воды.

Для измерения ускоренной плотности раствора или других жидкостей используется ареометры. Ареометр изготавливается из стекла, имеет градуированную часть и круглую поплавок, а внутри которого вводится шарообразные металлические сплавы. В зависимости от плотности жидкости ареометр погружается на разный уровень и показывает приблизительную плотность этого раствора. Уровень жидкости показывает плотность этого раствора (рис.4.1.5). Для установления плотности жидкости с начала определяется приблизительную плотность, а потом используя набора ареометров более точно измерить плотность раствора.

Применяя таблицы в приложении всегда точно, можно определить концентрацию раствора зная их плотность. Если плотности раствора и данные таблицы не совпадают, то по зависимости концентрации и плотности можно коррелировать полученные данные.

Пример. На ареометре определена плотность раствора серной кислоты, которая оказалась равным $\rho = 1,201 \text{ г/см}^3$. Найдите массовую долю этого раствора кислоты?



Рис.4.1.5. Ареометры и пикнометры.

Решение. Используя таблицу из приложения, находим, что при концентрации раствора серной кислоты 28% и 26% плотности равны 1,205 и 1,190 г/см³. Считая, что средняя концентрация между концентрациями 26% и 28% изменяется пропорционально, плотности находим разность плотностей 1,205 - 1,190 = 0,015 г/см³, тогда составы имеют разность 28 - 26 = 2 %.

Разница приготовленного раствора и плотности концентрации меньше, чем этого раствора оказался равным 1,201 - 1,190 = 0,011. Путем составления пропорции находим, что:

Разность плотности 0,015 разность концентраций - 2,0 %,

Разность 0,011 - x %

$$x = \frac{0,001 \cdot 2}{0,015} = 1,46\%$$

Эту выражение следует добавить к концентрации приготовленного раствора: 26,00 + 1,46 = 27,46 %. Такие же расчеты могут быть выполнены на основе расчет при более высокой концентрации раствора.

4.2.8. Современная теория кислот и оснований

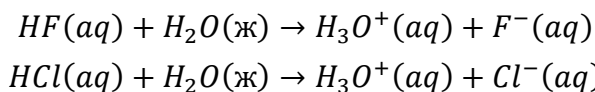
Согласно представлениям Аррениуса кислоты при диссоциации образуют катионы водорода Н⁺, а основания гидроксильных ионов ОН⁻, амфотерные электролиты образуют как ионы водорода, так и гидроксильных ионов.

Однако такие формулировки имеют некоторых недостатков, главным из которых является применимость таких формулировок только для водных растворов. В большинстве случаев диссоциацию электролитов осуществляют в безводных растворителях или вообще в отсутствии растворителя.

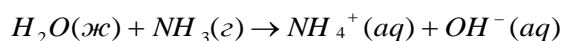
Протонная теория Бренстеда-Лоури. Главным в этой теории является то, что кислоты — это частицы (молекулы или ионы), которые способны отдавать протонов (1923 г). Частицы способные присоединять протонов являются основаниями. Реакция нейтрализации сводится к конкурентной реакции за обладанием протонов.



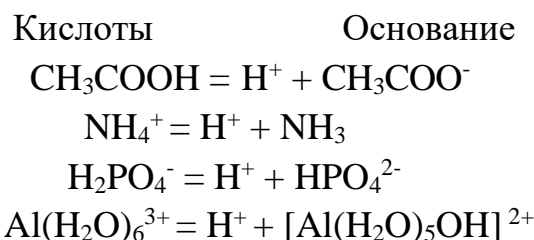
Основание (B_2) и кислота (A_1), участвующие в этом процессе называются сопряженными системами. Примером такой системы может быть HF являющийся донором протонов.



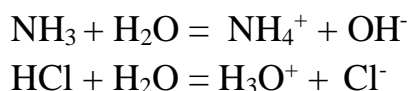
Аммиак, наоборот, основание он акцептирует протона:



Кислоты или основания — это нейтральные молекулы, катионы или анионы:



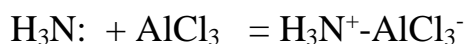
Согласно формулировке Бренстеда-Лоури вода, жидкий аммиак являются амфотерными электролитами. В присутствии сильных оснований вода кислота, а в присутствии сильных кислот является основанием.



В равновесном процессе все решается по способности частицы отдавать протона. В растворе HCl равновесие сдвинуто в правую сторону, поскольку HCl является донором электронов, Cl^- является более слабым основанием. В присутствии NH_3 слабой кислоте H_2O соответствует сильное основание OH^- . Сила кислоты определяется константой ее диссоциации. Обычно применяется не константа диссоциации (K_a), а их логарифмы, взятые с обратным знаком (pK_a) индекс “a” от слова acidum – первая буква слова кислота. Основные свойства же оснований обусловлены наличием OH^- ионов. Практически для оснований также используют K_b (или $-lg K_b$). Основание тем сильнее, тем меньше значение pK_b .

$$K_{кис} = \frac{[H_3O^{+1}] \cdot [OH^-]}{[HF]}; K_{осн} = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]}$$

Определение Льюиса или электронная теория. В 1923 году американский химик Г.Н.Льюис создал теорию, согласно которому, кислоты это вещества способные образовать ковалентную связь, акцепторная электронную пару от основания. Основание — это вещество, обладающее электронной парой и отдавая эти электроны к акцептору способно образовать ковалентную связь. Примером реакции между кислотой Льюиса и основанием Льюиса можно взять взаимодействие NH_3 с $AlCl_3$:



NH_3 является донором электронов, а AlCl_3 акцептор электронов и в то же время считается кислотой.

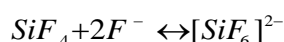
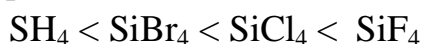
Согласно Льюису, все обычные лиганды (NH_3 , CN^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O и другие) относятся к основаниям, в то же время все ионы металлов являются кислотами. Отношение ионов металлов к соответствующим лигандам называют кислотами Льюиса. Способность лигандов связываться с различными ионами металлов получило название основание Льюиса. Эти свойства могут изменяться в зависимости природы пары кислоты и основания.

По отношению ионов металла к лигандам делиться на два: в первую группу относятся лиганды ионов щелочных и щелочно-земельных металлов, а также Tl^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Al^{3+} . Ионы металлов этой группы (жесткие кислоты) с легкими лигандами образуют устойчивые связи по донорно-акцепторному механизму. Устойчивость связи уменьшается по возрастанию молекулярной массы лиганда (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NR_2 , R_3P , R_3As , R_3Sb).

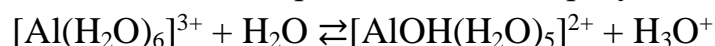
К ионам второй группы относятся Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Ag^+ , Cu^+ . Ионы этой группы имеют большую объем и легко поляризуются. Такие кислоты считаются мягкими кислотами. Такая формулировка кислот и оснований большое значение имеет в формулировке комплексных ионов и при выяснение механизма в реакциях нуклеофильного замещения.

Примеры к кислотам Льюиса: в реакциях с щелочами CO_2 проявляет роль кислоты Льюиса: $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{HCO}_3^-$

В ряду производных кремния самой сильной кислотой является SiF_4 :



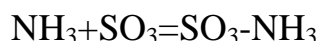
Аква ион алюминия выполняет роль кислоты, образуя ион гидроксония:



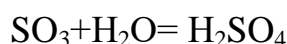
Ионы алюминия выполняют роль кислоты, а анионы хлора роль основания:



В триоксиде серы (SO_3) имеется три атома кислорода (доноры электронов) и сера, что представляет собой сильную кислоту, но слабое основание. Например, основание NH_3 может реагировать с кислотой SO_3 с образованием комплекса:



Взаимодействие кислоты Льюиса (SO_3) с основанием (H_2O) водой приводит к образованию серной кислоты:



В то же время кислота Льюиса способна взаимодействовать с основанием:



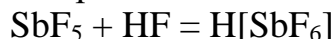
При этом образуется олеум, в гидролизе которого образуется серная кислота.

Молекулы брома и иода относятся к слабым кислотам Льюиса. Анион иода (основание Льюиса) I^- взаимодействуя с кислотой (I_2) образуют продукт с переносом заряда:

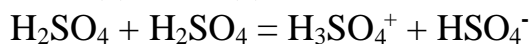
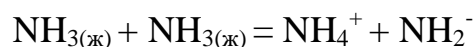
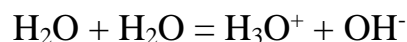


С образованием трийодида калия иод переходит в растворимое состояние. Образование полигалогенидов характерно для брома и иода.

SbF_5 следует рассматривать как кислоту Льюиса, которое при взаимодействии с HF приводит к образованию комплекса $H[SbF_6]$:



Система растворителей. Согласно этой формулировке кислоты – соединения повышающие концентрации катионов. Основания же повышают концентрацию анионов.



При этом важное значение имеет собственная диссоциация растворителя. Растворители, содержащие протоны, имеющие свойствами кислот, называют протонными (H_2O , H_2SO_4 и другие). В протонных растворителях частицы растворенного вещества окружены не только молекулами растворителя, но и катионами и анионами, которые образуются в результате аутодиссоциации.

К апротонным растворителям относятся малополярные или недиссоциируемые и слабо полярные жидкости (CCl_4 , C_6H_6 и другие). Отдельную группу составляют недиссоциируемые, но сильно сольватируемые растворители (типа диметилформамид и диметилсульфоксид) а также сильно полярные и аутодиссоциируемые жидкости ($POCl_3$, BrF_3 и другие).

4.2.9. Идеальные растворы. Свойства разбавленных растворов

Идеальным растворам относятся системы, которые при смешении не происходит энергетические взаимодействия (т.е. тепло не выделяется и поглощается), а также при добавлении друг-другу не наблюдается изменения объема. Самое главное в таких растворах давление насыщенного пара, температура кипения и замерзания растворов, а также осмотическое давление зависит от концентрации раствора.

Если в воде растворяется вещество не обладающим свойством испарения (например, глюкоза) при этом давление насыщенного пара растворителя при образовании раствора уменьшается. Поэтому давление насыщенного пара растворителя над растворителем (P_0) будет больше, чем давление насыщенного пара растворителя над раствором (P) (рис.4.2.6¹³):

$$P_0 > P \quad \Delta p = P_0 - P$$

¹³Silberberg Martin S., Principles of general chemistry/ Martin S. Silberberg-3-ed. Published Mc Graw Hill, New York, 2013. P.413.

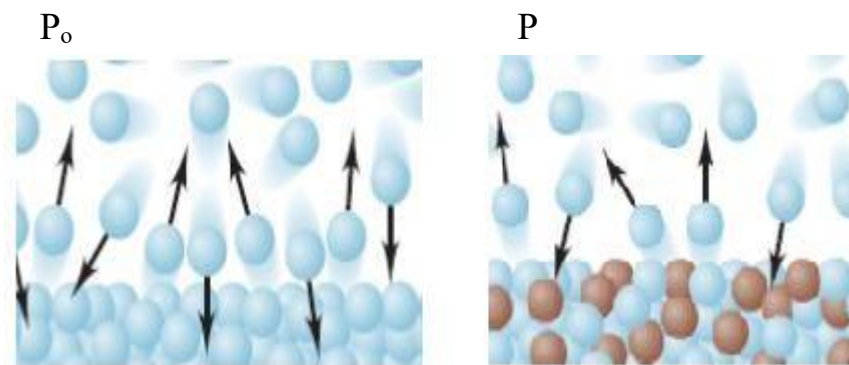


Рис.4.2.6. Сравнение давления насыщенного пара растворителя и раствора.

Давление насыщенного пара растворителя над растворителем (P_0) всегда больше, чем давление насыщенного пара растворителя на растворе (P) и $P_0 > P$.

Уменьшение давления насыщенного пара растворителя над раствором обозначается через ΔP и оно зависит от концентрации раствора. По закону Рауля такая закономерность имеет формулу: $N = P_0 - P / P_0$

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N; \quad \frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + n_0}; \quad N = \frac{n}{n + n_0}.$$

$$P_0 > P \quad \Delta P = P_0 - P$$

Здесь, N – мольная доля растворенного вещества. N_0 – мольная доля растворителя.

И-закон Рауля: *Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором ($(P_0 - P) / P_0$) равно мольной доле растворенного вещества (N).*

Уменьшение давления насыщенного пара раствора по сравнению с растворителем оказывает влияние на температуру кипения и замерзания растворов.

Рауль, изучая влияние концентрации раствора на их температуру кипения и замерзания установил следующие закономерности (II-закон):

Повышение температуры кипения раствора ($\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0$) прямо пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_{\text{моляль}}$$

E – эбуллиоскопическая постоянная, не зависящая от природы растворенного вещества, но в разных растворителях имеет разные значения. $C_{\text{моляль}}$ – моляльная концентрация растворенного вещества; $T_{\text{кип}}$ – температура кипения раствора; $T_{\text{кип}}^0$ – температура кипения растворителя.

Эбуллиоскопическая постоянная показывает, на сколько $^{\circ}\text{C}$ повышается температура кипения раствора по сравнению с чистым растворителем при концентрации растворенного вещества равным 1 моль/кг. Для воды $E = 0,52$.

Понижение температуры замерзания раствора ($\Delta T_{\text{зам}} = T^{\circ} - T_{\text{зам}}$), прямо пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C_{\text{моляль}}$$

При этом K криоскопическая постоянная, которая зависит от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества. Для воды $K = 1,86$. и T температура замерзания растворителя и раствора.

Ставив выражение моляльной концентрации к закону Рауля, получим:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{E \cdot m \cdot 1000}{M \cdot m_0}; \quad \Delta T_{\text{зам}} = \frac{K \cdot m \cdot 1000}{M \cdot m_0}$$

Из этой формулы можно найти молекулярную массу растворенного вещества. Для этого взвешивается определенная масса вещества, и растворяют в определенной массе растворителя. Растворитель должен иметь массу несколько раз больше, чем растворитель и раствор должен быть разбавленным. Затем определяется температура кипения или замерзания раствора и растворителя или их разница. Полученные значения ставятся в формулу для определения молекулярной массы:

$$M = \frac{E \cdot m \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m_0} \quad \text{или} \quad M = \frac{K \cdot m \cdot 1000}{\Delta T_{\text{зам}} \cdot m_0}$$

При этом: m_0 , m – массы растворителя и растворенного вещества. Для измерения температуры замерзания растворителя и раствора используют специального термометра (термометр Бекмана), позволяющего более точно найти разности температуры.

Законы Рауля применимы для разбавленных растворов неэлектролитов. Для более высоких, средних концентраций, а также для растворов электролитов эти законы нельзя применять. В этих случаях следует учитывать взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества.

При изучении свойств растворов большое значение имеет движение частиц растворенного вещества и растворителя через полупроницаемую мембрану. В качестве мембраны используют пергаментную и целлулоидную бумагу, пленки животного происхождения и др.

Полупроницаемые мембраны имеют способность пропустить молекул растворителя, но не пропускают молекул растворенного вещества. Если разделить молекул растворителя и растворенного вещества этой мембраной, то наблюдается одно стороннее движение молекул растворителя через мембраны (рис.4.2.7.).

Давление необходимое для остановки одно стороннего движения молекул через полупроницаемую мембрану называют осмосом.

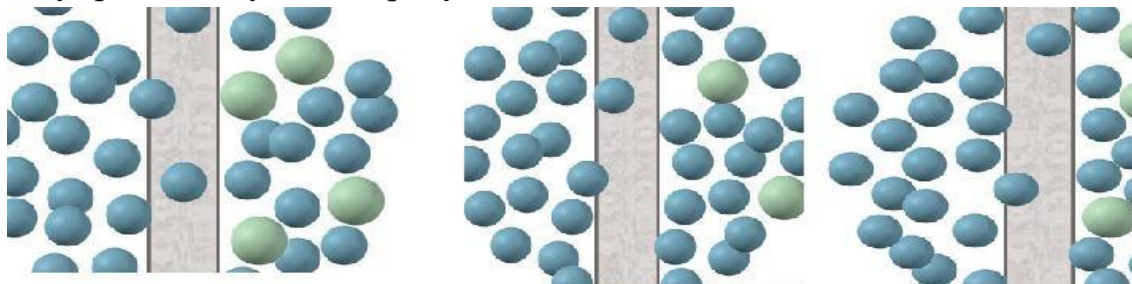


Рис.4.2.7¹⁴. Переход молекул растворенного вещества через полупроницаемую мембрану и возникновение осмотического давления.

Изучая осмотическое давление неэлектролитов Вант-Гофф, установил зависимость осмотического давления от концентрации раствора. Если молекулы растворенного вещества в растворе распространены как газ, а раствор имеет объем этого газа, то осмотическое давление этого газа равно:

$$P = C_M RT$$

Здесь: P – осмотическое давление; R – газовая постоянная; C – молярная концентрация раствора; T – абсолютная температура.

$$C = n/V$$

Учитывая значение молярной концентрации, можно рассчитать молекулярной массы на основе измерения осмотического давления:

$$P \cdot V = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}; \quad n = \frac{m}{M}; \quad P \cdot V \cdot M = m \cdot R \cdot T; \quad M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V}$$

Где, P - осмотическое давление раствора. Осмотическое давление растворов измеряют с помощью осмометров.

Давление насыщенного пара раствора, температура замерзания и кипения, а также осмотическое давление растворов называют коллигативными свойствами, так как эти свойства связаны числом частиц в растворе.

Если рассматривать растворы электролитов за счет диссоциации число частиц электролита возрастает. В связи с этим осмотическое давление, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания и уменьшение давления насыщенного пара растворов электролитов заметно отличаются от таких же растворов не электролита. Для применения законов Рауля Якоб Вант -Гофф (1852-1911) ввел изотонического коэффициента:

$$P = i \cdot C_M \cdot R \cdot T; \quad \Delta t_{\text{зам}} = i \cdot K \cdot C_{\text{моляль}}; \quad \Delta t_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot C_{\text{моляль}}$$

¹⁴Silberberg Martin S., Principles of general chemistry/Martin S. Silberberg-3-ed. Published Mc Graw Hill, New York, 2013. P.413.

Изотонический коэффициент показывает во сколько раз изменяется осмотическое давление, изменение температуры кипения и замерзания по сравнению с раствором не электролита:

$$i = \frac{\Delta P_{\text{прак.}}}{\Delta P_{\text{теор.}}} = \frac{\Delta t_{\text{зам.прак.}}}{\Delta t_{\text{зам.теор.}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип.прак.}}}{\Delta t_{\text{кип.теор.}}} = ; i = 1 + \alpha(m - 1)$$

α – степень диссоциации; m – число ионов, которые образуются из каждой молекулы.

Значение осмотического давления. Биологические жидкости в организме – кровь, лимфа, жидкости в клетках NaCl, KCl, CaCl₂ относятся к электролитам. Они непосредственно участвуют в расформировании высокомолекулярных веществ типа белки, полисахариды, нуклеиновых кислот, лейкоцитов, тромбоцитов.

Осмотическое давление человека при 37°C равен 780 кПа, такое же давление имеет 0,9 % NaCl (0,15 моль/л). Однако, в крови кроме ионов Na⁺ и Cl⁻ присутствуют высокомолекулярные вещества (эритроциты, лейкоциты, тромбоциты). В медицине часто используют растворов, замещающих кровь.

Слабительные свойства горькой соли (MgSO₄·7H₂O) и глауберовой соли (Na₂SO₄·10H₂O) основаны на осмотические свойства этих растворов. При введении в желудок эти соли плохо всасываются. Из-за резкого повышения осмотического давления вода сдвигается в сторону солей и тем самым вызывается слабительное действие.

4.2.10. Сильные электролиты

В растворах сильных электролитов концентрация ионов высокая из-за чего наблюдается сильное электростатическое взаимодействие между ионами. Теория сильных электролитов разработано П.Дебаем и Э. Хьюккелем, которое объясняет различные свойства растворов в зависимости от электростатического взаимодействия ионов.

Согласно теории, каждый ион окружен ионами противоположного знака. Вокруг каждого иона возникает ионная атмосфера. Ионная атмосфера образуется благодаря взаимного отталкивания противоположных ионов и притягивания разноименно заряженных ионов. Каждый положительный и отрицательный ион окружается ионами противоположного знака. Плотность ионной атмосферы максимально у центрального иона и с удалением от него уменьшается (рис.4.2.8). Как полагали П.Дебай и Э. Хьюккель размер и плотность ионной атмосферы зависит от термодинамических свойств электролита.

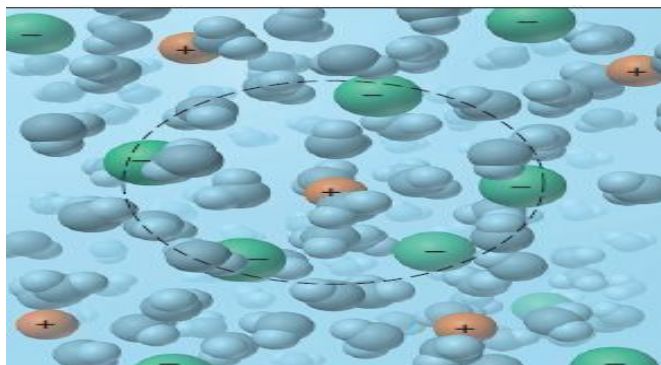


Рис.4.2.8¹⁵. Образование ионной атмосферы в растворах сильных электролитов.

Обычно для слабых кислот и оснований при постоянной температуре константа диссоциации имеет постоянную величину. Для сильных электролитов при повышении концентрации ($C > 0,2$ моль/л) из возрастания количества ионов взаимодействие ионов и растворителя усиливаются и это приводит к изменению константы диссоциации.

4.2.11. Активность и коэффициент активности. Ионная сила раствора.

Активность характеризует изменение константы диссоциации от концентрации и ионной силы раствора.

1907 г. Американский ученый Г.Льюис для выражения концентрации ввел понятие коэффициента активности. Активность такой параметр, при вставлении которого в закон действующих масс он становится пригодным для всех концентраций. Значит, активность — это реальная концентрация. Активность определяется следующей формулой:

$$\alpha = \gamma \cdot C$$

Где α - активность растворенного вещества, моль/л, C –концентрация раствора, γ - молярный коэффициент активности (и это безразмерный постоянный).

Если в расчетах используют молярную концентрацию, то коэффициент активности получить название молярной коэффициент активности.

Если в формуле константы диссоциации вместо концентрации ставить активность, то константа диссоциации не зависит от концентрации. Например, для кислоты НА, константа диссоциации связана с активностью:

$$K_{\alpha} = \frac{\alpha_{H^+} \cdot \alpha_{A^-}}{\alpha_{HA}} = \frac{[H^+] \cdot \gamma_+ \cdot [A^-] \cdot \gamma_-}{[HA] \cdot \gamma_{HA}}$$

K_{α} — называется термодинамической константой диссоциации. Этот значение не зависит от ионной силы раствора.

¹⁵ Silberberg Martin S., Principles of general chemistry/ Martin S. Silberberg-3-ed. Published McGraw Hill, New York, 2013. P.415.

В разбавленных растворах коэффициент активности равен единице, и поэтому активность и молярность будут одинаковы. Значит коэффициент активности применяется для оценки отличия реальных растворов от идеальных. Коэффициент активности зависит от ионной силы раствора, но зависит от природы электролита. Сила различных заряженных ионов приведены в табл.4.2.5.

Таблица 4.2.5. Значение коэффициента активности различно заряженных ионов в растворе

Ионная сила раствора, I	Коэффициент активности ионов		
	Однозарядные	Двухзарядные	Трехзарядные
0	1,0	1,00	1,00
0,001	0,97	0,87	0,73
0,002	0,95	0,82	0,64
0,005	0,93	0,74	0,51
0,01	0,90	0,66	0,39
0,05	0,81	0,44	0,15
0,10	0,76	0,33	0,08

Ионная сила раствора – значение, которая характеризует электростатическое влияние ионов в растворах электролита. Ионная сила равно половине всех концентрации ионов и умноженную заряду их.

$$I = \frac{(C_1Z_1^2 + C_2Z_2^2 + C_3Z_3^2 + \dots)}{2}$$

Здесь, C_1, C_2, C_3 молярные концентрации различных ионов; Z_1, Z_2, Z_3 – заряд ионов. Для нахождения ионных сил слабых электролитов их концентрации умножает на степень диссоциации. Ионная сила недиссоциированных молекул равна к нулю.

Значение растворов в медицине. В составе биологических растворов и тканях имеются Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , H_2PO_4^- , HCO_3^- и ряд различных ионов. Многие биохимические процессы и устойчивость высокомолекулярных соединений в организмах зависит от природы и концентрации ионов, а также от процессов, которые происходят в растворах. Человеческий организм всегда теряет воду. Эта вода выходит из организма в виде пота, при вдохе и выделении моча. Особенно, ионы солей выходит из организма при выделении моча. Несмотря на это концентрация ионов в тканях не меняется (ионная гемостаз). Вход и выход ионов в организм и из организма зависит от оборота воды. Если организм долго не будет принимать воды, то содержание воды в тканях тоже будет уменьшаться. Вследствие концентрации ионов в тканях будет увеличиваться и это приведет выделению ионов из организма с мочой. Для полного функционирования нервных и мышечных тканей нужен обмен ионов K^+ в растворах. При питании определенное количество ионов K^+ поступает в организм. При недостатках ионов K^+ в клетках приводит к временному параличу организма. Если концентрация ионов K^+ придет к нормальному состоянию, то этот процесс пройдет.

ПЕД. ТЕХНОЛОГИИ ПО ТЕМЕ: МЕТОД «БУМЕРАНГ».

Студентов делят на 2-3 группы. Каждой группе дают подготовленные задания. Группы в течение примерно 10-15 минут, коллективно обсуждают вопросы и готовят правильные ответы. Затем группы поменяются заданиями, с целью ознакомления. После чего каждая группа отвечает на свои вопросы. Члены другой группы могут задавать вопросы дополнительно. В конце преподаватель сделает общий вывод и оценит студентов.

Задание 1.

1. Обратимые реакции.
2. Необратимые реакции.
3. Константа химического равновесия.
4. Принцип Ле-Шателье.

Задание 2.

1. Влияние концентрации на химическое равновесие.
2. Влияние давления на химическое равновесие.
3. Влияние температуры на химическое равновесие.
4. Влияние природа веществ на химическое равновесие.

Лабораторная работа №10. Физико-химические свойства растворов. Определение концентрации кислоты методом титрования

Опыты

Необходимые приборы и реактивы: пипетка на 3,5 мл, бюретка на 10 мл, конические колбы на 30 мл, индикатор метилоранж или фенолфталеин, 0,1 н раствор едкого натра.

1-Опыт. Определение концентрацию кислоты методом титрования

В этом опыте рекомендуется определить концентрацию раствора серной кислоты, полученного в предыдущем опыте. Для этого надо брать раствор едкого натра известной концентрации. В 1/3 часть пробирки приливать 2 н раствор серной кислоты, во вторую пробирку приливать столько же раствора 2 н раствора едкого натра и капать по 1 капли метилоранж или фенолфталеин. Определить в какой цвет окрашиваются растворы в двух пробирках. Бюретку полоскать полученной серной кислотой. Укрепить бюретку в штатив и наливать чуть больше 10 мл. С помощью крана привести уровень раствора до 10 мл. Измерение провести по нижнему мениску уровня. В 30 мл коническую колбу приливать с пипеткой 3 мл раствора едкого натрия и добавив немножко воды доводить объем раствора до 8-10 мл. Добавить в раствор 1 каплю индикатора. Провести сначала проверочный опыт. Для этого в колбу приливать по 0,5 мл кислоты из бюретки и наблюдать за окраской раствора. В течении опыта колбу постоянно перемешивать. Как только изменяется окраска индикатора прекратить титрование и измерить объем кислоты 0,1 доли. Точно

также повторить опыт 3 раза. Каждый раз старайтесь определить объем кислоты с точностью до 0,01 доли. Изменение окраски индикатора при добавлении одной капли, показывает, что реакция прошла до конца. Каждый раз не забудьте чисто вымыть и полоскать дистиллированной водой конические колбы и доливать в бюретку раствор едкого натра. Написать уравнение реакции в ионном и молекулярном виде. Полученные данные напишите в тетрадах в виде таблицы:

№	Объем 0,1 н раствора едкого натрия (мл)	Число капель индикатора	Объем H ₂ SO ₄ израсходованного раствора (мл)
1	3	1	3,26
2	3	1	3,24
3	3	1	3,25
			Средний 3,25

Полученные данные должны быть примерно одинаковыми. Из полученных данных рассчитаем средний объем. По уравнению рассчитать нормальность, молярность и титр раствора серной кислоты.

Опыты по электролитам

Необходимые приборы и реактивы: прибор для определения электропроводности (рис.8), химические стаканы, пробирки, индикаторы, лакмус, метилоранж, фенолфталеин. Сахар (в виде порошка), хлорид натрия (кр), гранулы цинка, Концентрированный раствор CH₃COOH. 0,1 н растворы: соляной, серной уксусной кислот, гидроксиды натрия или калия и аммония, хлорида натрия, хлорид меди (II), хлорид железа (III), сульфат хрома (III), алюмокалиевые квасцы, сульфат цинка, сульфат алюминия, сульфат магния, хлорид кальция, оксалат аммония, силикат натрия, молибдата аммония, сульфат натрия. 2 н растворы соляной и серной кислоты, едкий натрий и калий, хлорид и сульфат аммония.

1- опыт. Определение электропроводности растворов

Для определения электропроводности раствора электролита соберем прибор как на рис.4.2.9. Прибор состоит из двухугольных электродов, прикрепленных к фанерному кружку. К ним поочередно прикреплена лампочка, между электродами и источником тока прикреплен амперметр рассчитанный для прохождения 0,5-2 А тока. В стакан налить 25-30 мл дистиллированной воды и подключить к источнику тока. Загорается ли лампочка? В воде растворить 1 г измельченный сахар, и опять подключить электрический ток. Теперь загорает лампочка? Вылить раствор, промывать стакан дистиллированной водой, и высушить. Теперь в стакан положить 1 г кристаллического NaCl и подключить источник тока. Кристаллическая соль обладает электропроводностью? Отключить прибор от тока. Растворить соль в 25-30 мл дистиллированной воде и подключить к источнику тока. Наблюдать электропроводность раствора и горение лампочки.

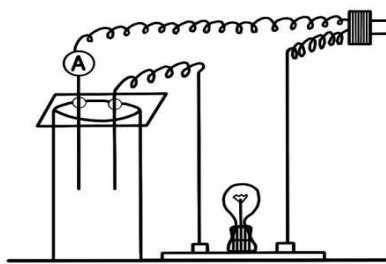


Рис.4.2.9. Прибор для определения электропроводимости растворов.

2-опыт. Сравнение электропроводимости растворов одинаковой концентрации.

Взять 4 стакана на 100 мл, и в каждую по отдельности налить по 30 мл 0,1 н растворы: HCl, KOH, CH₃COOH, NH₄OH. Подключить каждый раствор к прибору (рис.4.2.9), определить электропроводимости растворов. Обратить внимание на изменения шкалы амперметра. При переходе с одного раствора к другому не забудьте тщательно промывать электроды с дистиллированной водой. После приливать раствор CH₃COOH на стакан с раствором NH₄OH и измерить электропроводимость полученного раствора. Сделать вывод о способности проводить ток всех измеренных растворов по данным амперметра.

3-опыт. Зависимость электропроводимости растворов от концентрации

Взять 4 стакана на 100 мл, в каждую приливать по 30 мл: в первую концентрированный раствор CH₃COOH, во вторую 2 раз, в третью 16 раз, и в четвертую 64 раз разбавленный CH₃COOH и по очереди измерить электропроводимость растворов (рис.4.2.9). Написать показания амперметра. Объяснить электропроводимость растворов.

4- опыт. Сравнить химическую активность кислот

Взять 2 пробирки, в первую налить по 1 мл 0,1 н раствор: HCl, во вторую CH₃COOH. В обе пробирки бросить одинаковые гранулы цинка. Наблюдать выделение водорода. В какой пробирке водород выделяется бурно? Объяснить причину.

5- опыт. Изменение окраски индикаторов

Налить в три пробирки по 8-10 капель дистиллированной воды и прибавить по 1-2 капли индикаторов: в первую метилоранж, во вторую лакмус, в третью пробирку фенолфталеин. Отметить их цвет в нейтральной среде. Затем в каждую пробирку прибавить серной или соляной кислоты. Наблюдать изменение окраски растворов. Опыт повторить, вместо кислоты прибавить один из щелочей, наблюдать изменение окраски растворов. По данным проведенного опыта заполнить следующую таблицу.

Среда	Цвет индикатора		
	лакмус	метиловоранж	фенолфталеин
нейтральная			
кислая			
щелочная			

6- опыт. Качественная реакция на анион хлора

Взять 4 пробирки, и в каждую приливать по 10-12 капель растворов: в первую HCl , во вторую NaCl , в третью CuCl_2 , в четвертую FeCl_3 . В каждую пробирку приливать по 2 капли раствора AgNO_3 . Обратите внимания на цвет выпавшего осадка. Написать уравнения реакций.

7-опыт. Определить разницу между катионами Fe^{2+} и Fe^{3+}

Обратите внимания на цвет растворов FeSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Взять две пробирки и приливать в первую 1 мл свежеприготовленного раствора FeSO_4 и добавить до выпадения осадка раствор NaOH по каплям и перемешивать. А во вторую пробирку приливать 1мл раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и тоже приливать по каплям до выпадения осадка раствор NaOH . Обратите внимание на цвет выпавших осадков. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

8-опыт. Амфотерные электролиты

а) в пробирку приливать 1-2 мл раствора сульфата хрома (III) или хромокалиевых квасцов $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$, и приливать до выпадения осадка разбавленного раствора NaOH . Полученный осадок поделить на две пробирки. В первую пробирку приливать разбавленный раствор серной кислоты, во вторую больше разбавленного раствора щелочи. Обратите внимание на цвета полученных растворов при растворении осадка. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде;

б) В отдельные пробирки приливать по 1-2 мл растворов ZnSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, и повторить предыдущий опыт.

9- опыт. Ионные реакции

а) Получение малорастворимых оснований

Взять 3 пробирки, и в каждую приливать по 5-7 капель растворов: в первую FeCl_3 , во вторую CuSO_4 , в третью MgSO_4 . В каждую пробирку приливать до выпадения осадка разбавленный раствор NaOH . Обратите внимание на цвета осадков. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде;

б) Получение малорастворимых кислот

По отдельности в две пробирки приливать по 5-7 капель силиката натрия и молибдата аммония. Прибавить в каждую пробирку соляной кислоты, до получения соответствующих кислот. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде;

с) Получение слабых оснований

По отдельности в две пробирки приливать по 5-7 капель растворов хлорида и сульфата аммония. Прибавить в каждую пробирку по несколько капель раствора едкого натрия и слегка нагревать. По запаху определить выделяющийся газ. Написать уравнения реакций получения NH_4OH в молекулярном и ионном виде; указать разложения гидроксида аммония на аммиак и воду.

9- опыт. Образования осадков труднорастворимых солей

В пробирку приливать 6-8 капель разбавленного раствора хлорида кальция и добавить 10-12 капель раствора сульфата натрия и наблюдать выпадения осадка. Осторожно, с помощью пипетки отделить фильтрат от осадка, приливать фильтрат в две пробирки 3-4 капли. Для удостоверения полностью осаждался ион кальция или нет, в первую пробирку добавить ещё раз раствор сульфата натрия. Во вторую пробирку приливать 3-4 капли раствор оксалата аммония. Какое вещество выпал в осадок определите по таблице произведения растворимости.

Вопросы и задание

1. Какие растворы-идеальные растворы?
2. Какими свойствами отличаются водные растворы не электролита и электролита, если они растворены в одинаковых количествах?
3. Почему на горных вершинах приготовить еду затрудняется?
4. За счет, каких сил растения поднимают воду снизу вверх?
5. Какие растворы называются гипо-, гипер- и изотоническим?
6. При 25°C давление насыщенного пара воды равно 3,166 кПа. Определить при той же температуре, давление пара 5 % раствора карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.
Ответ: 3,119 кПа
7. Определить температуру замерзания раствора, растворенного в 250 г воде 54 г глюкозы. Ответ: $2,23^\circ\text{C}$.
8. 8 г вещество растворен 100 г диэтиловом эфире. Раствор кипит при $36,86^\circ\text{C}$. Температура кипения чистого эфира $35,6^\circ\text{C}$. Определить молекулярную массу растворенного вещества. Ответ: 128,2 г/моль.
9. Осмотическое давление 100 мл раствора, обладающего 6,33 г гематином, дающий окрасу крови при 20°C равно 243,4 кПа. Если в составе гематина имеются 64,6 % С; 5,2 % Н; 8,8 % N; 12,6 % О; 8,8 % Fe, определите его молекулярную формулу гематина.
10. В каких массовых соотношениях надо взять воды и этилового спирта, чтобы температура замерзания раствора было -20°C ?
11. Определите из нижеперечисленных веществ электролитов и неэлектролитов. Написать диссоциацию электролитов: HNO_3 , NaOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CuSO_4 , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, CH_3COOH , CH_3COOK , HClO_4 , K_2SO_4 , $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

12. Написать ступенчатую диссоциацию следующих электролитов. H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, H_2MnO_4 , H_2CrO_4 , $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$

13. Написать уравнения реакций образования следующих труднорастворимых солей в молекулярном и ионном виде: Ag_2PO_4 , PbCrO_4 , BaSO_4 , $\text{Bi}(\text{OH})_3$, CoS , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, Cr_2S_3 , SrCO_3

14. Сколько грамм CaCO_3 может быть в 3 литрах, насыщенного раствора при 20°C карбонате кальция? ($\text{PP}_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$)

15. Определите изотонический коэффициент 1н раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, если его степень диссоциации равно 64%.

16. Определите константу диссоциации и pH 0,1н раствора цианистой кислоты, если при 18°C степень диссоциации кислоты равно 0,007 %.

17. Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде получения средних солей из следующих солей: Na_2HPO_4 , $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$, $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $(\text{ZnOH})_2\text{SO}_4$

18. Определите число ионов Ca^{2+} в 10 мл насыщенном растворе. ($\text{PP}_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$).

Ответы: 1) $6,02 \cdot 10^{23}$ 2) $3,01 \cdot 10^{17}$ 3) $3,01 \cdot 10^{18}$ 4) $3,01 \cdot 10^{21}$ 5) $3,01 \cdot 10^{19}$

19. Определите произведение растворимости карбоната серебра, если в 50 мл насыщенном растворе Ag_2CO_3 может быть $6,3 \cdot 10^{-6}$ моль карбонат ионов.

Ответы: 1) $8,0 \cdot 10^{-12}$ 2) $4,0 \cdot 10^{-8}$ 3) $2,0 \cdot 10^{-12}$ 4) $8,0 \cdot 10^{-10}$ 5) $6,0 \cdot 10^{-8}$

20. Константа диссоциации гипохлористой кислоты (HClO) $5 \cdot 10^{-8}$, определите концентрацию ионов водорода в 0,1н растворе кислоты.

Ответы: 1) $0,7 \cdot 10^{-5}$, 2) $7 \cdot 10^{-5}$; 3) $7 \cdot 10^{-4}$, 4) $0,7 \cdot 10^{-6}$, 5) $7 \cdot 10^{-6}$

21. Выберите водные растворы, которые содержат максимальную концентрацию ионов гидроксония H_3O^+ : а) 0,2 М HCl или 0,1 М H_2SO_4 ; б) 0,01 М Fe^{3+} или 0,01 М Fe^{2+} ; в) 0,1 М NH_4^+ или 0,01 $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ (пиридиний)¹⁶.

Тестовые задания

1. ... - называют растворы, в которых при смешивании компонентов, отсутствуют взаимодействия между частицами и не наблюдаются изменения объёма.

А) реальные растворы В) химические растворы С) идеальные растворы
D) физические растворы Е) А и В

2. Сколько грамм сахарозы надо растворять в 300 грамм воды, чтобы повысить температуру кипения чистого растворителя на $0,06^\circ\text{C}$?

А) 11,84 В) 20,8 С) 17,9 D) 14,4 Е) 5,4

¹⁶ С. Штраусс. Решебник учебнику «Неорганическая химия» Д.Шрайвера и П.Эткинса. Издательство «МИР», 2004, С.77.

3. Определите осмотическое давление раствора при 8°C, если при 20°C осмотическое давление этого раствора равно 1,66 кПа.
 А) 2,9 В) 1,592 С) 1,034 D) 2,37 E) 0,56
4. Как называется односторонняя диффузия молекул растворителя через полупроницаемых мембран?
 А) онкотическое давление В) эмульсия С) осмотическое давление D) осмос
5. Чему равен криоскопическое постоянное для воды?
 А) 1,86 В) 2,08 С) 2,57 D) 5,12 E) 0,54
6. На сколько градусов понижается температура замерзания раствора, в котором в 200 г воды растворено 30 г глюкоза?
 А) 1,55 В) 1,98 С) 0,87 D) 0,44
7. Рассчитайте осмотическое давление 0,4 М раствора глюкозы при 20°C.
 А) 867,9 В) 707,8 С) 973,93 D) 789,2 E) 540,75
8. Укажите свойства зависящее от количества частиц раствора.
 А) изотонические В) коллигативные С) осмотические
 D) онкотические E) А и С
9. На сколько градусов понижается температура замерзания раствора, в котором в 500 г воды растворено 9 г сахара?
 А) 1,56 В) 1,602 С) 0,123 D) 0,098 E) 0,054
10. На сколько градусов повышается температура кипения раствора, в котором в 1000 г воды растворено 85,5 г глюкоза?
 А) 0,78 В) 2,08 С) 1,54 D) 0,13 E) 0,54
11. Укажите формулу нахождения изотонического коэффициента.
 А) $i=1+a(m-1)$ В) $i=1+a(m+1)$ С) $i=1-a(m-1)$ D) $i=1+a(m+1)$ E) $i=1-a(m+1)$
12. Какой из нижеперечисленных 0,1М растворов обладает самой низкой температурой кипения?
 А) мочевины В) уксусная кислота С) нитрат калия
 D) сульфат алюминия E) нитрат натрия
13. В 300 г воде растворен 85,5 г сахара. Определите осмотическое давление этого раствора при 300°K. (Плотность раствора – 1 г/мл).
 А) 1616,73 В) 1459,7 С) 876,45 D) 987,56 E) 675,75
14. Если температура замерзания раствора глюкозы снижается на 0,558°C, то на сколько градусов повышается температура кипение этого же раствора?
 А) 0,77 В) 0,642 С) 0,156 D) 1,006
15. Какой из нижеперечисленных 0,1 М растворов обладает самой низкой температурой замерзания?
 А) глюкоза В) хлорид железа (III) С) хлорид натрия
 D) сульфат алюминия E) сульфат натрия

16. Растворили в 300 г воде 18 г глюкозу, рассчитайте температуру замерзания раствора.

- A) 0,37 B) 1,63 C) 0,79 D) 0,62 E) 1,22

17. В 1 л воды растворили 18 г вещество. Укажите вещество, у которого осмотическое давление при 27°C равно 249,3 кПа.

- A) сахароза B) глюкоза C) карбамид
D) уксусная кислота E) глицериновый альдегид

18. Чему равно эбуллиоскопическое постоянное для воды?

- A) 1,86 B) 2,08 C) 2,57 D) 0,52 E) 0,78

19. Укажите закон Вант-Гоффа.

A) онкотическое давление раствора равно газовому давлению, которое производило бы растворенное вещество, находясь в газообразном состоянии и занимая объем, равный объему раствора.

B) осмотическое давление раствора равно газовому давлению, которое производило бы растворенное вещество, находясь в газообразном состоянии и занимая объем, равный объему раствора.

C) осмотическое давление раствора выше газовому давлению, которое производило бы растворенное вещество, находясь в газообразном состоянии и занимая объем, равный объему раствора.

D) онкотическое давление раствора выше газовому давлению, которое производило бы растворенное вещество, находясь в газообразном состоянии и занимая объем, равный объему раствора.

- E) D и C

20. Определите осмотическое давление 0,3 М раствора сахарозы при 30°C.

- A) 845,98 B) 537,77 C) 755,38 D) 626,34 E) 345,57

21. Покажите I-закон Рауля.

A) относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.

B) относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной концентрации растворенного вещества.

C) относительное понижение температуры замерзания прямо пропорционально к моляльной концентрации растворенного вещества.

D) относительное понижение температуры замерзания прямо пропорционально к молярной концентрации растворенного вещества.

- E) D и C

22. Когда закипает жидкость?

A) когда давление насыщенного пара жидкости меньше атмосферного давления.

- В) когда давление насыщенного жидкости пара выше атмосферного давления.
 С) когда давление насыщенного пара жидкости равна атмосферному давлению.
 D) когда давление насыщенного пара жидкости равна или выше атмосферного давления.
 E) Нет правильного ответа
23. В 2 л растворе находятся 30 г растворенной глюкозы при 25°C. Определите осмотическое давление раствора.
 A) 206,36 B) 137,57 C) 156,98 D) 226,34 E) 342,42
24. Осмотическое давление электролита будет ..., чем у раствора не электролита, такой же концентрации.
 A) выше B) ниже C) равен D) изменчивый E) зависит от температуры
25. При 27°C и 2 л растворе находятся 0,5 моль не электролит. Определите осмотическое давление раствора.
 A) 498,76 B) 634,73 C) 455,38 D) 623,25 E) 345,56
26. Сравните температуры замерзания 10%-ных растворах глюкозы (t_1) и сахарозы(t_2) у которого выше, у которого ниже.
 A) $t_1 < t_2$ B) $t_1 > t_2$ C) $t_1 = t_2$ D) $t_2 < t_1$ E) $t_2 > t_1$
27. Температура замерзания раствора, в котором в 10 г воде растворено 0,4 г неизвестное вещество, равно 1,24°C. Определите молекулярную массу вещества.
 A) 180 B) 342 C) 60 D) 92 E) 300
28. Чему равен эбуллиоскопическое постоянное для ацетона?
29. A) 1,54 B) 0,89 C) 2,45 D) 1,73 E) 3,45
30. Кем был создан прибор для измерения осмотического давления?
 A) Вант-Гофф, Рауль B) Беркли, Хартли
 C) Дальтон, Бойль-Мариотт D) Пруст, Шарль E) Беркли, Шарль
31. При 27°C в 100 мл растворе растворен 5 г гемоглобин. Осмотическое давление раствора 1,82 кПа. Определить молекулярную массу гемоглобина.
 A) 56780 B) 68500 C) 60500 D) 72840 E) 34500
32. Которая из нижеперечисленных реакций идет до конца в водном растворе?
 1) $\text{CaCO}_3 + \text{HCl} =$ 2) $\text{CuSO}_4 + \text{NaOH} =$ 3) $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
 4) $\text{KCl} + \text{HNO}_3 =$ 5) $\text{AgCl} + \text{KNO}_3 =$ 6) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaCl} =$
 A) 1,2,3 B) 4,5,6 C) 1,3,6 D) 4,5 E) 3,4,5
33. Которая из нижеперечисленных реакций идет до конца в водном растворе?
 1) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$ 2) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} =$ 3) $\text{Mg} + \text{HCl} =$
 4) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{HCl} =$ 5) $\text{FeSO}_4 + \text{KNO}_3 =$ 6) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 =$
 A) 3,4,5 B) 2,5,6 C) 1,2,3 D) 1,3,4 E) 3,4,5,6
34. Покажите сильных электролитов
 1) гидроксид бериллия 2) гидроксид бария 3) азотная кислота
 4) сульфат аммония 5) фтористая кислота 6) сероводород

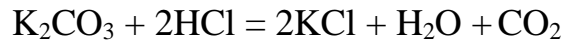
A) 1,2,3 B) 4,5,6 C) 2,3,5 D) 2,3,4 E) 3,4,6

35. Покажите слабых электролитов

- 1) Карбонат натрия 2) Карбонат кальция 3) Сернистая кислота
4) Соляная кислота 5) Гидроксид бария

A) 1,2 B) 2,3 C) 1,4,5 D) 4,5 E) 3,4,5

36. Покажите число ионов в полном ионном уравнении, следующем реакции.



A) 8 B) 11 C) 20 D) 7 E) 5

37. Покажите реакции с одинаковыми сокращенными уравнениями:

- 1) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$ 2) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{HCl} =$ 3) $\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
4) $\text{FeSO}_4 + \text{NaOH} =$ 5) $\text{FeCl}_3 + \text{KOH} =$

A) 1,2,3 B) 4,5 C) 3,4,5 D) 2,3 E) 3,4

38. Покажите реакции с одинаковыми сокращенными уравнениями:

- 1) $\text{CuCl}_2 + \text{AgNO}_3 =$ 2) $\text{HCl} + \text{AgNO}_3 =$ 3) $\text{KNO}_3 + \text{AgCl} =$
4) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{AgNO}_3 =$ 5) $\text{FeCl}_3 + \text{AgNO}_3 =$

A) 1,2 B) 3,4 C) 1,2,3 D) 1,2,3,5 E) 3,4,5

39. Покажите реакции, которые идут до конца:

- 1) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{HNO}_3 =$ 2) $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$ 3) $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{KNO}_3 =$
4) $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 =$ 5) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 =$

A) 1,2 B) 3,4 C) 1,2,3 D) 4,5 E) 3,4,5

40. Покажите реакции с одинаковыми сокращенными уравнениями:

- 1) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$ 2) $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 =$ 3) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 =$
4) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 5) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{CaCl}_2 =$

A) 1,2,3 B) 3,4,5 C) 1,2,3,4 D) 2,3,4,5 E) 3,4

41. Покажите уравнения реакции, которые идут в прямом направлении:

- 1) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{NaCl} =$ 2) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 =$ 3) $\text{CaSO}_4 + \text{HCl} =$
4) $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$ 5) $\text{CaCO}_3 + \text{HCl} =$

A) 1,2,3 B) 2,4,5 C) 1,3 D) 2,3,4,5 E) 3,4,5

42. Покажите сильных электролитов

- 1) соли 2) водорастворимые соли 3) щелочи
4) сильные основания 5) кислоты 6) сильные кислоты

A) 1,3,5 B) 2,4,6 C) 1,2,3,4,5,6 D) 4,5, 6 E) 2,3,5

43. Покажите сильных электролитов

- 1) фтористая кислота 2) гидроксид аммония 3) серная кислота
4) ортофосфорная кислота 5) гидроксид калия 6) нитрат алюминия

A) 3,5, 6 B) 1,3,4,5,6 C) 1,2,3 D) 1,4 E) 4,5,6

44. Определите степень диссоциации азотистой кислоты, если в составе 250 мл раствора имеется 1,175 г азотистая кислота. ($K_d = 4 \cdot 10^{-4}$)

A) $4 \cdot 10^{-4}$ B) $2 \cdot 10^{-2}$ C) $6,3 \cdot 10^{-2}$ D) $2 \cdot 10^{-3}$ E) $6 \cdot 10^{-3}$

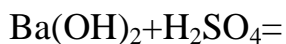
45. Определите степень диссоциации азотистой кислоты, если в составе 100 мл раствора имеется 4,7 г азотистая кислота¹⁷. ($K_d=4 \cdot 10^{-4}$)
 A) $4 \cdot 10^{-4}$ B) $2 \cdot 10^{-2}$ C) $6,3 \cdot 10^{-2}$ D) $2 \cdot 10^{-3}$ E) $6,3 \cdot 10^{-3}$
46. Определите степень диссоциации хлорноватистой кислоты, если в составе 200 мл раствора имеется 2,1 г хлорноватистая кислота. ($K_d=5 \cdot 10^{-8}$)
 A) $2,24 \cdot 10^{-4}$ B) $5 \cdot 10^{-8}$ C) $2,5 \cdot 10^{-4}$ D) $5 \cdot 10^{-4}$ E) $5 \cdot 10^{-3}$
47. Определите константу диссоциации муравьиной кислоты, если в составе 500 мл раствора имеется 4,6 г муравьиная кислота и обладает степенью диссоциацией 0,03.
 A) $1,8 \cdot 10^{-4}$ B) $1,38 \cdot 10^{-2}$ C) $6,9 \cdot 10^{-2}$ D) $1,38 \cdot 10^{-4}$ E) $1,8 \cdot 10^{-2}$
48. Определите степень диссоциации хлорноватистой кислоты, если в составе 100 мл раствора имеется 5,25 г хлорноватистая кислота. ($K_d=5 \cdot 10^{-8}$)
 A) $2,24 \cdot 10^{-4}$ B) $5 \cdot 10^{-8}$ C) $2,5 \cdot 10^{-4}$ D) $5 \cdot 10^{-4}$ E) $5 \cdot 10^{-3}$
49. Определите степень диссоциации масляной кислоты C_3H_7COOH , если в составе 100 мл раствора имеется 5,25 г масляная кислота обладает константой диссоциацией $K_d=1,5 \cdot 10^{-5}$.
 A) $3,0 \cdot 10^{-2}$ B) $3,87 \cdot 10^{-2}$ C) $3,87 \cdot 10^{-3}$ D) 0,039 E) 0,055
50. Степень диссоциации азотистой кислоты 0,2. Определите концентрацию раствора. ($K=4 \cdot 10^{-4}$)
 A) 0,05 B) 0,04 C) 0,02 D) 0,01 E) 0,005
51. Определите степень диссоциации, если в растворе на 4 недиссоциированному иону вещества приходится 1 диссоциированный ион.
 A) 0,4 B) 0,3 C) 0,2 D) 0,1 E) 0,05
52. В растворе имеется 20 диссоциированных молекул и степень диссоциации равно 0,05. Определите число молекул растворенного вещества.
 A) 400 B) 300 C) 200 D) 100 E) 250
53. Определите степень диссоциации электролита, если в растворе имеются $2 \cdot 10^{23}$ диссоциированных и $1,8 \cdot 10^{24}$ недиссоциированных число молекул.
 A) 0,9 B) 0,8 C) 0,41 D) 0,2 E) 0,1
54. Покажите число ионов в полном ионном уравнении, в данной реакции.

$$Al_2(SO_4)_3 + Ba(NO_3)_2 =$$

 A) 8 B) 20 C) 14 D) 22 E) 34
55. Покажите слабых электролитов. 1) вода 2) йодоводородная кислота 3) гидроксид лития 4) азотная кислота 5) сероводородная кислота
 A) 1,4,5 B) 1,2,3 C) 3,4,5 D) 1,3,5 E) 2,3,4

¹⁷ Аминов С.Н., Аристанбеков Р., Тухтаев Х.Р. и др. Практические работы по общей и неорганической химии. Ташкент, «Наврўз», 2016 г. С.143.

56. Покажите число ионов в полном ионном уравнении, в данной реакции.



- A) 8 B) 6 C) 12 D) 10 E) 4

56. Определите степень диссоциации, если в растворе на 3 недиссоциированному иону вещества приходится 1 диссоциированный ион.

- A) 4% B) 5% C) 20% D) 25% E) 33%

57. В растворе электролита из 10 растворенных молекул, 2 диссоциированные, 8 недиссоциированные. Определить степень диссоциации.

- A) 10% B) 20% C) 30% D) 60% E) 80%

58. Определить константу диссоциации 0,1 М раствора, у которого степень диссоциации равно 1,5%.

- A) 0,15 B) $2,25 \cdot 10^{-1}$ C) $1,5 \cdot 10^{-2}$ D) $2,25 \cdot 10^{-4}$ E) $2,25 \cdot 10^{-5}$

59. Определить степень диссоциации раствора электролита, если на 720 недиссоциированных молекуле приходится 280 диссоциированных молекул.

- A) 14 B) 2,8 C) 0,39 D) 0,28 E) 0,14

60. Определить константу диссоциации 0,01М раствора, у которого степень диссоциации равно 5%.

- A) 0,05 B) 0,25 C) $5 \cdot 10^{-3}$ D) $2,5 \cdot 10^{-4}$ E) $2,5 \cdot 10^{-5}$

61. Определить концентрацию гидроксил ионов в 0.001 М растворе соляной кислоты.

- A) 10^{-3} B) 3 C) 10^{-11} D) 11 E) 10^{-14}

62. Определить концентрацию $[\text{H}^+]$ ионов в 0.001 М растворе азотной кислоты.

- A) 10^{-3} B) 3 C) 10^{-11} D) 11 E) 10^{-14}

63. Определить pH 0,001 М раствора соляной кислоты. A) 10^{-3} B) 3

- C) 10^{-11} D) 11 E) 10^{-14}

64. Определить pH 0,01 М раствора азотной кислоты. A) 10^{-2} B) 1

- C) 2 D) 10^{-1} E) 3

65. Определить концентрацию $[\text{H}^+]$ ионов в 0,001 М растворе гидроксида натрия. A) 10^{-3} B) 3 C) 10^{-11} D) 11 E) 10^{-14}

66. Определить концентрацию $[\text{OH}^-]$ ионов в 0,001 М растворе гидроксида калия. A) 10^{-3} B) 3 C) 10^{-11} D) 11 E) 10^{-14}

67. Определить pH 0,001 М раствора гидроксида натрия.

- A) 10^{-3} B) 12 C) 10^{-11} D) 11 E) 10^{-14}

68. Определить pH 0,01 М раствора гидроксида калия.

- A) 10^{-2} B) 2 C) 1 D) 10 E) 12

69. Определить концентрацию $[\text{H}^+]$ ионов в 0,0005 М растворе серной кислоты.

- A) $5 \cdot 10^{-4}$ B) 10^{-3} C) $5 \cdot 10^{-3}$ D) $5 \cdot 10^{-2}$ E) 10^{-2}

70. Определить концентрацию $[\text{OH}^-]$ ионов в 0,0005 М растворе серной кислоты.
A) $5 \cdot 10^{-4}$ B) $5 \cdot 10^{-10}$ C) 10^{-3} D) 10^{-11} E) $5 \cdot 10^{-14}$
71. Определить pH 0,0005 М раствора серной кислоты.
A) 3,3 B) 3 C) 3,5 D) 2,5 E) 2
72. Определить концентрацию $[\text{OH}^-]$ ионов в 0,0005 М растворе гидроксида бария.
A) $5 \cdot 10^{-4}$ B) $5 \cdot 10^{-10}$ C) $1 \cdot 10^{-3}$ D) $1 \cdot 10^{-11}$ E) $5 \cdot 10^{-14}$
73. Определить концентрацию $[\text{H}^+]$ ионов в 0,0005 М растворе гидроксида бария.
A) $5 \cdot 10^{-14}$ B) $1 \cdot 10^{-11}$ C) $5 \cdot 10^{-10}$ D) $5 \cdot 10^{-4}$ E) $1 \cdot 10^{-3}$
74. Определить pH 0,0005 М раствора гидроксида бария.
A) 13,3 B) 10,3 C) 11 D) 9,3 E) 12
75. Определить pH раствора, если в составе 2,5 л раствора имеется 1 г NaOH.
A) 8 B) 9 C) 10 D) 11 E) 12
76. Определить pH раствора, если в 200 мл раствора растворено 4,48 мл газообразный HCl.
A) 6 B) 5 C) 4 D) 3 E) 2
77. Определить pH раствора, если в составе 5 л раствора растворен 0,28 г KOH.
A) 8 B) 9 C) 10 D) 11 E) 12
78. Определить pH раствора, если в 2 литрах воде растворен 0,56 г CaO.
A) 8 B) 9 C) 10 D) 11 E) 12
79. Определить pH раствора, если в составе 400 мл раствора имеется 0,16 г SO_3 .
A) 2 B) 3 C) 4 D) 5 E) 6
80. Определить pH раствора, если 50 мл раствора растворен 1,12 мл газ HBr.
A) 2 B) 3 C) 4 D) 5 E) 6

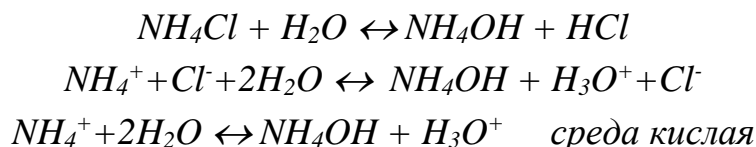
4.3. Гидролиз солей

4.3.1. Типы гидролиза

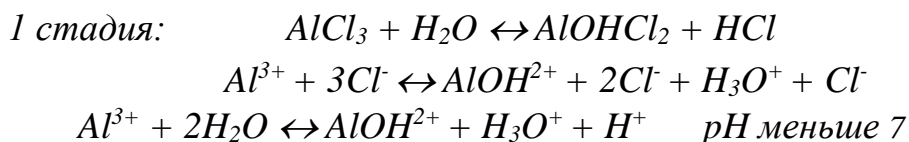
Взаимодействие ионов соли с водой с образованием слабых электролитов называется гидролизом. Процесс гидролиза в зависимости от силы оснований и кислот можно делить на четыре группы:

1. Соли, образованные из сильного основания и сильной кислоты, такие соли не подвергаются гидролизу.

2. Соли, образованные из слабого основания и сильной кислоты подвергаются гидролизу по катиону, среда становится кислой. Если слабое основание одно кислотное, то процесс гидролиза протекает на одной стадии и образуется слабое основание и сильная кислот:

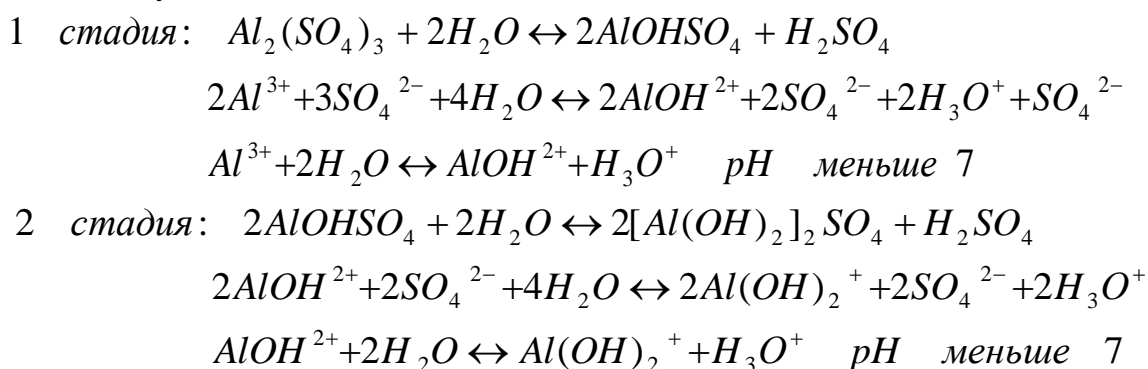


Если слабое основание много кислотное, то гидролиз протекает по стадиям. На 1-стадии образуется основная соль и сильная кислота:



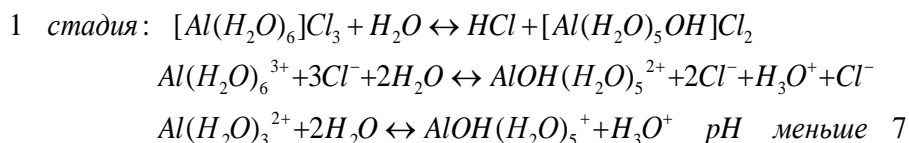
Гидролиз является обратимым процессом и 2- и 3 стадия протекает при сильном разбавлении или при воздействии температуры.

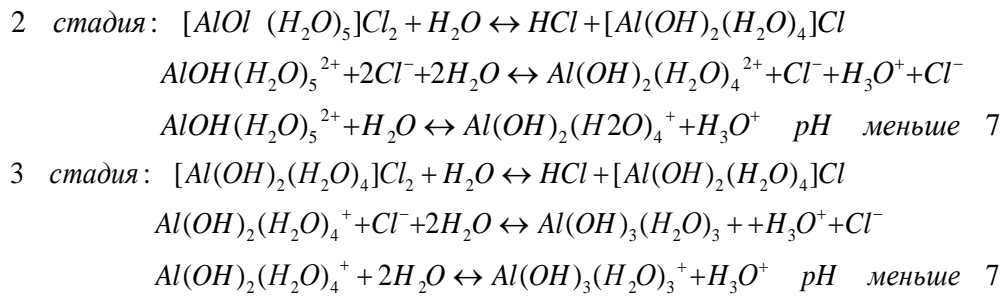
В составе соли $Al_2(SO_4)_3$ много кислотное основание и поэтому гидролиз протекает ступенчато:



Реакция гидролиза акваионов идут по несколько стадий с образованием катионов¹⁹:

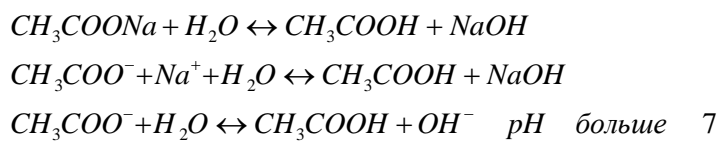
¹⁹ Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. II-том.С.351-352.Издательство «Мир», Москва, 2004.



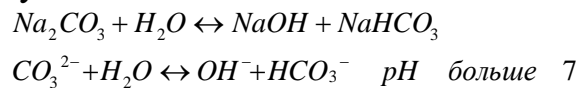


Повышение концентрации ионов водорода замедляют протекание 2- и 3 стадии гидролиза.

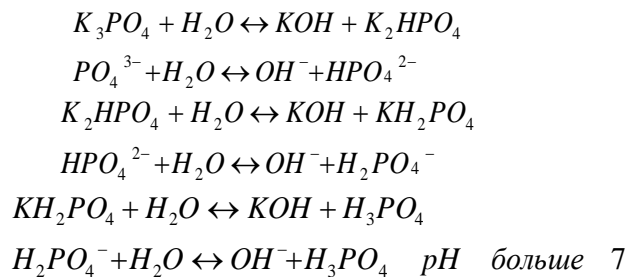
3. Соли, образованные из сильного основания и слабой кислоты подвергаются гидролизу по аниону, и среда становится щелочной. Если слабая кислота одноосновная, то гидролиз протекает одно ступенчато и образуется сильное основание и слабая кислота:



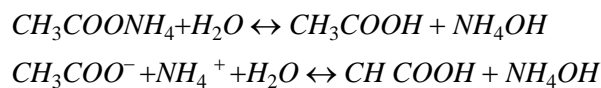
Если слабая кислота многоосновная, то процесс гидролиза идет ступенчато. На первой стадии образуется сильное основание и кислая соль:



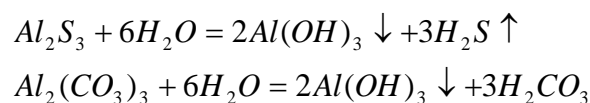
Если кислота в составе соли трехосновная, то наблюдается трехступенчатый гидролиз:



4. Соли, образованные из слабого основания и слабой кислоты подвергаются гидролизу как по катиону, так и по аниону. При среде может быть нейтральной или в зависимости от силы кислоты или основания как кислотой так, и щелочной:



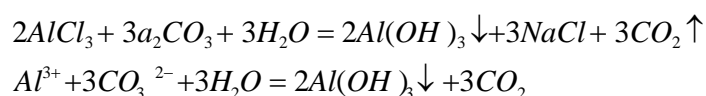
В растворах таких солей среда почти нейтральна и обычно процесс гидролиза обратимый. Однако в процессе гидролиза наблюдается образование газа или осадка то процесс идет до конца:



Поэтому соли Al_2S_3 и $Al_2(CO_3)_3$ в растворе не существуют, однако можно хранить в твердом или сухом состоянии.

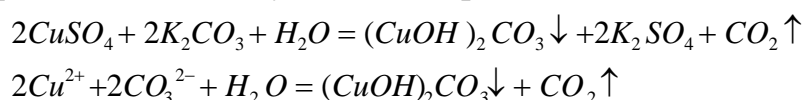
Совместный (полный) гидролиз. При смещении двух солей образованной из сильного основания и слабой кислоты, а также соли, образованной из слабого основания и сильной кислоты происходит усиление взаимного гидролиза солей. При этом в процессе гидролизе образуются ионы H^+ и OH^- и гидролиз усиливается и равновесие смещается в права. Такой гидролиз называется совместным гидролизом.

При участии в процессе гидролиза двух солей гидролиз смещен полностью в права:



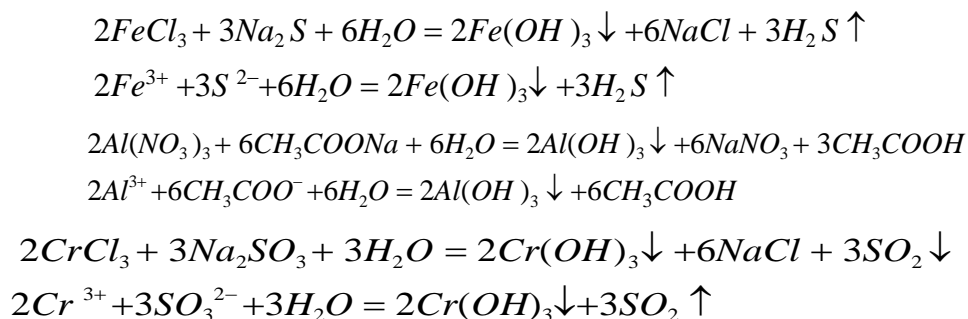
Вместо $AlCl_3$ в этой реакции можно взять $Al_2(SO_4)_3$; $CrCl_3$; $Fe(NO_3)_3$; $BiCl_3$; $Fe_2(SO_4)_3$. Вместо Na_2CO_3 можно взять K_2CO_3 , Li_2CO_3 .

Процесс гидролиза $CuSO_4$ с участием карбонатов:

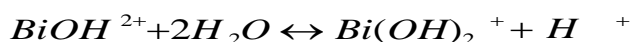
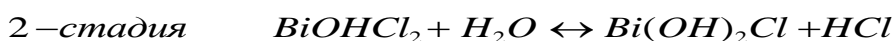
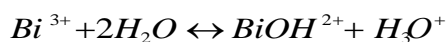


В процессе гидролиза вместо $CuSO_4$ можно использовать $MgSO_4$, $BeSO_4$.

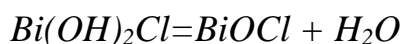
Гидролиз с участием сульфидов, сульфитов и ацетатов происходят таким же образом:



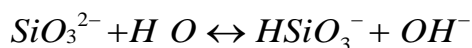
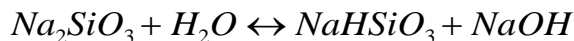
Отдельные случаи гидролиза. При этом процесс гидролиза протекает по стадиям и образуются осадки. Такой гидролиз наблюдаются с участием солей висмута (III), олова (IV), сурьмы (III) а также для других солей. Например, гидролиз хлорида висмута (III) с начала гидролиз протекает по катионному механизму, однако на второй стадии образуется висмутит хлорид и процесс завершается с образованием осадка:



Однако образовавшиеся хлорид дигидроксивисмута $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$ с выделением воды переходить в оксохлориды и образует осадок:

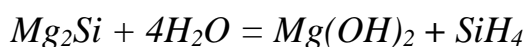
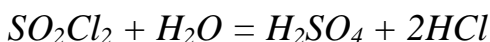
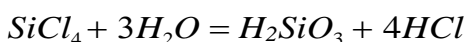
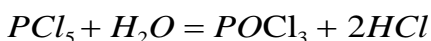
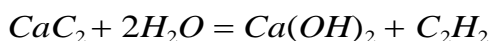
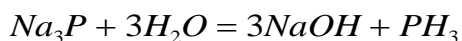
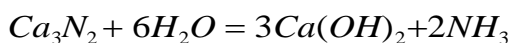
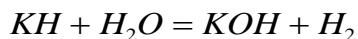


Таким же образом в растворе силиката натрия происходит образование диметасиликата натрия путем образования из-за димеризации гидросиликата:



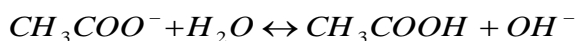
Процессе гидролиза считается сложным и многие упомянутые реакции являются условными. В самом деле в процессе гидролиза образуются комплексы, димеры, олигомеры, полимеры. Поэтому процессы гидролиза пока полностью не изучены.

Гидролиз соединений с ковалентной связью. В ряд таких соединений следует отнести вещества, состоящие из металла и неметалла или из двух неметаллов. Однако связь в таких соединениях носит частично или полностью ковалентный характер. Подобные соединения обычно являются неэлектролитами и уравнения гидролиза пишется в виде молекулярных уравнений:



4.3.2. Константа гидролиза.

В процессе гидролиза устанавливается равновесие и этому процессу применяем закон действующих масс. Например, для соли, образованной из сильного основания и слабой кислоты устанавливается следующее равновесие:



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}; K_g = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Если числитель и знаменатель уравнения умножить на $[\text{H}^+]$:

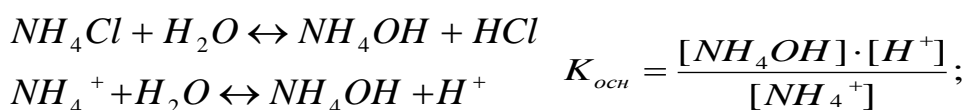
$$K_2 = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]} = \frac{[OH^-] \cdot [H^+]}{K_{кис}}, \quad \frac{1}{K_{осн}} = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}$$

и учитывать ионное произведение воды $[OH^-][H^+] = K_w$, то уравнение принимает вид:

$$K_2 = \frac{K_w}{K_{кис}}$$

Итак, константа гидролиза соли, образованной из сильного основания и слабой кислоты равно отношению произведения воды константы диссоциации слабой кислоты. Константа гидролиза зависит от природы соли, однако не зависит от концентрации соли.

Рассмотрим гидролиз соли, образованной из слабого основания и сильной кислоты:



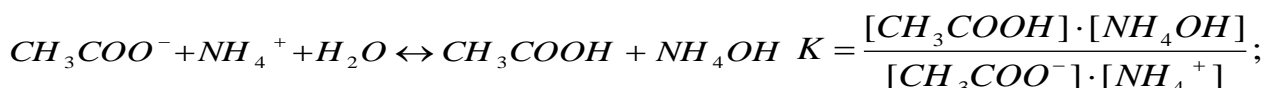
Если числитель и знаменатель этого уравнения умножить на $[OH^-]$, то получим:

$$K_g = \frac{[NH_4OH] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4^+] \cdot [OH^-]} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{K_{осн}}; \quad K_{осн} = \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}$$

$$K_{осн} = \frac{K_w}{K_{кис}}$$

Из уравнения видно, что чем меньше константа слабого основания соли, то константа гидролиза оказывается большим.

Уравнение константы гидролиза, образованной из слабого основания и слабой кислоты:



Если уравнение умножить на $[H^+] \cdot [OH^-]$:

$$K = \frac{[CH_3COOH] \cdot [NH_4OH] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-] \cdot [NH_4^+] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{K_{кис} \cdot K_{асос}}; \quad K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$$

$$K_2 = \frac{K_w}{K_{кис} \cdot K_{осн}}$$

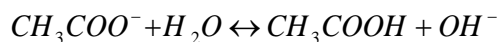
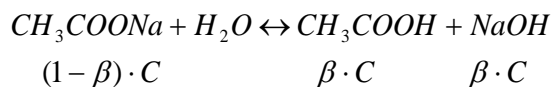
Из этого уравнения можно сделать вывод, что чем слабее основание и слабее кислота из которого образовался соль, то константа гидролиза оказывается большей.

4.3.3. Степень гидролиза.

Отношение молекул (n) подвергнутых к гидролизу солей к общему числу молекул (N) называется степенью гидролиза (β). $\beta = \frac{n}{N}$ или $\beta = \frac{n}{N} \cdot 100$

Степень гидролиза зависит от природы гидролиза, концентрации и температуры раствора.

Рассмотрим гидролиз солей, образованных из сильного основания и слабой кислоты:



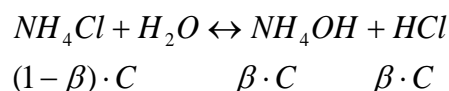
$$K_2 = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{\beta \cdot C \cdot \beta \cdot C}{(1-\beta) \cdot C} = \frac{\beta^2 \cdot C}{1-\beta}; \quad K_2 = \frac{\beta^2 \cdot C}{1-\beta}$$

Если степень гидролиз имеет небольшую величину, $1 - \beta = 1$ уравнение упрощается и принимает вид:

$$K_2 = \beta^2 \cdot C; \quad \beta^2 = \frac{K_2}{C}; \quad \beta = \sqrt{K_2 / C} \quad \beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_{кис} \cdot C}}.$$

Итак, степень гидролиза для солей, образованных из сильного основания и слабой кислоты тем больше, чем меньше константа диссоциации слабой кислоты и, тем меньше ее концентрации.

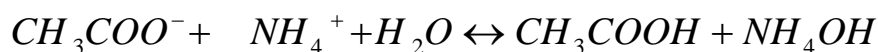
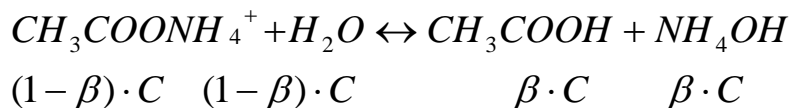
Если рассмотреть степень гидролиза соли, образованной слабого основания и сильной кислоты:



$$K_{осн} = \frac{[NH_4OH] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{\beta \cdot C \cdot \beta \cdot C}{(1-\beta) \cdot C} = \frac{\beta^2 \cdot C}{(1-\beta)}; \quad K_2 = \frac{\beta^2 \cdot C}{1-\beta}.$$

$$\beta^2 = \frac{K_2}{C}; \quad \beta = \sqrt{K_2 / C}. \quad \beta = \sqrt{\frac{K_w}{K_{осн} \cdot C}}.$$

Степень гидролиза соли, образованной из слабого основания и сильной кислоты обратно пропорционально к константе диссоциации слабого основания и его концентрации. Итак, при разбавлении гидролиз идет быстрее. Если учитывать гидролиз ацетата аммония (CH_3COONH_4), которая состоит из слабого основания и слабой кислоты:



$$K_2 = \frac{\beta \cdot C \cdot \beta \cdot C}{(1-\beta) \cdot C \cdot (1-\beta) \cdot C} = \frac{\beta^2}{(1-\beta)^2}; \quad K_2 = \frac{\beta^2}{(1-\beta)^2};$$

$$\frac{\beta^2}{(1-\beta)^2} = K_2; \quad \frac{\beta^2}{(1-\beta)^2} = \frac{K_w}{K_{кис} \cdot K_{осн}}; \quad \frac{\beta}{1-\beta} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{кис} \cdot K_{осн}}}$$

Итак, гидролиз соли, образованной из слабого основания и слабой кислоты не зависит от концентрации.

Гидролиз солей имеет большое значение в фармации. Большинство соли применяются в виде растворов и гидролиз при этом следует учитывать. Особенно гидролиз белков, углеводов, нуклеиновых кислот, жиров в организме является источников энергии. Для обработки не зажившихся ран используют $Pb(NO_3)_2$, однако при гидролизе этой соли образуется $PbOHNO_3$, которое является главным действующим веществом.

В составе крови и биологических жидкостях содержатся сильные и слабые электролиты, которые предо охраняют от изменения рН в крови. Причиной этого присутствию в биологических жидкостях Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , H_2CO_3 , $NaHCO_3$ и др. Для полноценного функционирования организма потребуется энергия. Организм нужные вещества берет при гидролизе белков, жиров, углеводов, сложных эфиров, пептидов и глюкозидов.

Гидролиз имеет большое значение в биохимических процессах. Полисахариды и дисахариды при воздействии ферментов подвергаются гидролизу и обеспечивают организма моносахаридами. В тоже время белки и липиды осваиваются организмом только после полного гидролиза.

ПЕД. ТЕХНОЛОГИИ ПО ТЕМЕ:

МЕТОД «Выбирай соперника»

Студентов делят на маленькие группы. У преподавателя на руках вопросник с 12–14 вопросами. Вопросы пронумерованы. Студент из 1-й группы выбирает себе соперника из 2-й группы и номер вопроса. Преподаватель читает вопрос. Студент из 2-й группы должен отвечать на вопрос, но если он не сможет отвечать, то студент с 1-й группы, выбравший соперника сам должен отвечать. На дополнение имеют право только студенты выбравшего номер вопроса. А потом студент из 2-й группы выбирает соперника и номер вопроса.

Вопросы:

1. Обратимый гидролиз.
2. Необратимые гидролиз.
3. Гидролиз солей образованные из сильного основания и сильной кислоты.
4. Гидролиз солей образованные из сильного основания и слабой кислоты.
5. Гидролиз солей образованные из слабого основания и сильной кислоты.
6. Гидролиз солей образованные из слабого основания и слабой кислоты.
7. Совместный (полный) гидролиз.
8. Гидролиз соединений с ковалентной связью.
9. Константа гидролиза.
10. Степень гидролиза.

Лабораторная работа №11. Гидролиз солей и образование аквакатионов и гидроксоанионов в процессе гидролиза

Опыты

1- опыт. Гидролиз растворов солей

По отдельности капать в пробирки по 8-10 капель растворов: в первую ацетат натрия, во вторую сульфат натрия, в третью хлорид меди (II), в четвертую нитрат алюминия, в пятую хлорид натрия. Теоретически какая среда может быть в каждой пробирке? Узнайте среду растворов с помощью универсальной индикаторной бумаги. Написать уравнение реакций и объяснить совпало ли теория с практикой? Заполнить таблицу:

№	Формула соли	Среда раствора			Из каких кислот и оснований образована соль (сильная или слабая)
		кислая	нейтральная	щелочная	

2- опыт. Обратимость процесса гидролиза

В пробирку приливать 1-2мл раствора ацетата натрия и добавить 1-2 капли индикатор- фенолфталеин. Отметить интенсивность окраски. Раствор поделить на две пробирки. Одну оставить для сравнения. Вторую пробирку нагреть до кипения раствора. Наблюдать изменение окраски. Охладить раствор и объяснить почему исчезла розовая окраска раствора, появившаяся после нагревания. Наблюдая за реакцией сделать вывод об обратимости процесса.

3- опыт. Влияние разбавления на процесс гидролиза

Налить в пробирку 7-10 капель хлорида сурьмы (III) и добавить по каплям дистиллированную воду. Наблюдать выпадения основной соли $Sb(OH)_2Cl$. Он легко разлагается, выделяя одну молекулу воды, образуя $(SbOCl)$ оксохлоридсурьмы (III). Написать уравнение реакции. К раствору с осадком прилить до растворения осадка соляную кислоту. Написать уравнение реакции. Добавить к полученному раствору снова воды и наблюдать выпадения осадка.

4-опыт. Влияние температуры на процесс гидролиза

Смещать в пробирке растворы $FeCl_3$ и CH_3COONa с одинаковой концентрацией. Нагреть смесь до кипения. Наблюдать образования бурого осадка гидроксоацетата железа (III). Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде, учитывая, что при взаимодействии $FeCl_3$ и CH_3COONa образуется $Fe(CH_3COO)_3$ и при нагревании сразу гидролизуется образуя осадок $Fe(OH)_2CH_3COO$.

5-опыт. Полный гидролиз

К раствору соли сульфата алюминия (4-5мл) в пробирке прилить раствор карбоната калия до появления аморфного белого осадка. При этом обратите внимания на выделения газа CO_2 . Нагреть пробирку, отфильтровать образовавшийся осадок и промыть его горячей водой для удаления избытка K_2CO_3 . Доказать опытным путем, что полученный осадок является не солью карбонат алюминия. Для этого осадок поделить на две пробирки. В первую пробирку приливать разбавленный раствор соляной кислоты, во вторую раствор едкого калия. Написать уравнения совместного гидролиза смеси солей карбоната калия и сульфата алюминия, в молекулярном и ионном виде.

Вопросы и задание

1. Укажите из каких кислот и оснований образованы следующие соли. Определите, в каких случаях гидролиз идет ступенчато. Докажите свои соображения с помощью уравнений гидролиза. NaClO , ZnSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , KNO_3 , NaCl , Al_2S_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
2. Пользуясь значениями $K_{\text{осн}}$ и $K_{\text{кис}}$ определите разность степени гидролиза следующих солей: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, Na_2HPO_4 , Na_2CO_3 , KCN , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$.
3. Как меняется степень гидролиза раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ в следующих случаях:
а) при добавлении кислоты; б) при добавлении щелочи; в) при повышении температуры; г) при добавлении сульфида калия; д) при добавлении карбоната калия.
4. Написать уравнения гидролиза следующих солей в молекулярном и ионном виде: а) нитрат аммония; б) сульфата калия; в) перхлората аммония; г) ацетата бария; д) гипохлорита натрия; е) сульфида натрия; ж) сульфита алюминия. Показать среду растворов.
5. Как можно усилить или уменьшить процесс гидролиза раствора цианида калия?
6. Написать уравнения гидролиза сульфида, селенида и теллурида калия в молекулярном и ионном виде. Какая из этих солей больше подвергается гидролизу? Почему?
7. Объясните, причину, почему выпадает в осадок не сульфид алюминия, а гидроксид алюминия, при добавлении солям алюминия раствор Na_2S .
8. Вычислить рН 1%-ного раствора синильной кислоты, считая, что плотность раствора $\rho=1\text{г/мл}$, константа кислоты $K=6,2 \cdot 10^{-10}$.
9. Концентрация водородных ионов раствора $[\text{H}^+] = 10^{-5}\text{моль/л}$. Определить $[\text{OH}^-]$ и рН раствора.
10. Определить концентрация ионов водорода в растворе, рН которого равен 4,60.

11. Вычислить константу гидролиза- K_r , степень гидролиза- β и водородный показатель – pH 0,1M раствора цианида натрия и цианида аммония.

12. Вычислить, K_r -константу гидролиза; β -степень гидролиза и pH– водородный показатель, следующих 0,1M растворов: а) K_3PO_4 , б) CH_3COONa . Учитывать первую ступень гидролиза.

Ответы: а) pH = 7,57, $\beta = 3,75 \cdot 10^{-4} \%$, $K_r = 1,41 \cdot 10^{-12}$

б) pH = 8,88, $\beta = 7,56 \cdot 10^{-3} \%$, $K_r = 5,56 \cdot 10^{-10}$

Тестовые задания

1. При смешивании каких из следующих солей идет полный гидролиз:

1) K_2CO_3 ; 2) $CaCl_2$; 3) $Al_2(SO_4)_3$; 4) $Ba(NO_3)_2$; 5) $KMnO_4$

A) 1,2 B) 2,3 C) 4,5 D) 1,3 E) 2,5

2. Какие соли не подвергаются гидролизу?

1) $Fe(NO_3)_3$; 2) Na_2S ; 3) $NaNO_3$; 4) KCl ; 5) $ZnSO_4$; 6) NH_4Cl

A) 1,2 B) 2,3 C) 1,3 D) 5,6 E) 3,4

3. Какие вещества образуются при смешивании растворов $Al(NO_3)_3$ и Na_2S ?

A) Al_2S_3 , $NaNO_3$ B) $Al(OH)_3$, $NaNO_3$, HNO_3

C) $Al(OH)_3$, H_2S , $NaNO_3$ D) $Al(OH)(NO_3)_2$, $NaHS$

E) $Al(OH)_2NO_3$, $NaHS$, HNO_3

4. Какие вещества образуются при добавлении и кипячении на 100 мл воды 1 мл 0,1 M раствор $FeCl_3$?

A) $Fe(OH)_3$, HCl ; B) $Fe(OH)_2$, Cl_2 , H_2O ; C) $FeOHCl_2$, HCl ; D) $Fe(OH)_2Cl$, Cl_2 ;

E) $FeCl_2$, Cl_2

5. Что называется степенью гидролиза?

A) отношение числа ионов в растворе к молекулам солей

B) отношение числа гидролизованных молекул к негидролизованным молекулам соли;

C) отношение числа гидролизованных ионов к негидролизованным ионам соли;

D) отношение числа гидролизованных молекул соли к общему числу молекул соли, находящихся в растворе;

E) отношение числа диссоциированных молекул соли к гидролизованному числу молекул соли.

6. От чего зависит константа гидролиза?

1) от природы соля 2) от концентрации 3) от температуры

4) от давления 5) от катализатора б) от молекулярной массы

A) 1,2,3 B) 4,5 C) 1,6 D) 3,4 E) 1,3

7. Константа гидролиза каких солей определяется следующей формулой?

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_w}{K_{\text{осн.}}}$$

- А) основные соли; В) кислые соли;
 С) соли, образованные из сильной кислоты и слабого основания;
 D) соли, образованные из слабой кислоты и сильного основания;
 E) соли, образованные из слабой кислоты и слабого основания;
8. Какие соли подвергаются к гидролизу?
 1) KNO_2 ; 2) Na_2SO_3 ; 3) KNO_3 ; 4) CuCl_2 ; 5) KMnO_4
 A) 1,2 В) 3,4 С) 4,5 D) 1,3 E) 2,5
9. Покажите ряд, где все соли подвергаются к гидролизу:
 A) KCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Na_2S , MgSO_4 В) CaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, K_3PO_4 , CuS
 C) NH_4NO_3 , Na_2SiO_3 , K_2SO_4 , MgCl_2 D) NH_4Cl , CH_3COONa , K_2SiO_3 , FeCl_3
 E) CaCO_3 , CuS , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, KBr
10. Определить pH 0,1 М раствора нитрата аммония: ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1.8 \cdot 10^{-5}$)
 A) 1,59 В) 2,07 С) 4,22 D) 5,13 E) 6,43
11. Какие соли подвергаются к гидролизу по аниону?
 1) Na_2CO_3 2) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 3) Ag_2S 4) K_3PO_4 5) BaSO_4 6) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
 A) 1,2,3 В) 3,4,5 С) 5,4 D) 1,4 E) 1,3,4
12. Покажите солей, у которых раствор показывает, кислую среду:
 1) Na_2S 2) Na_2SO_4 3) FeSO_4 4) Al_2S_3 5) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 6) CuS
 A) 1,2 В) 3,5 С) 4,6 D) 1,3 E) 2,4
13. Покажите солей неподвергающихся к гидролизу:
 1) KNO_3 2) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 3) CuS 4) Al_2S_3 5) Na_3PO_4 6) Na_2SO_4
 A) 1,6 В) 1,3,6 С) 1,5,6 D) 3,4 E) 5,6
14. Покажите, где указано правильно среда раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, pH и концентрацию $[\text{OH}^-]$:
 A) кислая, $\text{pH} < 7$, $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ В) щелочная, $\text{pH} > 7$, $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$
 C) кислая, $\text{pH} < 7$, $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$ D) щелочная, $\text{pH} > 7$, $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$
 E) кислая, $\text{pH} < 7$, $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$
15. От чего зависит степень гидролиза?
 1) От природы соля; 2) от заряда катиона соли; 3) от заряда аниона соли;
 4) от молекулярной массы; 5) от концентрации; 6) от температуры
 A) 1,2,3 В) 2,3,4 С) 3,4,5 D) 1,5,6 E) 1,4,5
16. Константа гидролиза, каких солей определяется следующей формулой?

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_w}{K_{\text{к-та}}}$$

 A) основные соли; В) кислые соли;
 C) соли, образованные из сильной кислоты и слабого основания;
 D) соли, образованные из слабой кислоты и сильного основания;
 E) соли, образованные из слабой кислоты и слабого основания;

17. Какие соли не подвергаются к гидролизу?
 1) KCN 2) NH₄Cl 3) AgCl 4) LiCl 5) Rb₂S
 A) 3,4 B) 4 C) 1,3 D) 2,4,5 E) 2,4
18. Покажите солей, у которых раствор показывает, щелочную среду:
 1) NaCN 2) KClO₄ 3) Rb₂CO₃ 4) BeSO₄ 5) KNO₂
 A) 1,2,5 B) 1,3,5 C) 2,3 D) 3,4 E) 2,4
19. Какие соли не подвергаются к гидролизу?
 1) NaCl 2) Ca(NO₃)₂ 3) CH₃COOK 4) Li₂SO₄ 5) MnSO₄
 A) 1,3 B) 2,4 C) 3,4 D) 4,5 E) 3,5
20. Определить pH 0,1 М раствора ацетата натрия: ($K_{CH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$)
 A) 1 B) 1,3 C) 5,13 D) 8,87 E) 9,97
21. Покажите солей, у которых раствор показывает, щелочную среду:
 1) Na₂SO₄ 2) Al₂S₃ 3) Na₂SO₃ 4) CH₃COONH₄ 5) K₂SO₃ 6) KNO₃
 A) 1,2 B) 3,5 C) 2,6 D) 2,3 E) 1,5
22. Покажите солей, которые подвергаются к гидролизу по аниону?
 1) KCN 2) NaF 3) KClO₄ 4) CuSO₄ 5) ZnCl₂ 6) FeCl 7) KNO₂
 A) 1,7 B) 2,3,4 C) 1,2,7 D) 3,5,7 E) 4,5,7
23. Какие соли подвергаются к гидролизу?
 1) KCN 2) Ba(NO₃)₂ 3) MgSO₄ 4) Li₂S 5) FrCl
 A) 1,2 B) 2,3 C) 3,4 D) 2,5 E) 4,5
24. Покажите ряд, где все соли подвергаются к гидролизу:
 A) KCl, Ca(NO₃)₂, Na₂S, MgSO₄ B) CaCl₂, Ba(NO₂)₂, K₃PO₄, CuS
 C) NH₄NO₃, Na₂SiO₃, K₂SO₄, MgCl₂ D) NaCl, Mg(NO₃)₂, KBr, CaSO₄
 E) NH₄Cl, CH₃COONa, K₂SiO₃, FeCl₂
25. При добавлении, каких из следующих веществ, уменьшается гидролиз раствора AlCl₃:
 1) NaOH 2) HNO₃ 3) K₂S 4) MnSO₄ 5) CuCl₂ 6) H₂O
 A) 2,4,5 B) 1,3,5 C) 4,5,6 D) 1,2,3 E) 3,4,6
26. Какой процесс называется гидролизом солей?
 A) реакция соли с растворителем; B) диссоциация соли;
 C) при взаимодействии соли с водой образование гидратов;
 D) образование слабых электролитов, при взаимодействии ионов солей с водой;
 E) нет правильного ответа.
27. У какой соли самая высокая степень гидролиза?
 A) K₂CO₃ B) Na₂CO₃ C) CaCO₃ D) (NH₄)₂CO₃ E) MgCO₃
28. Какие соли не подвергаются к гидролизу?
 1) CuSO₄ 2) CuS 3) Cu(NO₃)₂ 4) Na₂SO₄ 5) Na₂S 6) NaNO₃
 A) 1,3,5 B) 4,6 C) 1,2,3,5 D) 2,4,6 E) 4,5,6

29. При добавлении, каких из следующих веществ, уменьшается гидролиз раствора FeCl_3 :
- 1) NaOH 2) Na_2CO_3 3) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 4) H_2SO_4 5) NaCl 6) H_2O 7) FeS
 А) 1,2 В) 3,4 С) 5,7 D) 6 E) 1,2,6
30. Определить pH 0,02 н раствора Na_2CO_3 . Принимать во внимание только первую степень гидролиза: ($K_{1(\text{H}_2\text{CO}_3)}=4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_{2(\text{HCO}_3^-)}=4,7 \cdot 10^{-11}$)
- А) 11,66 В) 12,12 С) 22,4 D) 5,6 E) 5,03
31. Покажите ряд, где все соли подвергаются к гидролизу по аниону:
- 1) HCl 2) HClO 3) HNO_3 4) HNO_2 5) H_2SO_4 6) H_2S 7) HClO_4
 8) CH_3COOH
 А) 1,3,5,7 В) 2,4,6,8 С) 2,3,4 D) 5,6,7,8 E) 1,2,7,8
32. Растворы солей, образованные из каких кислот и оснований показывают кислую среду? 1) Сильная кислота 2) слабая кислота
 3) сильное основание 4) слабое основание
 А) 1,3 В) 1,4 С) 2,3 D) 2,4 E) 2,3 и 2,4
33. Какие вещества образуются при смешивании и кипячении растворов FeCl_2 и Na_2CO_3 ?
- А) FeCO_3 , NaCl В) FeCl_3 , NaOH С) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, NaCl , CO_2
 D) FeCl_2 , NaOH , CO_2 E) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, HCl , NaCl
34. При добавлении, каких из следующих веществ, увеличивается гидролиз раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$:
- 1) KOH 2) HCl 3) Na_2CO_3 4) ZnCl_2 5) FeSO_4 6) H_2O
 А) 1,2,3 В) 4,5,6 С) 1,3,6 D) 2,4,5 E) 3,5,6
35. При добавлении, каких из следующих веществ, увеличивается гидролиз раствора FeCl_3 :
- 1) HCl 2) NaOH 3) ZnCl_2 4) Na_2CO_3 5) ZnSO_4 6) H_2O
 А) 1,3,5 В) 2,4,6 С) 1,2,3 D) 4,5,6 E) 1,2,6
36. Какие соли не подвергаются гидролизу?
- 1) CuSO_4 2) Na_2SO_4 3) MnSO_4 4) CuS 5) K_2S 6) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
 А) 2 В) 1,2 С) 3,4 D) 5,6 E) 2,4
37. Какая соль не подвергается гидролизу?
- А) KBr В) NH_4Cl С) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ D) Na_2CO_3 E) KF
38. Какая из этих солей при одинаковой концентрации подвергается больше гидролизу?
- А) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ В) NH_4NO_3 С) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ D) NH_4Cl ; E) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$
39. Определить pH 0,01М раствора NaF ($K_{\text{NaF}}=6,6 \cdot 10^{-4}$)
- А) 8,59 В) 7,59 С) 9,79 D) 6,79 E) 10,12
40. При добавлении, каких из следующих веществ, увеличивается гидролиз раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;
- 1) KOH 2) K_2S 3) FeCl_3 4) HCl 5) KCl 6) H_2O 7) CuS
 А) 1,2 В) 3,4 С) 5,7 D) 6 E) 1,2,6

41. Какой из следующих факторов увеличивает гидролиз сульфида натрия?
1) нагревание раствора; 2) охлаждение раствора; 3) повышение давления; 4) понижение давления; 5) уменьшить концентрацию; 6) увеличить концентрацию.
А) 1,3 В) 2,4 С) 1,5 D) 2,6 E) 3,5
42. Какой из следующих факторов уменьшает гидролиз сульфида натрия? 1) нагревание раствора; 2) охлаждение раствора; 3) повышение давления; 4) понижение давления; 5) уменьшить концентрацию; 6) увеличить концентрацию.
А) 1,3 В) 2,4 С) 1,5 D) 2,6 E) 3,5
43. Какая соль обладает большей степенью гидролиза?
А) KI В) KCl С) KBr D) KF E) KNO₃
44. Где больше значения pH раствора, если растворы одинаковой молярной концентрации?
А) Al₂(SO₄)₃ В) K₂SiO₃ С) Na₂CO₃ D) KNO₃ E) Al₂S₃
45. При добавлении, какого вещества из нижеперечисленных наблюдается сдвиг равновесию уравнения гидролиза на право раствора FeCl₃?
А) сульфат калия В) соляная кислота С) нитрат серебра D) вода
E) уксусная кислота
46. Какая соль обладает большим значением pH?
А) KCl В) ZnCl₂ С) K₂S D) KNO₃ E) ZnS
47. Где больше значения pH раствора, если у растворов одинаковая концентрация?
А) Na₃PO₄ В) Na₂HPO₄ С) NaH₂PO₄ D) (NH₄)₃PO₄ E) (NH₄)₂HPO₄
48. Покажите ряд, где соли расположены по увеличению степени гидролиза:
1) K₃PO₄; 2) K₂HPO₄; 3) KH₂PO₄; 4) (NH₄)₃PO₄; 5) (NH₄)₂HPO₄; 6) Ca₃(PO₄)₂
А) 4,1,5,2,3,6; В) 3,2,1,4,5,6; С) 6,3,2,5,1,4; D) 6,4,5,3,2,1; E) 2,3,6,4,5,1
49. Какая соль гидролизуется только по аниону?
А) CuS В) (NH₄)₂CO₃ С) CH₃COONa D) NH₄Cl E) CuSO₄
50. Определить pH 0,1M раствора NaCN, (K_{NaCN}=7,9·10⁻¹⁰)
А) 11,1 В) 10,6 С) 8,8 D) 9,8 E) 12,3

ГЛАВА 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ (ОВР). МЕТОДЫ УРАВНИВАНИЯ

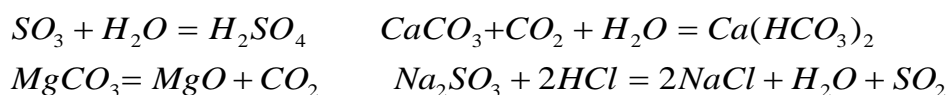
5.1. Окислительно-восстановительные реакции

5.1.1. Окислительно-восстановительные реакции

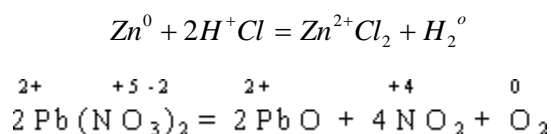
Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) широко распространены в природе. ОВР применяются в химической промышленности, в народном хозяйстве, а также в медицине. Вдыхание, которое имеет жизненно важное значение, биологический распад и фотосинтез тоже относятся к сложной, многоступенчатой каталитической окислительно-восстановительной реакции. Глубокое знание этой темы имеет большое значение при изучении предметов химических и фармацевтических дисциплин.

ОВР применяются для определения количества вещества по методу оксидометрии в аналитической химии. Оксидометрия – это определение количества окислителя и восстановителя в растворе методом объемного анализа. Оксидиметрия широко применяется в фармацевтике, биохимии, при санитарных и клинических проверках (например, при определении концентрации ионов Cu^{2+} , K^+ , ацетона, хинона, гидрохинона, антипирина, аскорбиновой кислоты и т.д.).

Все химические реакции можно разделить на две группы. К первой группе относятся реакции, в которых степени окисления вступающих в реакцию веществ не меняются. Например: реакция нейтрализации, реакция обмена, некоторые реакции распада и присоединения:



Ко второй группе следует отнести реакции, в которых степень окисления реагирующих и полученных веществ изменяются. Например:



В этих реакциях степени окисления цинка, водорода, азота и кислорода меняются соответственно (0 на +2, +1 на 0, +5 на +4, -2 на 0).

Реакции, протекающие с изменением степени окисления, называют окислительно-восстановительными.

Окисление какого-либо атома в молекуле характеризуется отдачей электронов и повышением его степени окисления, и, наоборот восстановление атома – уменьшением его степени окисления.

Окислители – это молекулы, атомы или ионы, которые принимают электроны и восстанавливаются. Процесс сопровождается принятием электронов и уменьшением степени окисления, что называется – *восстановлением*.

Степень окисления – это условный заряд атома в молекуле, который рассчитывается исходя из соображения, что соединение состоит только из ионов. Степень окисления происходит из перемещения общей пары электронов к атому большей электроотрицательностью. Атом элемента с большей электроотрицательностью имеет отрицательный степень окисления, атом элемента с меньшей электроотрицательностью имеет положительный степень окисления.

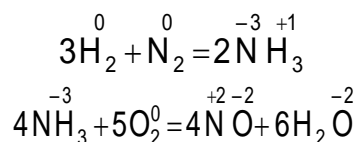
Окислители: Галогены, перманганат калия (KMnO_4), манганат калия (K_2MnO_4), оксид марганца (IV) (MnO_2), дихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), хромат калия (K_2CrO_4), азотная кислота (HNO_3), кислород (O_2), озон (O_3), перекись водорода (H_2O_2), серная кислота (H_2SO_4) (конц), селенатная кислота (H_2SeO_4), оксид меди (II) (CuO), оксид серебра (I) (Ag_2O), оксид свинца (IV) (PbO_2), ионы редкоземельных металлов (Ag^+ , Au^{3+} и др.), хлорид железа (III) (FeCl_3), сульфат железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, хлорид олова (IV) (SnCl_4), ионы водорода (H^+), гипохлориты, хлораты и перхлораты, царская водка, концентрированные азотная и фтористая кислоты, анод электролиза.

Восстановители: металлы, водород, уголь, оксид углерода (II) (CO), сероводород (H_2S), сульфид натрия (Na_2S), сульфид аммония ($\text{NH}_4)_2\text{S}$, оксид серы (IV) (SO_2) сернистокислая кислота (H_2SO_3), натрий сернистокислый (Na_2SO_3), тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), йодистая кислоты (HI), йодит калия (KI), бромистая кислота (HBr), бромид калия (KBr), соляная кислота (HCl), хлорид натрия (NaCl), хлорид калия (KCl), хлорид олова (II) (SnCl_2), сульфат железа (II) (FeSO_4), соль Мора, сульфат марганца (II) (MnSO_4), сульфат хрома (III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, нитриты калия и натрия (KNO_2 , NaNO_2), аммиак (NH_3), гидразин (N_2H_4), оксид азота (II) (NO), фосфористая кислота (H_3PO_3), альдегиды, спирты, муравьиная и шавельевая кислоты, глюкоза и катод электролиза.

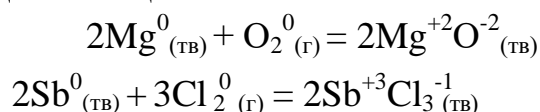
5.1.2. Типы окислительно-восстановительных реакций

ОВР делятся на четыре вида: *межмолекулярные, внутри молекулярные, диспропорционированные и сложные окислительно-восстановительные реакции.*

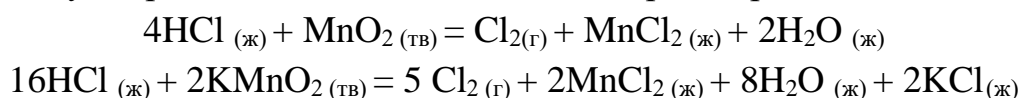
1) **Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции** – это реакции, где атомы элементов, меняющих степени окисления находятся в разных молекулах. Реакции могут протекать в газовой среде:



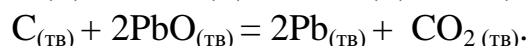
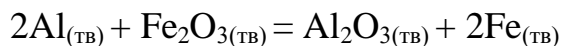
Реакция между твердыми веществами и газами:



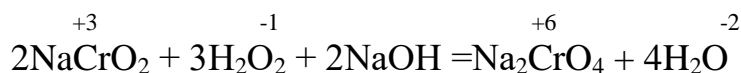
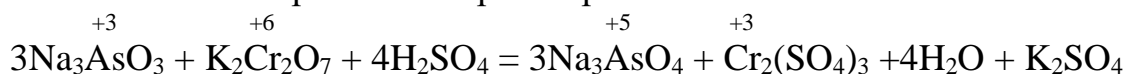
Реакция между твердыми веществами и жидкими растворами:



Реакция между твердыми веществами:

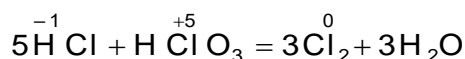
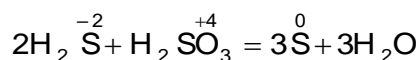


В основном многие ОВР протекают в растворе:

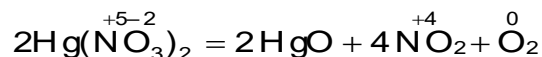
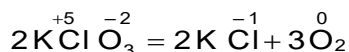
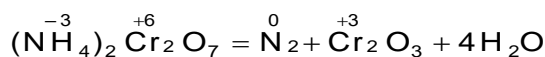


Межмолекулярные ОВР могут протекать между молекулами, в которых одинаковые атомы элементов с разными степенями окисления. Такие реакции называются *реакциями синпропорционирования*.

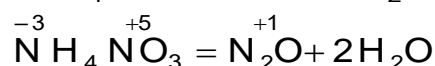
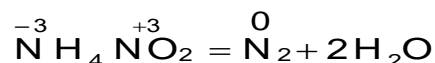
Например:



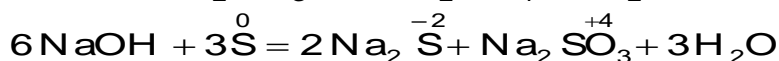
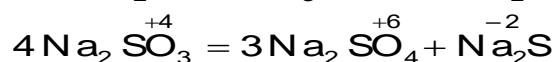
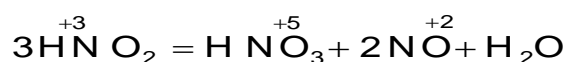
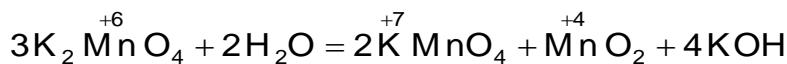
2) **внутри молекулярные ОВР** – это реакции, в которых меняется степень окисления разных атомов в одной молекуле. Например:



Разложение веществ, где присутствует один элемент с разными степенями окисления, тоже относится к внутри молекулярным ОВР:



Диспропорционирование, это реакции, где и окисляется, и восстанавливается один атом элемента, который находится в одной молекуле, один и тот же элемент выступает, как окислитель, и как восстановитель:



5.1.3. Методы уравнивания окислительно-восстановительных реакций

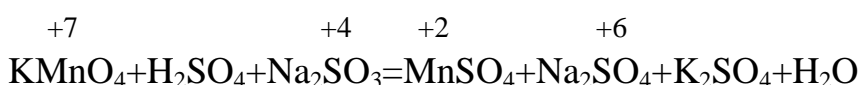
Правильное написание уравнения химической реакции, это соблюдение закона сохранения массы веществ, поэтому количество атомов до реакции и после реакции должны быть одинаковыми. ОВР уравниваются двумя способами: методом электронного-баланса и ионно-электронным (метод полуреакции).

Метод электронного баланса. Суть метода в том, что общее число потерянных электронов восстановителя и общее число полученных электронов окислителя равны.

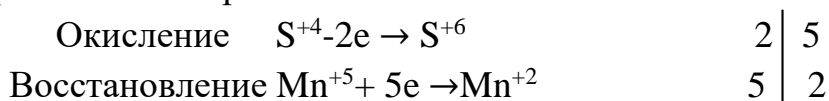
С начала написать формулы начальных и исходных продуктов ОВР:



Определяется степень окисления окислителя и восстановителя до и после реакции:



Составляется полуреакции окисления и восстановления с учетом отданных или принятых электронов:



Найденные коэффициенты следует ставить к основному уравнению:

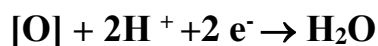


Проверить число атомов водорода и кислорода этого уравнения, что показывает о правильности уравнивания:

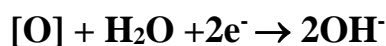


Ион-электронный (метод полуреакции) метод. Для этого используют следующие правила²⁰:

1. Если в исходных соединениях кислорода больше, чем продуктов реакции, то избыток кислорода связывается в кислой среде с ионами водорода путем образования молекул воды:

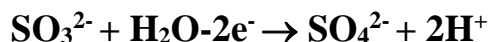
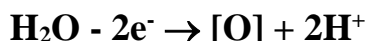


2. Если в исходных соединениях кислорода больше, чем в продуктах реакции, то в нейтральной или щелочной среде избыток кислорода связывается с молекулой воды путем образования гидроксильных ионов:

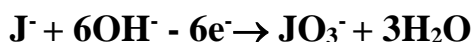


²⁰To'xtayev H.R., Aristanbekov R., Cho'lponov K.A., Aminov S.N. -Anorganik kimyol'Farmatsiyal 5720500- bakalavriyat. Ta'lim yo'nalishi uchun darslik /O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T. INoshirl, 2011.520 b.

3. Если в продуктах реакции кислорода больше, чем в исходных соединениях, то недостаток кислорода восполняется в кислой и нейтральной среде за счет молекул воды путем образования ионов водорода:

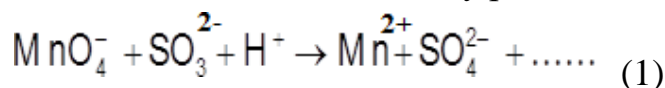


4. Если в продуктах реакции больше кислорода, чем в исходных соединениях, то недостаток кислорода в сильнощелочной среде восполняется за счет гидроксильных ионов:



Например: $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

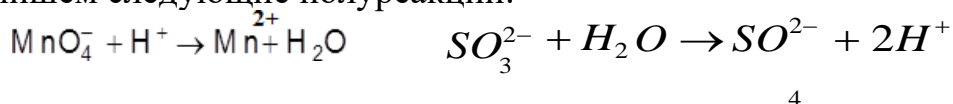
В результате реакции малиновая окраска перманганата калия исчезает, и раствор становится бесцветным. Отделив отдельно участвующих в окислительно-восстановительном процессе ионов, составим схему реакции:



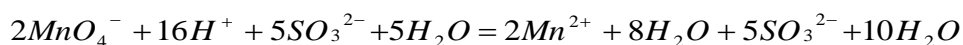
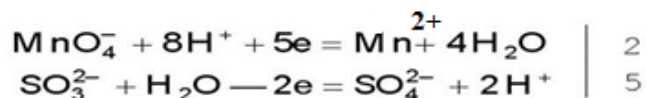
Напишем полу реакции показывающие восстановления окислителя, а также окисления восстановителя:



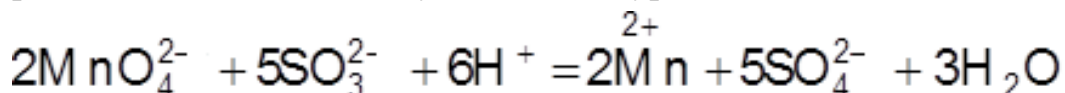
Применив для реакции восстановления 1 правило и для реакции окисления 3 правило напишем следующие полуреакции:



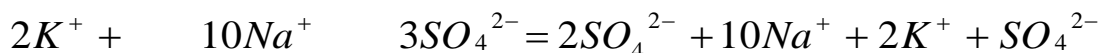
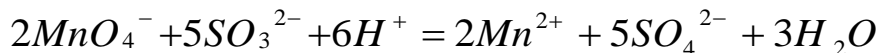
Составляются отдельные ионные полуреакции окисления и восстановления ОВР:



Сокращая похожие ионы получим ионное уравнение ОВР:



Добавляя не хватающие катионы в левую, и в правую часть уравнения, получим:



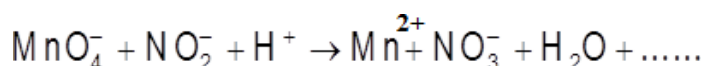
5.1.4. Влияние среды на направление ОВР

Главным фактором влияющим на течение ОВР является среда. В зависимости от условий среды окислители могут восстанавливаться до разной степени окисления. Среда раствора оказывает большое влияние на изменение степени окисления атомов. Например, продукты восстановления иона перманганата (MnO_4^-) в зависимости от среды будут разными:

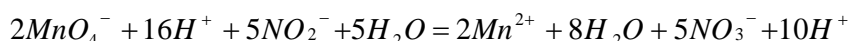
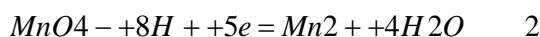


Ион MnO_4^- в кислой среде восстанавливается до Mn^{2+} , в нейтральной среде до MnO_2 , а в щелочной среде до MnO_4^{2-} . Для получения кислой среды в основном применяется разбавленная серная кислота.

Пример: Ионная схема окислительно- восстановительной реакции между KMnO_4 и KNO_2 в кислой среде будет следующим:



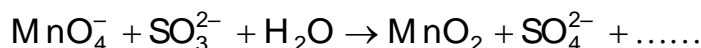
Здесь применяем 1 и 3 правила:



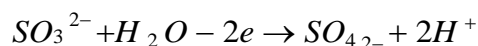
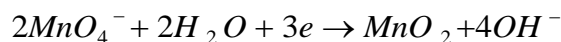
Полученные коэффициенты впишем в молекулярное уравнение:



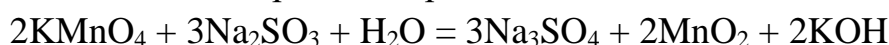
В нейтральной среде:



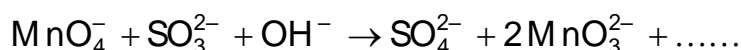
Для окислителя применяя правило 2, и для восстановителя правило 4 напишем следующие реакции:



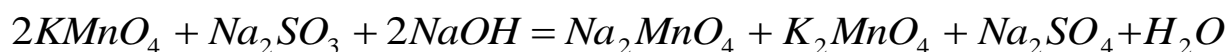
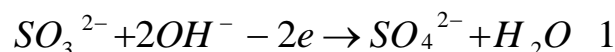
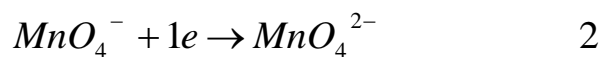
Чтобы написать полную молекулярную реакцию добавим соответствующие анионы и катионы с левой и правой стороны:



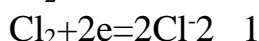
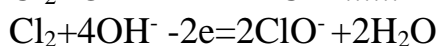
В щелочной среде:



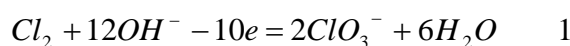
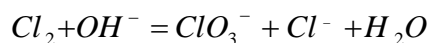
Для окислителя количество электронов находят по разности ионов. А для восстановителя применяем 4 правило. Напишем уравнение полу реакции:



Иногда на направление реакции влияет концентрация раствора и температура. Например, взаимодействие хлора с разбавленными щелочами в низких температурах протекает с образованием солей хлорноватистой и соляной кислоты:

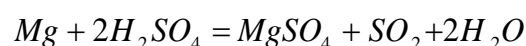
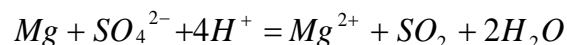
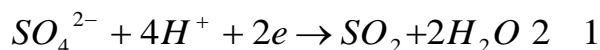
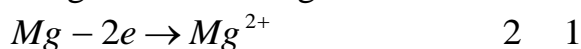


Это же реакция с концентрированной щелочью и при 100°C температуре протекает с образованием солей хлористой и соляной кислоты:

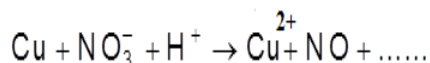


Металлы при взаимодействии с кислотами, имеющими окислительные свойства, кислотные анионы участвуют, и как окислитель, и как солеобразующий:

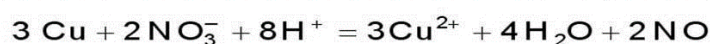
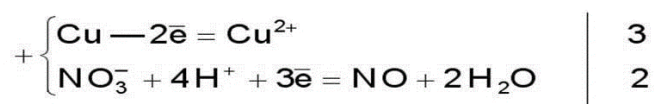
1-пример. При взаимодействии металлического магния с концентрированной серной кислотой одна часть анионов SO_4^{2-} расходуется для окисления магния, а вторая часть участвует при образовании соли с магнием:



2-пример. Пишите уравнение реакции взаимодействия меди с разбавленной азотной кислотой:



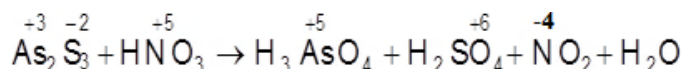
Напишем полуреакции:



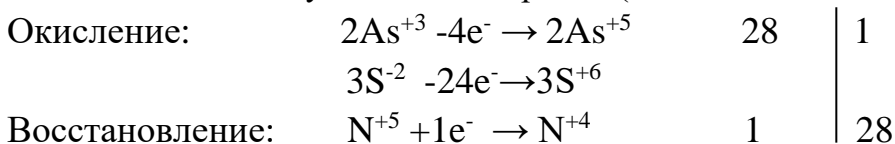
5.1.5. Сложные окислительно-восстановительные реакции

Сложные окислительно-восстановительные реакции – это реакции, где меняются степени окисления более 2 атомы элементов или ионов.

1- пример. Взаимодействие As_2S_3 и концентрированной HNO_3 .



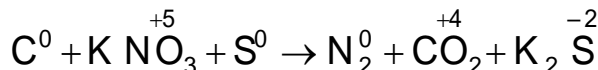
Определив окислителя и восстановителей, найдем коэффициенты для определения число данных и полученных электронов (восстановители As^{+3} и S^{-2} , окислитель N^{+5}).



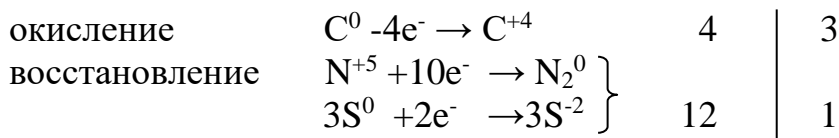
По электронно-балансной схеме реакций видно, что для окисления одной молекулы As_2S_3 израсходуется 28 молекул HNO_3 . Поставив коэффициент 28 исходной азотной кислоте, уравнивается продукт реакции:



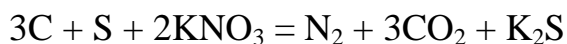
2- пример. Горение черного пороха протекает по следующей реакции:



У атома углерода степень окисления увеличивается и является восстановителем, одновременно углерод и азот уменьшают степень окисления (N^{+5} , S^0) и являются окислителями.



Эти коэффициенты позволяют уравнивать реакцию:



3-Пример: As_2S_3 окисляется при взаимодействии концентрированной HNO_3



Ионная схема реакции:

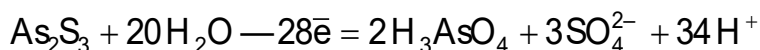


As_2S_3 - восстановитель, NO_3^- -окислитель.

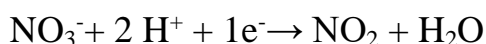
При реакции из одной молекулы As_2S_3 образуются две молекулы H_3AsO_4 и три иона SO_4^{2-} :



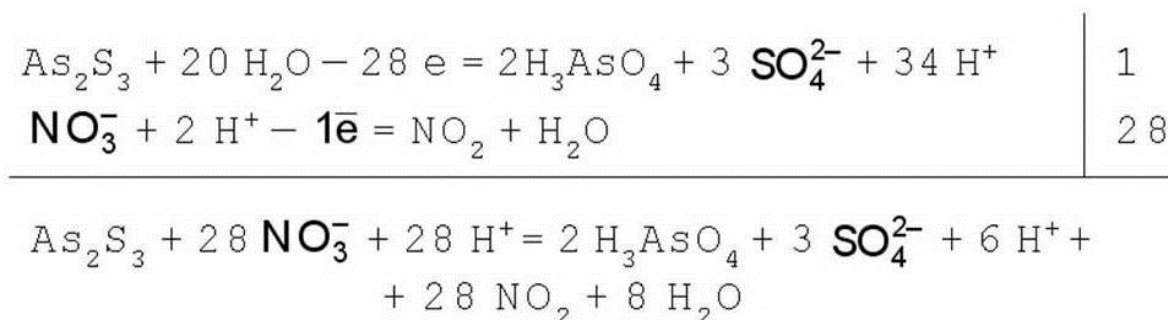
Применяя 3 правило, составим схему полу реакций для восстановителей. И так для полуреакции нужно взять 20 молекул воды, и образуется 34 иона водорода:



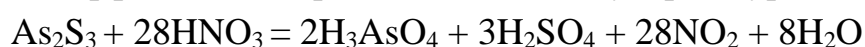
Для окислителя применяем 1 правило в кислой среде ион NO_3^- переходит на молекулу NO_2 :



Умножая обе полуреакции на коэффициенты, напишем:



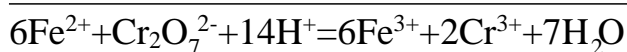
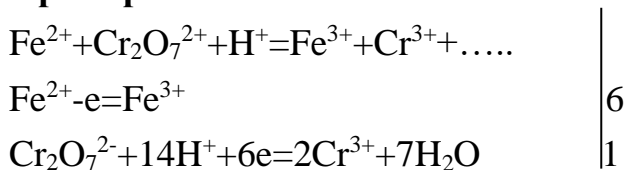
Найденные коэффициенты переставим на молекулярное уравнение:



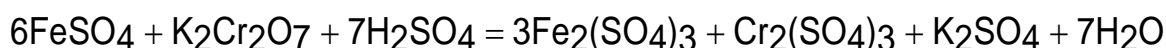
5.1.6. Эквивалент окислителя и восстановителя

Окислители и восстановители всегда вступают в реакцию в эквивалентном соотношении. *Эквивалент окислителя* – количество принимаемых электронов 1 моля окислителя при ОВР. Для определения эквивалента окислителя, надо молекулярную массу окислителя делить на число электронов, принятых в данной реакции. *Эквивалент восстановителя* – количество потерянных электронов 1 моля восстановителя при ОВР. Для определения эквивалента восстановителя, надо молекулярную массу восстановителя делить на число электронов, потерянных в данной реакции.

Пример:



Напишем в молекулярном виде:



Эквивалентная масса окислителя:

$$E_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M}{6} = \frac{294}{6} = 49$$

Эквивалентная масса восстановителя:

$$E_{\text{FeSO}_4} = \frac{M}{1} = 152 \text{ г / моль}$$

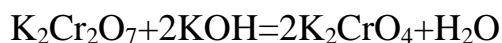
Или в общем виде:

$$E = \frac{M}{n}.$$

M – Молярная масса окислителя или восстановителя.

n – число, принятых, или потерянных электронов окислителем или восстановителем.

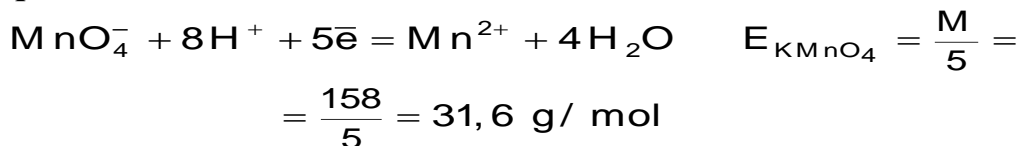
Понятия эквивалент окислителя и восстановителя отличаются от их эквивалентов в реакциях замещения. Например, если в приведенной выше реакции эквивалентная масса окислителя равно $E_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = M/6 = 294/6=49$ г. экв/моль, а в реакции обмена его эквивалентная масса будет 147г.экв/моль:



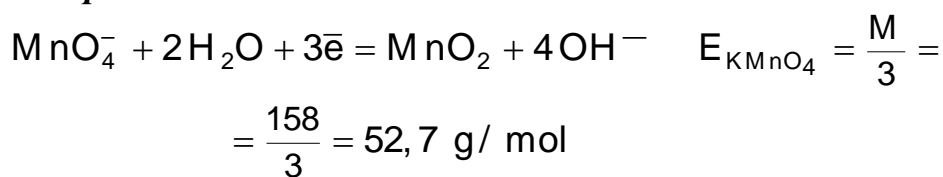
$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \frac{M}{2} = \frac{294}{2} = 147$$

Эквивалентная масса одного окислителя в зависимости от условий (концентрации и температуры) и от среды может принимать разные значения. Например, эквивалентная масса перманганата калия в разных средах, будет по-разному:

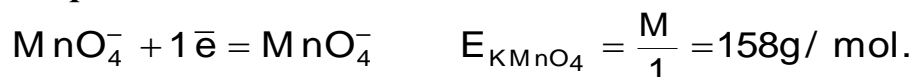
В кислой среде:



В нейтральной среде:



В нейтральной среде:



ПЕДОГОГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Метод «ДОМИНО»

Студентам раздается раздаточный материал, в котором карточка поделена на две половинки и на одной написан вопрос, на другой половине ответ на другой вопрос. Студенты из этих карточек должны составить цепочку. Если цепочка прервана, значит, где-то допущена ошибка.

Окислительно- восстановительные реакции – это...	Реакции, сопровождающиеся переходом электронов от одних атомов к другим атомом с изменением степени окисления
Уравнение, связывающее величину электродного потенциала с концентрацией, окисленной формами веществ и температурой, имеет вид	Реакции, сопровождающиеся переходом электронов от одних атомов к другим атомом с изменением степени окисления
Типы ОВР	$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \cdot \lg[\text{ок}]^m[\text{вос}]^n$
Сложные ОВР –это	Межмолекулярные, внутримолекулярные, диспропорционирования, сложные.
Межмолекулярные ОВР	где меняют степени окисления более 2 атомы элементов или ионов.
Внутримолекулярные ОВР	Реакция протекает с изменением степени окисления атомов в различных молекулах
Реакции диспропорционирования	В реакциях происходит изменение степени окисления разных атомов в одной и той же молекуле
Процесс окисления	В реакциях происходит одновременное уменьшение или увеличение степени окисления атомов одного и того же элемента
Процесс восстановления	Происходит отдача электронов: $N_2^0 - 4e^- \rightarrow 2N^{+2}$
Методы уравнения ОВР	Происходит соединение электронов: $O_2^0 + 4e^- \rightarrow 2O^{-2}$
Стандартный электродный потенциал представляет собой...	метод электронного-баланса и ионно-электронный (метод полуреакции).
Формула изменение свободной энергии...	Потенциал данного электродного процесса, в котором активность всех участвующих в нем ионов равен 1
Электрохимическим рядом называют...	$\Delta G = -nFE$

МЕТОД «Выбирай соперника»

Студентов делят на маленькие группы. У преподавателя на руках вопросник с 12–14 вопросами. Вопросы пронумерованы. Студент из 1-й группы выбирает себе соперника из 2-й группы и номер вопроса. Преподаватель читает вопрос. Студент из 2-й группы должен отвечать на вопрос, но если он не сможет отвечать, то студент с 1-й группы, выбравший соперника сам должен отвечать. На дополнение имеют право только студенты выбравшего номер вопроса. А потом студент из 2-й группы выбирает соперника и номер вопроса, и т.д.

Вопросы

1. Окислительно-восстановительные реакции.
2. Степень окисления.
3. Окислитель и процесс восстановления.
4. Восстановитель и процесс окисления.
5. Наиболее важные окислители. Изменение окислительной активности простых веществ в периодической таблице.
6. Наиболее важные восстановители. Изменение восстановительной активности простых веществ в периодической таблице.
7. Типы окислительно-восстановительных реакций. Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции.
8. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции.
9. Реакции диспропорционирования и синпропорционирования.
10. Способы уравнения ОВ реакций. Метод электронного баланса.
11. Метод полу реакций. Четыре правила.
12. Влияние среды на направления ОВ реакций.
13. Электродные потенциалы. Водородный электрод.
14. Определение электродвижущие силы элемента на основе медно-цинкового электродов.
15. Электрохимический ряд напряжений металлов.
16. Окислительно-восстановительные потенциалы.
17. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
18. Что значит степень окисления?
19. Отвечать на любой вопрос по теме по желанию.
20. Может задавать любой вопрос по теме.
21. Окислитель.
22. Восстановитель.
23. Типы ОВР.
24. Междумолекулярные ОВР.
25. Внутримолекулярные ОВР.
26. Сложные ОВР
27. Методы уравнение ОВР.
28. Диаграмма потенциалов Латимера.
29. Диаграмма потенциалов Фроста.
30. ОВ потенциалы.
31. Стандартный электродный потенциал представляет собой....

Лабораторная работа №12. Окислительно-восстановительные реакции.

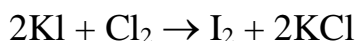
Извлечение химических элементов.

Опыты

Приборы и реактивы. Штатив (с пробирками), газовая горелка, медная проволока, йод кристаллический, нитрит натрия, бихромат аммония, концентрированная азотная кислота, бензол, *растворы:* 0,2 н азотная кислота, 2н серная кислота, 0,05 н перманганат калия, 10% гидроксид натрия, 0,5н нитрит натрия, 2 н щелочь, 1 н бромид и йодид калия, хлорная вода.

1- опыт. ОВР простых веществ²³

а) взять в пробирку 5-6 капель йодида калия, добавить 0,5 мл бензол и перемешивать. При перемешивании добавить несколько капель хлорной воды. Получение йода можно увидеть по окраске бензольного кольца. Добавить опять хлорной воды и наблюдать исчезновение окраски бензольного кольца. Причина исчезновение окраски окисления йода до иона йодата. Написать уравнение и уравнять:



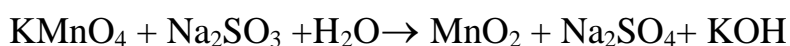
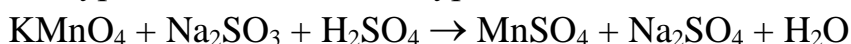
б) взять в пробирку 5-6 капель бромида калия, добавить 0,5 мл бензол и перемешивать. При перемешивании добавить несколько капель хлорной воды. Получение брома можно увидеть по темно желтой окраске бензольного раствора. Написать уравнение и уравнять.

2- опыт. Окисление меди концентрированной азотной кислотой

Положить в пробирку маленький кусочек медной проволоки и налить немножко концентрированной азотной кислоты. Если реакция не идет осторожно нагревать. Обратите внимание на цвет выделяющего газа и на окраску раствора. Написать уравнение реакции и уравнять, учитывая, что в результате реакции образуется нитрат меди (II) и оксид азота (IV).

3- опыт. Окислительные свойства перманганата калия

Взять три пробирки и в каждую налить по 3-4 капли раствора перманганата калия. В первую пробирку добавить 2-3 капли 2 н серной кислоты, во вторую добавить несколько капель воды, в третью добавить 2-3 капли 2 н щелочи. В каждую пробирку добавить по 1-2 кристаллика сернистокислого натрия и перемешивать. Наблюдать изменения в пробирках и написать уравнения реакции. Уравнения реакции уравнивать методом полуреакции:



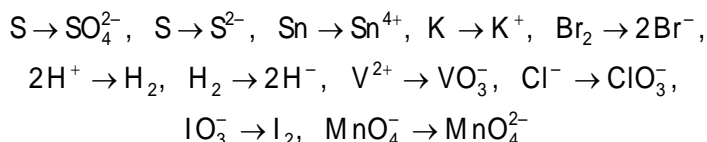
¹²Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar: farmatsevtika instituti talabarlari uchun o'quv qo'llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, H.R.To'xtayev va boshq.; S.N.Aminov tahrir iostida). T.,2016.-512 b.

4- опыт. Внутримолекулярные ОВР

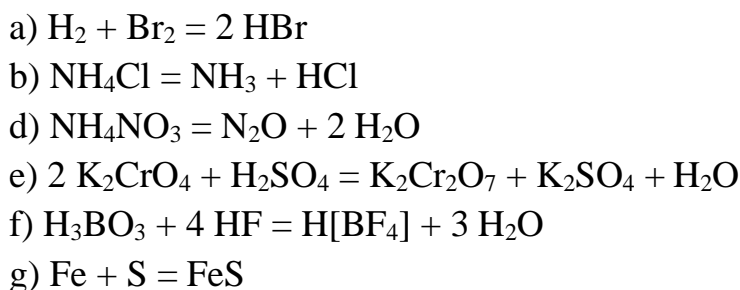
В сухую пробирку положить 1-2 микрошпателя дихромата аммония и укрепить в штатив с наклоном. Осторожно нагревать до начала реакции. Объясните увиденное и напишите уравнение реакции. В результате реакции образуется оксид хрома (III), вода и азот.

Вопросы и задание

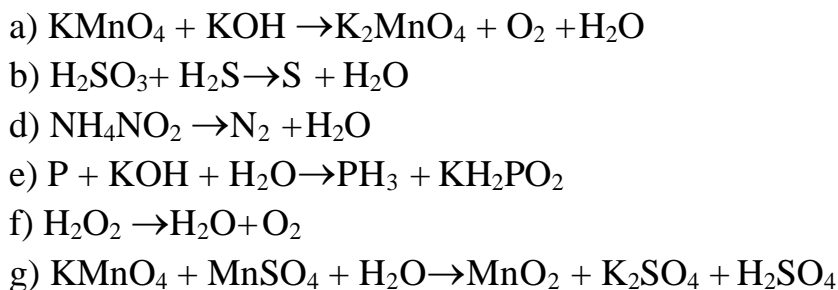
1. Какие вещества называются окислителями и восстановителями?
2. Укажите какие из следующих процессов относятся к окислению, какие восстановлению?



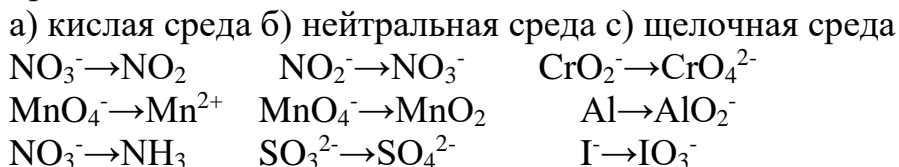
3. Какие реакции из нижеперечисленных относятся к окислительно-восстановительным?



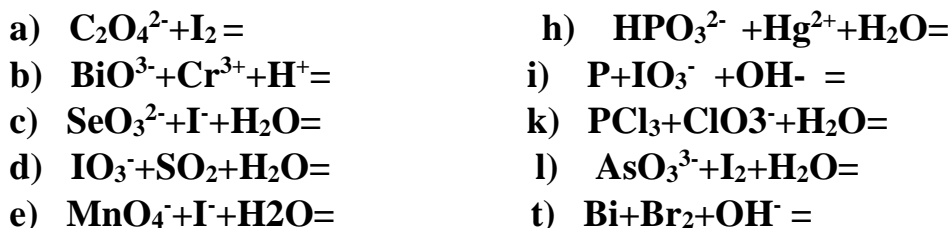
4. Уравняйте следующие реакции и укажите к какому типу ОВР (межмолекулярные, внутримолекулярные, диспропорционирование) они относятся.



5. Учитывая среду растворов составьте уравнение полуреакции следующих процессов окисления и восстановления.



6. Закончить и уравнять следующие реакции, написать в молекулярном виде:



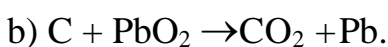
7. Какой объем оксида углерода (IV) образуется при взаимодействии в кислой среде 79 г перманганата калия с оксалатом натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$? ($t = 27^\circ\text{C}$, $p = 100$ кПа. (**Ответ:** 62,3 л).

6. Какой объем дихромата калия (в 1 литре растворен 14 г соли) нужно брать для окисления 2 л 0,1 моль/л раствора сероводорода в подкисленной серной кислотой среде? (**Ответ:** 1,4 л).

7. Определите эквивалент магния если, 2 г магния вытесняет из соединений 0,164 г водорода, 17,7 г серебра и 10,5 меди?

8. Какой объем 0,02 н раствора перманганата калия нужно брать для титрования в кислой среде 20 мл 0,05 н раствора сульфата железа (II)? (**Ответ:** 50 мл).

9. Определите эквивалент оксида свинца (IV) на основании следующих реакций:



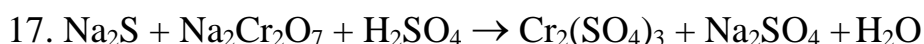
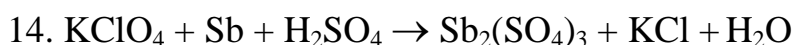
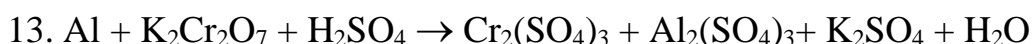
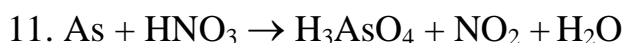
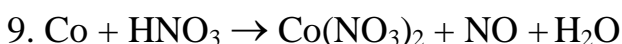
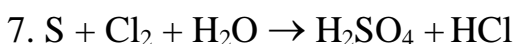
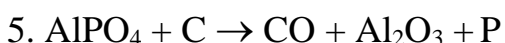
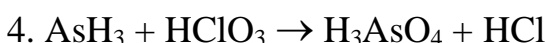
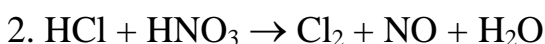
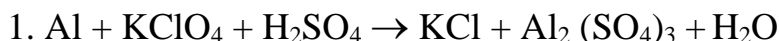
10. Закончить уравнение реакции и определить эквивалент окислителя и восстановителя.



11. Сколько граммов алюминия надо брать для восстановления иона NO_3^- до аммиака из 5 мл 2 М раствора нитрата калия в щелочной среде? (**Ответ:** 0,72 г).

12. Сколько граммов сульфата железа (II) надо брать для восстановления 200 мл 0,25 н раствора дихромата калия в кислой среде? (**Ответ:** 7,6 г).

13. Уравняйте следующие уравнения реакции методом электронно-баланса или ионно-электронным методом:



18. $\text{MnS} + \text{HNO}_3 \text{ (разб.)} \rightarrow \text{Mn(NO}_3)_2 + \text{S} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
19. $\text{MnS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
20. $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{PbSO}_4 + \text{Pb(NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
21. $\text{Mn(NO}_3)_2 + \text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb(NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
22. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
23. $\text{NaAsO}_2 + \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaH}_2\text{AsO}_4 + \text{NaI} + \text{CO}_2$
24. $\text{SnCl}_3 + \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{W}_2\text{O}_5 + \text{SnCl}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
25. $\text{SnCl}_2 + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
26. $\text{SnCl}_2 + \text{NaOH} + \text{Bi(NO}_3)_3 \rightarrow \text{Bi} + \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{NaCl} + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
27. $\text{MnSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
28. $\text{NaCrO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
29. $\text{AsH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
30. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
31. $\text{NaIO}_3 + \text{SO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
32. $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}$
33. $\text{KIO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
34. $\text{KMnO}_4 + \text{Ca(NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ca(NO}_3)_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
35. $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KI} + \text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
36. $\text{AsH}_3 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag} + \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{HNO}_3$
37. $\text{NiS} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
38. $\text{MnSO}_4 + \text{NaBiO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Bi(NO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
39. $\text{AuCl}_3 + \text{Si} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Au} + \text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{HCl}$
40. $\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
41. $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Bi(NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
42. $\text{FeS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe(NO}_3)_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
43. $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$
44. $\text{FeS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe(NO}_3)_2 + \text{S} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
45. $\text{Fe(CrO}_2)_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{CO}_2$
46. $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$
47. $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu(NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$

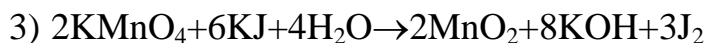
Тесты

1. Какие реакции идут в растворе?

- 1) $\text{Fe} + \text{HCl} \rightarrow$ 2) $\text{Ag} + \text{Cu(NO}_3)_2 \rightarrow$ 3) $\text{Cu} + \text{HCl} \rightarrow$
 4) $\text{Zn} + \text{MgSO}_4 \rightarrow$ 5) $\text{Mg} + \text{NiCl}_2 \rightarrow$
 A) 1, 4 B) 2, 5 C) 1, 3 D) 1, 5 E) 2, 4

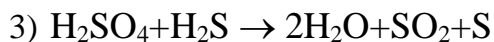
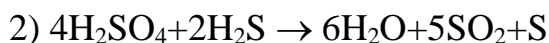
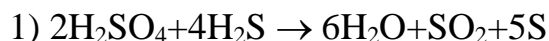
2. Какая реакция не относится к ОВР?

- 1) $2\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$
 2) $2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$



- A) 1,2,3 B) 1,3 C) 2 D) 3 E) 2,3

3. С точки зрения ОВР какая реакция правильно уравнена?

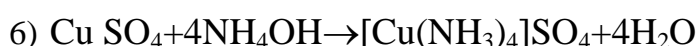
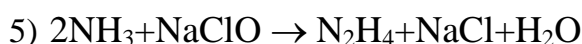
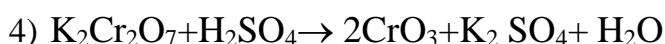
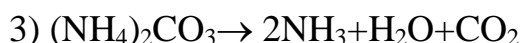
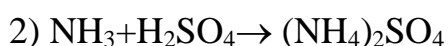
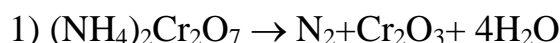


- A) 1,2,3 B) 1 C) 2 D) 3 E) 2,3

4. Сколько граммов натрия надо растворять в воде, чтобы получить 5,6 л водорода?

- A) 23 B) 46 C) 11,5 D) 5,75 E) 2,3

5. Укажите ОВР.



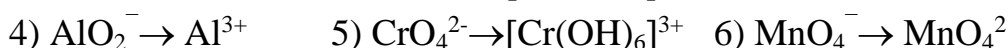
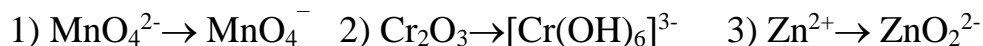
- A) 1,2 B) 4, 6 C) 2, 5 D) 1, 2, 3, 5 E) 4, 5, 6

6. Определите сумму коэффициентов.



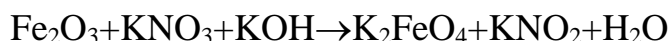
- A) 6 B) 8 C) 16 D) 18 E) 32

7. Укажите процесс восстановления.



- A) 4 B) 1, 2 C) 3, 4 D) 4, 5 E) 5, 6

8. Определите эквивалентную массу восстановителя.



- A) 160 B) 53,3 C) 80 D) 26,7 E) 16

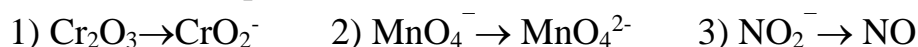
9. Укажите вещество, атом которого имеет степень окисления равным нулю, валентность к IV.

- A) CH_4 B) CO_2 C) HNO_3 D) COCl_2 E) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

10. Какое вещество будет только окислителем?

- A) Cr_2O_3 B) KCrO_2 C) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ D) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ E) $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$

11. Укажите процесс восстановления:



- A) 1, 2, 5, 6 B) 3, 4, 5, 6 C) 1, 2, 4, 5 D) 1, 3, 4 E) 2, 3, 4, 6

12. С точки зрения ОВР какая реакция правильно уравнена?

- 1) $2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
2) $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{S} + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$
3) $4\text{KMnO}_4 + 7\text{H}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 6\text{S} + 4\text{MnSO}_4 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$

A) 1, 2, 3 B) 1, 2 C) 1 D) 2 E) 3

13. Укажите самый сильный окислитель:

A) O_2 B) S C) N_2 D) P E) O_3

14. Найти эквивалентную массу нитрита калия в следующей реакции.



A) 85 B) 42,5 C) 17 D) 21,25 E) 98

15. Какие процессы следует отнести к окислению?

- 1) $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$
2) $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$
3) $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}$
4) $\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3$
5) $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$
6) $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$

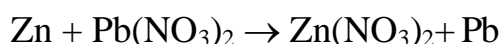
A) 2, 4, 5 B) 1, 3, 6 C) 1, 2, 3 D) 4, 5, 6 E) 2, 4, 6

16. Среди следующих реакций правильно отмечайте реакций диспропорционирования.

- 1) $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$ 2) $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KClO}_4 + \text{KCl}$ 3) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
4) $\text{S} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 5) $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

A) 1, 2 B) 2, 5 C) 3, 4 D) 1, 3 E) 2, 4

17. На основании данных стандартных электродных потенциалов правильно укажите возможное протекание реакции.



$$E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76$$

$$E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13$$

- A) реакция идет, потому что электродный потенциал восстановителя больше, чем окислителя
B) реакция идет, потому что электродный потенциал восстановителя больше, чем окислителя
C) реакция не идет, так как электродный потенциал окислителя меньше, чем восстановителя
D) реакция идет в правильном направлении, так как электродный потенциал окислителя больше, чем восстановителя
E) реакция не идет, так как электродный потенциал восстановителя и окислителя отрицательны
F) Реакция идет в правильном направлении, так как электродный потенциал окислителя меньше, чем восстановителя

18. Какой объем водорода выделится при разложении 158 г перманганата калия?

- A) 22,4 B) 11,2 C) 5,6 D) 33,6 E) 44,8

19. В ниже следующих реакциях какие не следует отнести к ОВР?

- 1) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{Na}_2\text{SO}_4$
2) $\text{Fe}_2(\text{CrO}_2)_2 + \text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{CO}_2$
3) $\text{PbS} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
4) $(\text{NH}_4)\text{CO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
5) $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$
6) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

- A) 1, 2 B) 3, 4 C) 5, 6 D) 2, 3, 5, 6 E) 1, 4

20. Определить эквивалентную массу окислителя перманганата натрия в кислой среде.

- A) 142 B) 71 C) 47,3 D) 35,5 E) 28,4

21. Найти сумму коэффициентов:



- A) 4 B) 7 C) 10 D) 11 E) 12

22. Найти процесса восстановления:

- 1) $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{OH}$ 2) $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3$ 3) $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NaNH}_2 + \text{H}_2$
4) $\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2^0$ 5) $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ 6) $\text{ZnO} \rightarrow \text{ZnO}_2^{2-}$
2) A) 1, 2 B) 3, 4 C) 5, 6 D) 1, 2, 5 E) 3, 4, 6

23. Найти атом соединения, в котором элемент проявляет степень окисления равным нулю, а валентность равно единице.

- A) HJ B) HJO₃ C) J₂ D) CaJ₂ E) NaJO

24. Какое вещество является только восстановителем?

- A) водород B) кислород C) уголь D) натрий E) сера

25. Определять эквивалентную массу нитрита калия в следующей реакции.



- A) 85 B) 42,5 C) 17 D) 21,25 E) 98

26. Какие реакции относятся к ОВР?

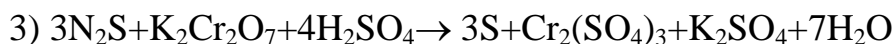
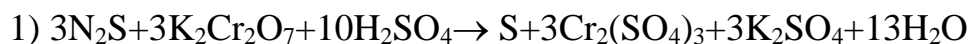
- 1) $\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2) $\text{NH}_3 + \text{NaClO} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
3) $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
4) $\text{HClO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$
5) $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BF}_3 + \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
6) $\text{Li}_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{NH}_3$

- A) 1, 2 B) 3, 4 C) 5, 6 D) 2, 4 E) 3, 5

27. Определять эквивалентную массу перманганата калия в нейтральной среде при восстановлении сульфидом калия.

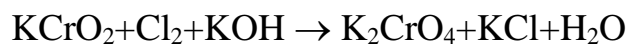
- A) 158 B) 79 C) 52,7 D) 39,5 E) 31,6

28. С точки зрения ОВР какие реакции правильно уравнены?



A) 1, 2, 3 B) 1 C) 3 D) 1 и 2 E) 2 и 3

29. Найти сумму коэффициентов в следующей реакции:

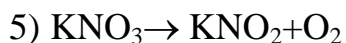
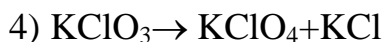
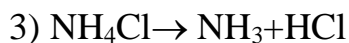
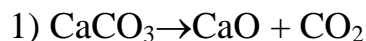


A) 6 B) 12 C) 24 D) 25 E) 27

30. Какой элемент окисляется в реакции между этиленом и перманганатом калия в щелочной среде?

A) калий B) углерод C) водород D) кислород E) марганец

31. Найдите в ответах внутримолекулярных ОВР.



A) 1,2 B) 3, 4 C) 3 D) 4 E) 1, 4

32. Какая масса хлората калия разлагается при образовании 672 мл кислорода в н.у.?

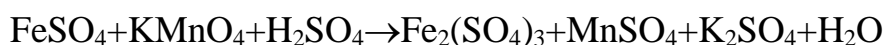
A) 2,45 B) 24,5 C) 12,25 D) 1,225 E) 4,9

33. Отмечайте только окислителей:

1) HNO_3 2) Na_2SO_3 3) K_2S 4) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 5) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 6) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 7) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

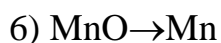
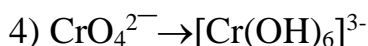
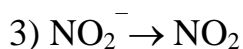
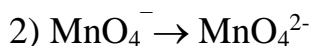
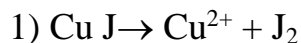
A) 1, 4, 5 B) 3, 4, 6 C) 7 D) 1, 2, 3 E) 4, 5, 6

34. Найти эквивалентную массу восстановителя:



A) 152 B) 76 C) 50,7 D) 158 E) 31,06

35. Указать процесса окисления.



A) 1,3 B) 2,4 C) 5,6 D) 1, 3, 5 E) 2, 4, 6

36. Найти сумму коэффициентов: $\text{NH}_3 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{NH}_4\text{Br}$

A) 4 B) 8 C) 12 D) 18 E) 24

37. Найти правильный ответ, где указаны ряд степеней окисления фосфора в нижеследующих соединениях:

1) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 2) P_2O_3 3) PH_4J 4) Ca_3P_2 5) Na_2HPO_3

A) +5, +3, +3, +3, +3

B) +3, +3, +3, - 3, +3

C) +5, +3, - 3, - 3, +3

D) +4, +3, +4, +3, +5

E) +5, +3, +4, - 3, +3

38. Какое вещество в ниже следующих соединениях является только окислителем?

A) Fe_2 B) Cl_2 C) H_2O_2 D) K_2MnO_4 E) KClO_3

39. Какие реакции относятся только к восстановлению?

1) $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2-}$ 2) $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ 3) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S} + \text{SO}_4^{2-}$

4) $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 5) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ 6) $\text{S} \rightarrow \text{S}^{2-}$

A) 1, 3, 5 B) 1, 2, 4 C) 4, 5, 6 D) 2, 4, 5 E) 3, 5, 6

40. В ниже следующей реакции атом какого элемента окисляется?



A) натрий B) водород C) углерод D) кислород E) никакой

41. Найдите межмолекулярных ОВР.

1) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

2) $2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

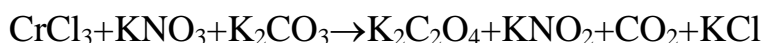
3) $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} \rightarrow 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + 2\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$

4) $3\text{S} + 6\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

5) $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$

A) 1, 2 B) 3, 4 C) 1, 5 D) 4, 5 E) 3, 5

42. Определите сумму коэффициентов.



A) 7 B) 14 C) 24 D) 26 E) 32

43. Определите эквивалентную массу восстановителя.



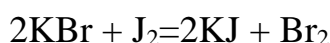
A) 25,4 B) 35,5 C) 71 D) 127 E) 63,5

44. Какая масса железного колчедана потребуется для получения 4,48 л оксида серы (IV) (в н.у.)? A) 120 B) 60 C) 30 D) 15 E) 12

45. Укажите направление реакции основываясь на данных стандартных электродных потенциалов.

$$E^\circ_{\text{Br}^{2-}/\text{Br}_2} = +1,07$$

$$E^\circ_{2\text{J}^{2-}/\text{J}_2} = +0,54 + \text{J}_2$$



- А) реакция идет в прямом направлении, так как иод сильный окислитель;
В) реакция идет в прямом направлении, так как электродный потенциал иода меньше, брома;
С) реакция идет в прямом направлении, так как осаждается иод;
D) реакция идет в обратном направлении, так как электродный потенциал брома больше, чем иода;
E) эти два вещества не взаимодействуют друг с другом;

46. Выбрать наиболее сильного восстановителя среди ниже следующих соединений?

- А) фтор В) бромид натрия С) йодид калия D) фторид калия E) йод

47. Какой элемент окисляется в нижеследующей реакции?



- А) никакой В) азот С) водород D) углерод E) кислород

48. Атом какого элемента окисляется в этой реакции?



- А) никакой В) азот С) водород D) хром E) кислород

49. Найти сумму коэффициентов.



- А) 5 В) 9 С) 58 D) 24 E) 116

50. Найти эквивалентную массу окислителя.



- А) 158 В) 79 С) 52,7 D) 39,5 E) 31,6

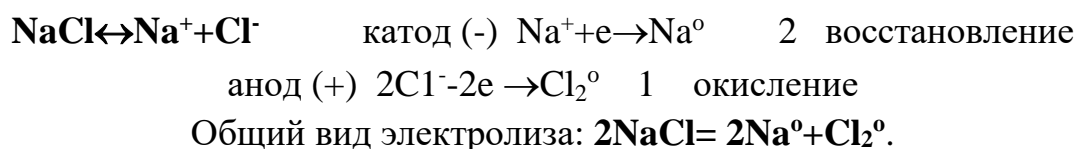
5.2. Электролиз. Потенциалы Латимера и Фроста. Определение потенциалов

5.2.1. Электролиз.

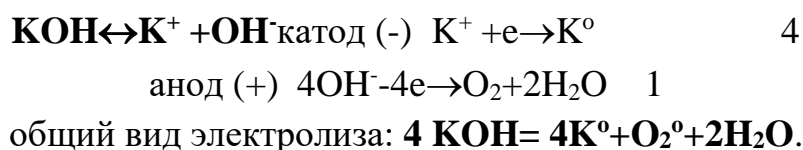
Электролизом называется окислительно-восстановительная реакция, происходящая в растворах или расплавах электролитов при прохождении электрического тока. Для осуществления электролиза, к внешнему источнику постоянного тока присоединяют два электрода. К отрицательному полюсу – катод, к положительному – анод.

Электролиз расплавов. Электролиз протекает на электродах. Если электроды будут из инертных веществ, графита, угля или платины, то процесс будет протекать как окислительно-восстановительная реакция.

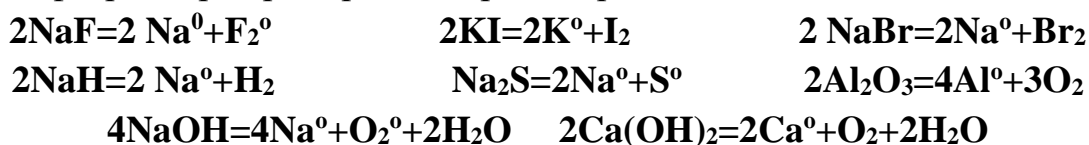
В расплаве присутствуют ионы Na^+ и Cl^- , то на катоде катионы восстанавливаются, а на аноде анионы окисляются.



Если электролизу подвергаются расплавы щелочей:



На основе электролиза расплавов получают металлы и неметаллы. Таким металлам относятся щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий, а неметаллам фтор, хлор. Примеры электролиза расплавов:



Электролиз водных растворов. Электролиз растворов зависят от природы электрода, типа катиона или аниона в растворе, концентрации раствора и температуры.

Катионы металлов, имеющие малую величину стандартного электродного потенциала, от лития до алюминия, не восстанавливаются на катоде, а вместо них восстанавливаются молекулы воды:

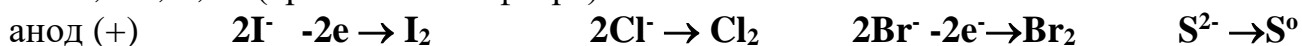


Катионы металлов, имеющие стандартный электродный потенциал меньше, чем у водорода, от алюминия до водорода, то при электролизе раствора, на катоде восстанавливаются ионы металла, одновременно с молекулами воды:



Катионы металлов, имеющие стандартный электродный потенциал больше, чем у водорода (Cu, Ag, Hg, Au, Pt), то при электролизе на катоде практически полностью восстанавливаются.

Электролиз может протекать и по аноду. Если анод инертен, то он не растворится. К таким электродам относятся уголь, графит, платина. Окисляются на аноде анионы бескислородных кислот, хлора, брома, иода и серы. К ним относятся ионы Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} (кроме аниона фтора):



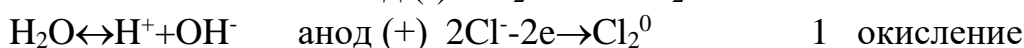
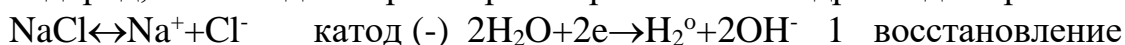
Если в электролизе раствора участвуют кислородосодержащие кислоты (SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , MnO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} и др.), то окисляются гидроксид ион или вода:



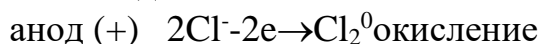
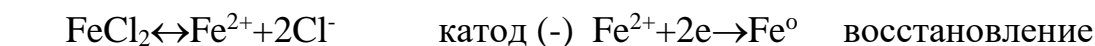
Если в растворе имеется анион фтора, то вместо него окисляется молекула воды. Если в электролизе участвует растворимый электрод (медь, серебро, цинк, кадмий, никель, хром), то анод растворяется:



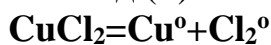
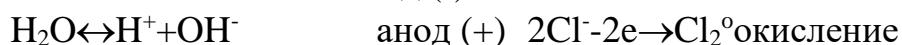
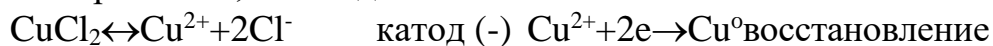
Например: при электролизе раствора поваренной соли на катоде выделяется водород, а на аноде хлор и в растворе остается гидроксид натрия.



Если проведем электролиз раствора FeCl_2 :

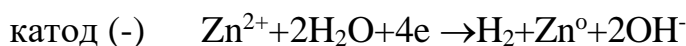


Если проводить электролиз водного хлорида меди (II), то электролиз протекает, как в расплаве, т.е. выделяется Cu и Cl_2 :

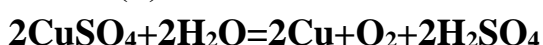
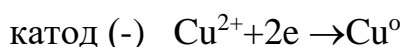


При электролизе растворов Na_2SO_4 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, H_2SO_4 , KOH , NaOH , идет только электролиз воды, т.е. выделяется водород и кислород – газы.

Электролиз раствора сульфата цинка:



Электролиз раствора сульфата меди (II):



5.2.2. Основные законы электролиза

Количественная сторона электролиза определяется двумя законами Фарадея.

I закон Фарадея. Масса веществ образующиеся при электролизе прямо пропорционально количеству прошедшего через раствор электричества:

$$m = k \cdot Q$$

II закон Фарадея. Равные количества электричества приводят к электрохимическому превращению эквивалентных количеств веществ:

$$m = \frac{I \cdot E \cdot t}{F}$$

m– масса вещества, подвергшегося электролизу, г; **I**- сила тока, А; **E**-химический эквивалент вещества, подвергшегося электролизу; $E = A/v$; **E**-химический эквивалент вещества; **F**- число Фарадея, равно 96500 Кл.

Для выделения 1 моля–эквивалента любого вещества нужно пропустить через раствор 96500 Кл электричества.

Применение электролиза. Электролиз находит весьма широкое применение. Для защиты металлических изделий от коррозии на их поверхность наносится тонкий слой другого металла Ni, Cr, Ag, Cu. Иногда, чтобы, не расходовать дорогие металлы, производят многослойные покрытия. Например, внешние детали автомобиля сначала покрывают тонким слоем меди, на медь наносят тончайший слой никеля, а на него слой хрома.

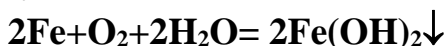
5.2.3. Коррозия металлов

Самопроизвольное разрушение металлических материалов, происходящие под химическим воздействием окружающей среды, называется коррозией. Существует два вида коррозии металлов: химическая и электрохимическая.

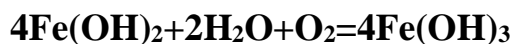
К важнейшим случаям коррозии относится коррозия в газах (кислород, сульфид водорода, серный ангидрид, оксиды азота и др.) Коррозия в газах происходит при повышенных температурах, когда конденсация влаги на поверхности металла невозможна. В результате газовой коррозии на поверхности металла образуются соответствующие соединения: оксиды, сульфиды и др. Только металлы, стоящие в ряду напряжения металлов самыми последними платина и золото не подвергаются к атмосферной коррозии.

К электрохимической коррозии относятся все случаи коррозии в водных растворах и на воздухе. Многие металлы не сразу подвергаются коррозии, т.к. на их поверхности образуется оксидная пленка и они более устойчивы к коррозии. К таким металлам относятся алюминий, цинк, хром, бериллий, никель и магний.

Железо и его соединения очень быстро подвергаются коррозии. Железо окисляется на воздухе в присутствии воды:

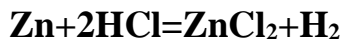


Гидроксид железа (II) под действием кислорода воздуха и воды окисляется до гидроксида Fe(OH)₃:



Если в системе присутствуют агрессивные газы (CO₂, SO₂, NO₂), то коррозия протекает быстрее.

Коррозия цинка, содержащая небольшие примеси железа или меди, в соляной или разбавленной серной кислотах:



При содержании в цинке сотых долей какого-либо из этих металлов скорость взаимодействия его с указанными кислотами в сотни раз выше, чем в случае цинка, подвергнутого специальной очистке. Это объясняется тем, что перенапряжения выделения водорода на меди и на железе ниже, чем на цинке.

5.2.4. Меры предотвращения коррозии

Металлы, покрытые поверхностным слоем полимеров, мало подвергаются коррозии. Для предотвращения коррозии используют: лаки, краски, эмали, фенол фармальдегиды, и другие смолы. Для длительной защиты от атмосферной коррозии металлических сооружений, деталей, машин, приборов чаще всего применяются лакокрасочные покрытия.

Покртия, создаваемые химической или электрохимической обработкой металла (Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Cu, Ag, Au и др.), представляет собой защитные оксидные или солевые пленки. Примерами могут служить оксидирование алюминия, фосфатирование стальных изделий.

Для защиты металлов от коррозии применяют электрохимический способ присоединение к защищаемому металлу большого листа, изготовленного из другого, более активного металла-протектора. Часто в качестве протектора используют цинк или сплавы на основе магния.

Протекторы применяемы в средах, хорошо проводящих электрический ток, например в морской воде. В частности, протекторы широко применяются для защиты подводных частей морских судов. Ясно, что убытки, вызванные коррозией корпуса морского судна и связанные с его простоем и ремонтом, очень велики и во много раз превышают стоимость протекторов. В зависимости от природы металла и раствора применяются различные вещества, замедляющие коррозию – ингибиторы: нитрит натрия, хромат и дихромат калия, фосфаты натрия, некоторые высокомолекулярные органические соединения и др.

5.2.5. Окислительно-восстановительные потенциалы

При описании окислительно-восстановительных реакций нельзя ограничиваться лишь качественной стороной протекания процесса, а необходимо уметь и количественно характеризовать его, что позволяет определить направление данной реакции. Для количественной оценки окислительно-восстановительных

реакций, важное значение имеют такие характеристики, как окислительно-восстановительные потенциалы и определение изменения энергии Гиббса системы:

$$\Delta G_r = -nF\varphi^o$$

n - число электронов, участвующих в ОВР; F - число Фарадея; φ^o - стандартный электродный потенциал электрода. Электродный потенциал определяется на основе уравнения Нернста:



В общем виде для любой окислительно-восстановительной реакции, можно писать уравнение для определения электродного потенциала:

$$a[oxi]_A + b Red_B = c[Red]_A + d[Oxi]_B \quad K = \frac{[Red]_A^c [Oxi]_B^d}{[Oxi]_A^a [Red]_B^b}$$

$$\varphi = \varphi^o + RT \ln K \quad \varphi = \varphi^o + \frac{RT}{nF} \ln K$$

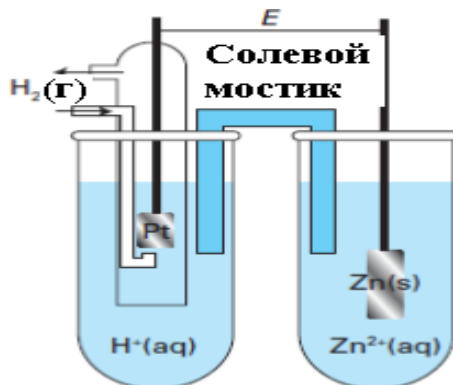


Рис. 5.2.1. Гальваническая ячейка водородно-цинкового электрода²¹

Все окислительно-восстановительные реакции осуществляются парами и поэтому в этой паре взяты водородно-цинковые электроды (рис.5.2.1.) При этом для нормально-водородного электрода потенциал равен нулю. Для цинкового электрода потенциал равен:

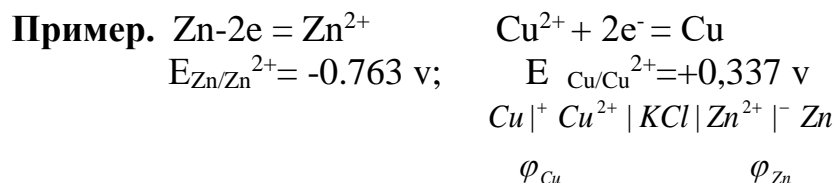
$$Pt, H_2 |^+ [H^+] = 1 | KCl | [Zn^{2+} = 1]^- Zn$$

$$\varphi_{H_2} \quad \varphi_{Zn}$$

$$E = \varphi_{H_2} - (-0.763 V) = 0,763$$

Для того, чтобы знать будет ли, протекать реакция окисления или восстановления, надо знать понятие о окислительно-восстановительном потенциале. Для этого пользуются электрохимическим рядом ОВ потенциалов. (1-таб). Чем меньше электродный потенциал, тем активнее металл, лучше окисляется, и ее соли тяжелее разлагаются. Рассмотрим реакцию взаимодействия цинка с раствором сульфата меди:

²¹Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-296 с.



Тогда для этой окислительно-восстановительной реакции:

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn} = 0,337 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) = 1,1 \text{ V}$$

Если возьмем реакцию **$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$**

$$E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = +0,77 \text{ v} \quad E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = +0,15 \text{ v}$$

Реакция протекает слева направо, т.к. стандартный электродный потенциал восстановителя больше, чем окислителя.

Если **$2NaCl + Fe_2(SO_4)_3 = 2FeSO_4 + Cl_2 + Na_2SO_4$**

Представим реакцию в ион виде: **$2Cl^- + Fe^{3+} = Cl_2 + Fe^{2+}$**

Из этого следует, что первая из этих систем будет восстановителем, а вторая окислителем. E для $2Cl^-/Cl_2$ равна $\varphi = +1,36 \text{ V}$; а у Fe^{3+}/Fe^{2+} $\varphi = +0,77 \text{ V}$

$$E = 1,36 - 0,54 = +0,23;$$

Разность между стандартными потенциалами имеет положительное значение, т.е. будет происходить восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} . Однако это реакция не может идти слева направо, а наоборот может.

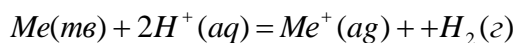
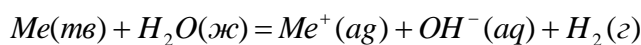
9.1-таблица. Стандартные потенциалы некоторых окислительно-

восстановительных систем в водных растворах при 298 К

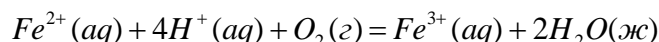
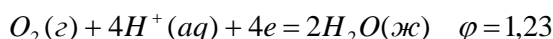
Реакция	$\varphi_{\text{oks/red, V}}$	Реакция	$\varphi_{\text{oks/red, V}}$
$Li^+ + e \rightarrow Li^0$	-3,05	$F_2 - 2e \rightarrow 2F^-$	+2,87
$K^+ + e \rightarrow K^0$	-2,92	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$	+1,78
$Ba^{2+} + 2e \rightarrow Ba^0$	-2,90	$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	+1,69
$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca^0$	-2,76	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	+1,68
$Na^+ + e \rightarrow Na^0$	-2,71	$MnO_4^- + 8H^+ + 3e \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	+1,51
$La^{3+} + 3e \rightarrow La^0$	-2,37	$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,46
$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg^0$	-2,37	$Ge^{4+} + e \rightarrow Ge^{3+}$	+1,44
$H_2 + 2e \rightarrow 2H^-$	-2,23	$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$	+1,36
$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al^0$	-1,71	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$Mn^{2+} + 2e \rightarrow Mn^0$	-1,03	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	+1,23
$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn^0$	-1,71	$Br_2(S) + 2e \rightarrow 2Br^-$	+1,21
$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe^0$	-0,76	$[AuCl_4^-] + 3e \rightarrow Au + 4Cl^-$	+1,09
$Cr^{3+} + e \rightarrow Cr^{2+}$	-0,41	$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$	+0,99
$Co^{2+} + 2e \rightarrow Co^0$	-0,41	$2Hg^{2+} + 2e \rightarrow Hg_2^0$	+0,96
$PbSO_4 + 2e \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0,35	$Ag^+ + e \rightarrow Ag^0$	+0,91
$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni^0$	-0,23	$Hg_2^{2+} + 2e \rightarrow 2Hg^0$	+0,80
$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn^0$	-0,14	$Fe^{3+} + 3e \rightarrow Fe^{2+}$	+0,80
$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb^0$	-0,13	$O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O_2$	+0,77
$2H^+ + 2e \rightarrow H_2^0$	0,00	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0,68
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightarrow H_2SO_3 + H_2O$	+0,20	$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	+0,59
$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$	+0,27	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$	+0,34
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$	+0,34		+0,40
$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$	+0,56		

5.2.6. Реакции с участием воды²²

В окислительно-восстановительных реакциях вода может быть как окислителем, так и восстановителем, а также может играть роль среды. Обычно активные металлы (кроме бериллия все s-элементы) типичные восстановители, легко реагируют с водой и при этом металлы восстановители и вода окислитель:



Обычно окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} затруднено в стандартных условиях, однако в присутствии кислорода окисление идет уже самопроизвольно.



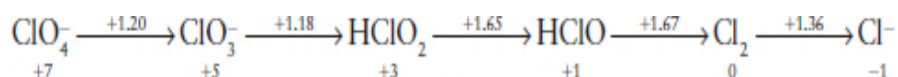
Однако в кислых растворах окисление Fe^{2+} в отсутствие кислорода замедляется.

5.2.7. Потенциалы в виде диаграмм

Диаграммы представляют собой информации об относительной термодинамической устойчивости групп частиц, в которых один элемент существует в различных степенях окисления. Имеются два вида диаграмм (Латимера и Фроста).

Диаграмма Латимера показывает, как меняются электродные потенциалы для разных соединений данного элемента. При этом схема удобно для выделения окислителей и восстановителей по данной цепочки. Для соединений элементов для каждого перехода над линией отмечены изменение электродного потенциала. Диаграмма Латимера показывает изменение электродного потенциала в порядке увеличения электродного потенциала. Выбрав цепочку, можно также составить соответствующие уравнения полуреакций.

Для соединений хлора схема диаграммы Латимера представлена ниже:



Это диаграмма содержит информации по взаимосвязи между различными степенями окисления элемента в разных соединениях. При этом степень окисления элемента пишется под частицами. Переход означает в сильноокислой среде $pH=0$.

Записывая переход, можно перейти к определенным полуреакциям:

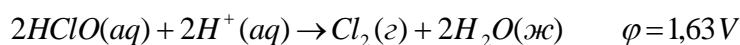
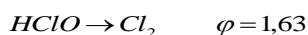
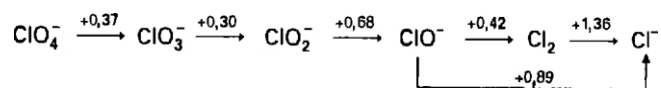
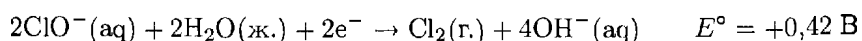


Диаграмма Латимера для соединений хлора в щелочной среде, выглядит следующим образом:

²² Shriver and Atkins, *Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010*/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 162.



В этом случае в реакции участвует вода и гидроксильная группа:



Данные диаграммы показывают об изменении окислительной способности соединений данного элемента.

Диаграмма Фроста представляет графическую зависимость электродных потенциалов от степени окисления. На основе графика можно установить об устойчивости того или иного иона данного элемента.

Если так, самая устойчивая частица по диаграмме Фроста, эта та частица, которая расположена ниже всех других частиц. Чем больше угол наклона линии, тем выше потенциал соответствующей пары.

Для соединений марганца наиболее устойчивым соединением является Mn^{2+} . Самым сильным окислителем по значению электродного потенциала следует считать анион MnO_4^- . Значения электродного потенциала MnO_2 указывает о возможности участия данного соединения в реакциях диспропорционирования (рис.5.1.3).

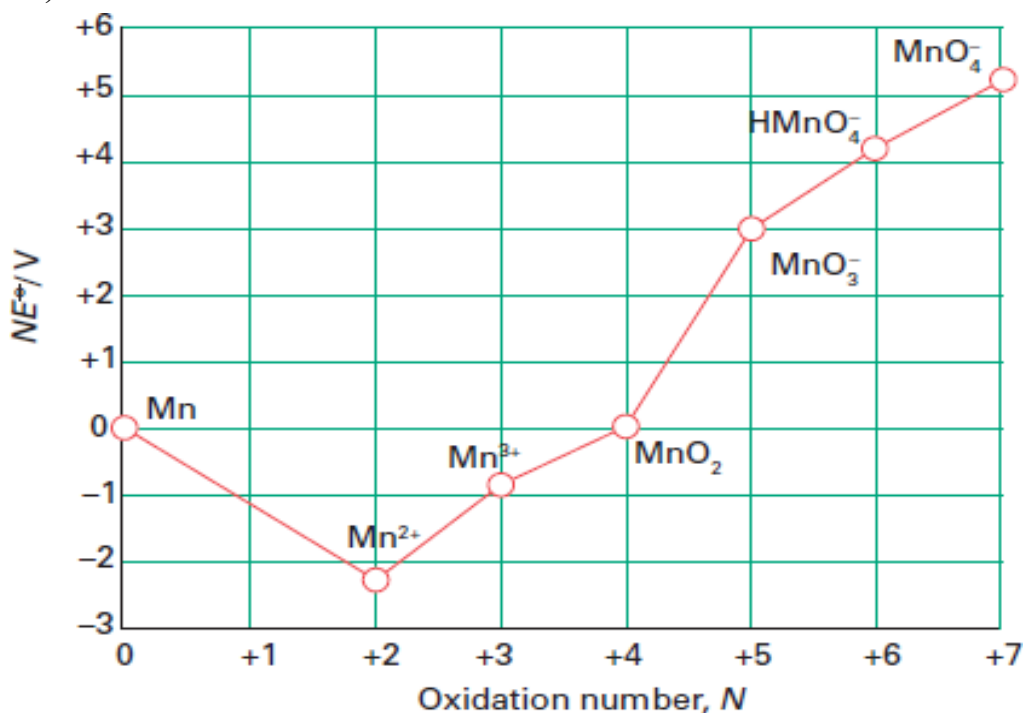
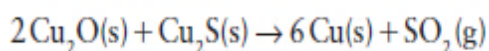
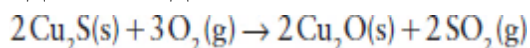
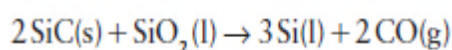
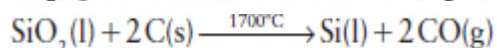
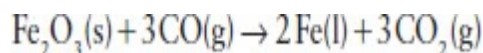
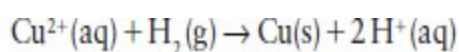
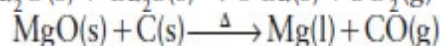
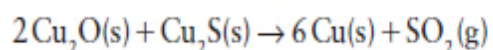
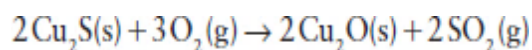


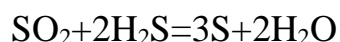
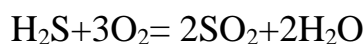
Рис.5.2.1. Диаграмма Фроста для соединений марганца в кислом растворе. HMnO_4 и HMnO_4^- сильные кислоты.

Реакции окисления-восстановления имеют большое значение в процессе получения простых веществ. Медь, магний, железо, кремний получают методом восстановления из природных соединений:

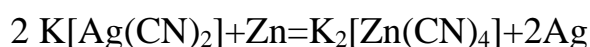
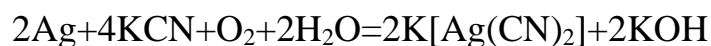




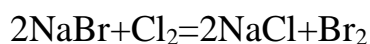
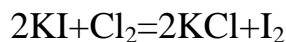
Многие металлы и неметаллы могут быть получены на основе реакций окисления: например, сера, золото, серебро, галогены и другие получают окислением их соединений. Окислением сероводорода с начала получают оксид серы (IV), а потом серу:



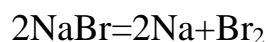
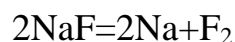
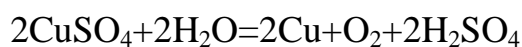
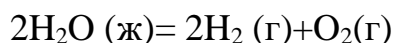
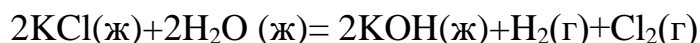
Серебро и золото получают реакцией растворения цианидов и последующим восстановливают этих металлов:



Получение неметаллов также основывается на окисление неметалла из их соединений:



Электрохимический процесс, следует отнести к одному из основных способов получения простых веществ. При этом используются и процесс окисления и восстановления. Таким образом получают алюминий, щелочные и щелочноземельные металлы и галогены (фтор):



Лабораторная работа №13. Электролиз. Потенциалы Латимера и Фроста. Определение потенциалов.

Опыты

1-опыт. Электролиз раствора хлорида меди (II)

Для этого готовят 0,1 м раствора хлорида меди. Которую наливают в U образную трубку. В трубку опускают два графитовых электродов. Через проводники подают источник постоянного тока.

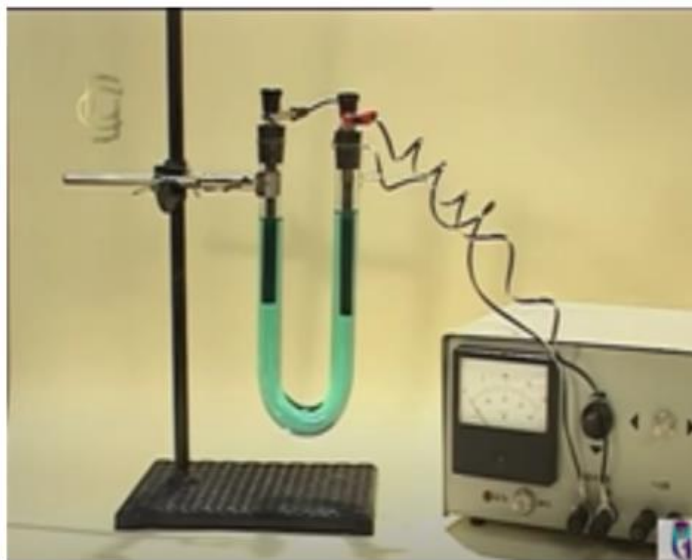
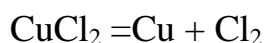
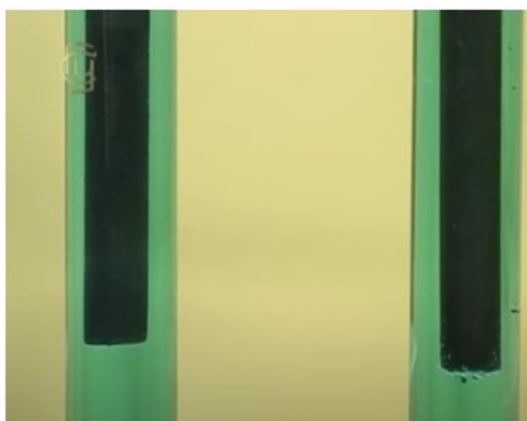


Рис. 5.1.4. Прибор для проведения электролиза раствора хлорида меди (II).

В растворе хлорида меди (II) при электролизе идет следующая реакция:



Идет реакция восстановления меди и окисление хлора. Выделение меди наблюдаем на катоде. А на аноде выделяется хлор. Образование хлора можно доказать при реакции раствором иодида калия, где происходит выделение иода. Образовавшийся иод окрашивает крахмального клейстера, если предварительно намачивать бумагу с раствором крахмал



а.

Рис.5.1.5. Выделение хлора на аноде.



Рис.5.1.6. Фильтровальная бумага намачивается иодидом калия и крахмального клейства.



Рис.5.1.7. Окрашивание крахмала при взаимодействии иодом. Иод образовался в результате реакции иодида калия и хлора.

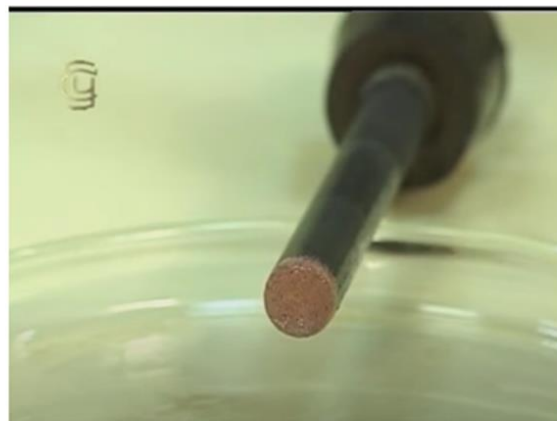


Рис.5.1.8. Выделение меди на катоде.

2-опыт. Окислительные и восстановительные свойства солей азотистой кислоты

а) Окислительные свойства нитрита натрия.

Взять в пробирку 5-6 капель йодида калия, 4-5 капли 2 н серной кислоты, 0,5 мл бензол и перемешивать. В полученный раствор добавить 2-4 капли раствора нитрита натрия. Наблюдайте выделение свободного йода на бензольном растворе. Написать уравнение реакции и уравнять.

б) восстановительные свойства нитрита натрия

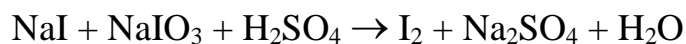
Налить в пробирку 3-5 капли раствора перманганата калия, 1-2 капли 2 н серной кислоты. Перемешивать. В полученную смесь добавить раствор нитрита натрия до полного исчезновения окраски перманганата калия. Написать уравнение реакции и уравнять.

3- опыт. Диспропорционирование йода в щелочной среде

В пробирку положить несколько крупинок кристаллического йода, налить 3-5 капель 2н раствор гидроксида натрия и нагревать. Как меняется окраска раствора? Написать уравнение реакции и уравнять.



В охлажденный раствор по каплям добавить серную кислоту. Обратите внимание на изменение окраски и напишите уравнение реакции.



**ПЕДОГОГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
МЕТОД «БУМЕРАНГ».**

Задание 1.

1. Диаграмма Фроста.
2. I закон Фарадея.
3. Электролиз расплавов.
4. Коррозия металлов.

Задание 2.

1. Диаграмма Латимера.
2. II закон Фарадея.
3. Электролиз водных растворов.
4. Меры предотвращения коррозии.

Вопросы и задание

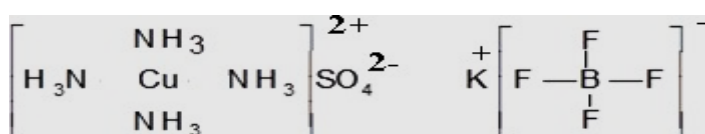
- 1). При электролизе 1 л раствора хлорида меди (II) на катоде выделилась медь массой 12,7 г. Вычислите объем газа (н.у.), выделившегося на аноде, если плотность раствора близка к 1 г/мл.
- 2). При электролизе водного раствора нитрата серебра (I) на аноде выделилось 13,44 л кислорода (н.у.). Определите массу выделившегося на катоде серебра, если выход серебра составил 90% от теоретически возможного, а выход кислорода – количественный.
- 3). При электролизе водного раствора хлорида цинка на катоде выделился цинк массой 68,25 г, а на аноде – хлор объемом 28,22 л (н.у.). Определите выход цинка, если выход хлора составил 90 % от теоретически возможного.
- 4). Определите массу медного купороса, помещенного в электролизёр, если при электролизе его водного раствора выделился кислород объемом 5,7 л (н.у.), выход которого ставил 85 % от теоретически возможного.

ГЛАВА 6. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

6.1.1. Химия координационных соединений.

Сложные вещества, состоящие из комплексообразующего иона и лигандов называют *координационными соединениями*. В координационных соединениях в узлах кристаллической решетки расположены сложные (комплексные) катионы или анионы, которые устойчивы в растворе. Координационные соединения способны самостоятельному существованию в кристалле или в растворе.

Молекулы комплексного соединения состоят из внутренней и внешней сферы. Внутренняя сфера отделена от внешней сферы квадратной скобкой. В центре комплексного соединения расположен комплексообразующий ион, например:



Молекулы или ионы, непосредственно связанные с комплексообразующим ионом, называют лигандами. Число связей комплексообразующего иона (центральный атом) с лигандами принято называть координационным числом. Обычно комплексообразующим ионом являются ионы переходных металлов²⁴. Комплексообразующий ион представляет кислоту Льюиса, а вокруг центрального атома расположены основания (лиганды). Анионы-кислотные остатки, гидроксид ион, а также нейтральные молекулы (H₂O, NH₃, CO и другие) относят к лигандам. Комплекс образующий ион и лиганды с учетом координационного числа составляют внутреннюю сферу Это и есть комплексная частица.

В комплексных соединениях заряд внутренней сферы фактически равен заряду внешней сферы только по знаку противоположный. Например, [Cu(NH₃)₄]SO₄ заряд сульфат иона -2, а заряд внутренней сферы равен +2: [Cu(NH₃)₄]²⁺.

У комплексного соединения K₃[Fe(CN)₆] заряд внешней сферы равен +3, значит, заряд комплексного аниона равен -3 т.е. [Fe(CN)₆]³⁻.

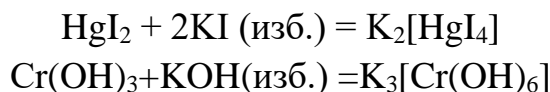
В комплексе K₄[Fe(CN)₆] внутренний заряд равен -4 [Fe(CN)₆]⁴⁻. Заряд внутренней сферы вычисляется на основе алгебраической суммы зарядов комплексообразователя и лигандов. В комплексе [Cu(NH₃)₄]²⁺ лиганд-аммиак нейтральная молекула, значит заряд внутренней сферы определяется зарядом комплексообразователя +2. В составе комплекса [Fe(CN)₆]³⁻ лиганд-анион цианида (CN⁻). Отсюда заряд внутренней сферы -3, тогда комплексообразователь должен иметь заряд +3. Тогда как для комплекса [Fe(CN)₆]⁴⁻ комплексообразователь имеет заряд равным +2.

²⁴ H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo (-Farmasiya -5720500-bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T.I.Nohsirl,2011.520 b.

6.1.2. Способы получения комплексных соединений

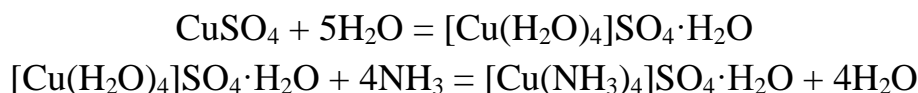
Комплексные соединения можно получить с различными способами:

1. В результате реакций соединения:

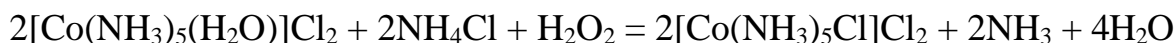


2. По реакции замещения лиганда во внутренней сфере:

Некоторые комплексы способны к быстрому замещению лигандов. Такие комплексы называются *лабильными*. У других же этот процесс происходит очень медленно – это *инертные комплексы*.

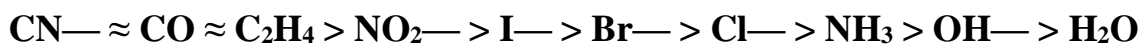


3. С помощью окислительно-восстановительных реакций:



4. С помощью реакций, использующих реакции транс влияния лигандов:

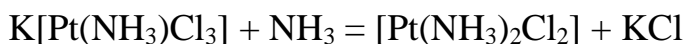
Некоторые лиганды оказывают транс влияние, т.е. способствуют замещению групп, расположенных в транс положении. Лиганды расположены в ряд по уменьшению их *транс влияния*:



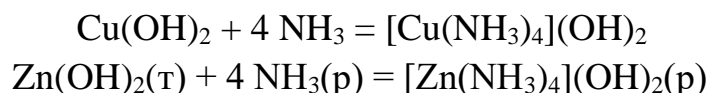
При воздействии NH_3 на $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, сначала один из четырех лигандов замещается молекулой аммиака:



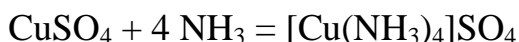
При дальнейшем воздействии аммиака замещается еще один лиганд. Ионы Cl^- , находящиеся в транс положении не замещаются, т.к. их транс влияние больше, чем молекулы NH_3 , и тем самым, они сильнее связаны с комплексообразователем:



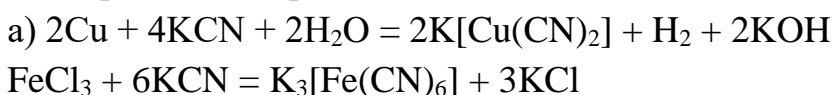
5. Растворение нерастворимых в воде гидроксидов в водном аммиаке — образование комплексных оснований:

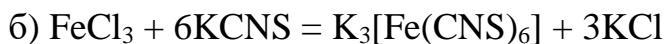
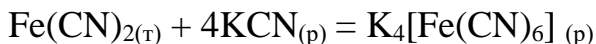


6. Взаимодействие солей металлов, склонных к комплексообразованию (обычно это металлы побочных подгрупп) с аммиаком — образование комплексных солей:

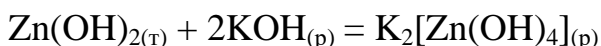
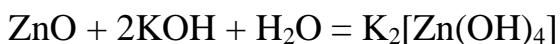
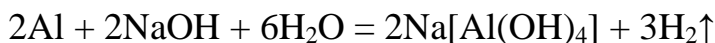
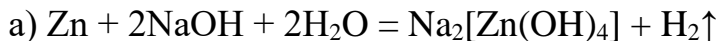


7. Взаимодействие металлов или солей с цианидами (а) или роданидами (б) — образование прочных комплексных солей:



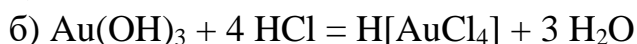
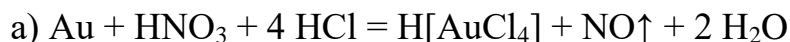


8. Растворение нерастворимых в воде амфотерных металлов (а) оксидов (б) и гидроксидов (в) или их солей (г) в растворах щелочей — образуются комплексные соли:



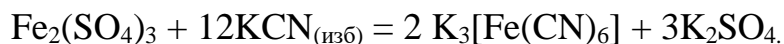
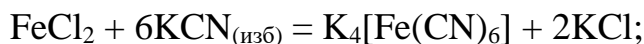
Для железа, как простого вещества, не характерны гидросокомплексы. Устойчивость аммиачных комплексов увеличивается в ряду Fe – Co – Ni. $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ устойчивы только в твердой фазе и насыщенном водном растворе аммиака, аммиачный комплекс $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ в водном растворе устойчив. Аммиачный комплекс железа (III) не устойчив, никеля (III) – не существует, а $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ – устойчив.

9. Получение комплексных кислот — например, взаимодействие золота с «царской водкой» (а) или его амфотерного гидроксида - с соляной кислотой (б):

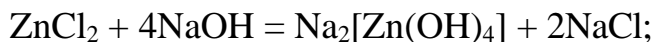
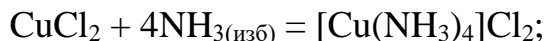
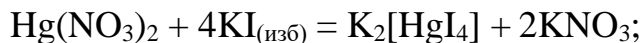


10. Образование комплексных солей:

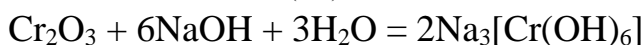
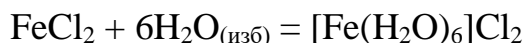
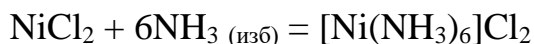
Если комплексообразователем является Fe^{2+} или Fe^{3+} , то координационные числа в обоих случаях равны шести:



Координационные числа ртути, меди и цинка как правило, равны четырем:



Для большинства аква- и аммиачных комплексов ионов d-элементов координационное число равно шести:



6.1.3. Координационная теория Вернера

Основоположником теории строения координационных соединений является Альфред Вернер (1893г.) Его теория сводится к следующим трем важнейшим положениям:

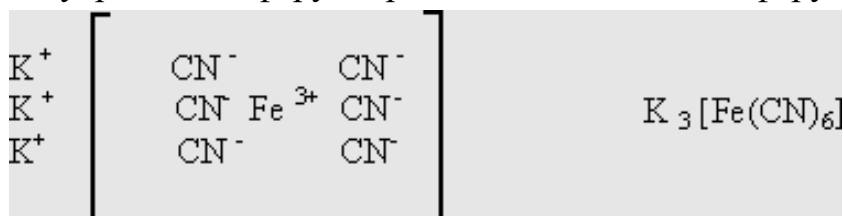
1. Большинство элементов проявляют два типа валентности;
2. Каждый элемент стремится насытить, как главную, так и побочную валентность;
3. Побочная валентность направлена к точно фиксированным положениям в пространстве.

В составе комплексного соединения комплексообразующий ион или атом, окружен определенным числом анионов или нейтральных молекул. Число лигандов указывает на **координационное число (КЧ)**. В комплексных соединениях координационное число варьируется от 2-12. Изменение КЧ является причиной разнообразия и структуры комплексов.

Комплексообразующими ионами могут быть ионы металлов (Ag^+ , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} и др.), или атомы неметаллов (**N, Si, B, O**).

С комплексообразователем могут связываются нейтральные молекулы (H_2O , NH_3 , CO , NO , Cl_2 , I_2 , и др.), или анионы (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , OH^- , CN^- , CNS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.)

Ион комплексообразователя и лиганды составляют внутреннюю сферу $[\text{Me}(\text{L})_n]$ и внутренняя сфера заключается в квадратную скобку. Ионы, не входящие во внутреннюю сферу, переходят на внешнюю сферу.



Для написания формулу комплексного соединения нужно знать:

- 1) заряд иона; 2) заряд лиганда; 3) заряд лиганда; 4) заряд лиганда;
- 4) ионы внешней сферы.

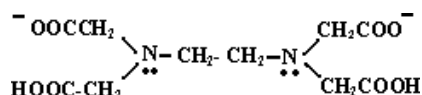
Ионы комплексообразователей образуются из d – элементов периодической системы Д.И. Менделеева. К ним относятся: Ag^{1+} , Au^{1+} , Au^{3+} , Cu^{2+} , Cu^{1+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Pd^{2+} , Pd^{4+} .

В качестве лигандов можно взять: а) молекулы дипольного характера: H_2O , NH_3 , NO , CO , N_2H_4 , $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ и др.; б) так же анионы, часто кислотные остатки: SN^- , NO_2^- , Cl^- , Br^- , I^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CNS^- , CrO_4^{2-} и OH^- .

Лиганды, занимающие во внутренней координационной сфере одно место, называются **монодентатными**. Существуют лиганды, занимающие во внутренней

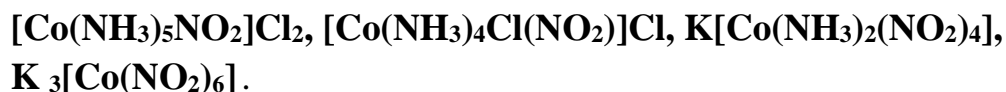
сфере два или несколько мест.

Такие лиганды называют **би-** или **полидентатными**. Примерами бидентатных лигандов могут служить оксалатный ион $C_2O_4^-$ и молекула этилендиамина, а также $(NH_2CH_2COO^-)$. Четырех дентатным лигандом является двухзарядный анион этилендиаминтетрауксусной кислоты:



другими молекулами или ионами.

Например: путем замещения молекул аммиака в комплексной соли $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ионами NO_2^- получают следующие соединения:



В таких комплексах заряд внутренней сферы меняется от 3^+ до 3^- . $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ изменяется до $[Co(NO_2)_6]^{3-}$.

Комплексные соединения неметаллов. Следующие неметаллы могут быть использованы как комплексообразователи: азот, бор, кремний, кислород, иод и др. Например, $[NH_4]Cl$ - хлорид аммония, $[N_2H_4]Cl_2$ - гидразин дигидрохлорид, $[NH_4]OH$ - гидроксид аммония, $Na[BF_4]$ - тетрафторборат натрия, $Na[BH_4]$ - тетрагидроборат натрия, $H_2[SiF_6]$ - водород гексафторосиликат, $[H_3O^+]$ - ион гидроксония, $H[PF_6]$ - водород гексафторфосфат, $K[I_3]$ - триодат калия, $K[I_5]$ - пентаиодат калия и др.

Приводится нейтральный комплекс $[(Ni(CO)_6]$ (1) и катионный комплекс $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (2), где центральный атом находится в октаэдрическом окружении лигандов²⁵.

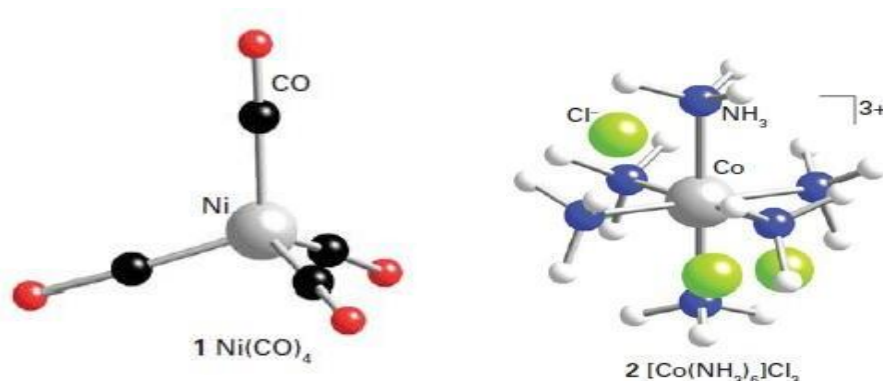


Рис.6.1.1. Трехмерные структуры комплексов никеля и кобальта.

²⁵ Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 200.

6.1.4. Номенклатура комплексных соединений

Названия комплексных соединений похожи к обыкновенным солям. Сначала называется **анион, а потом катион**. Прежде всего называются лиганды с отрицательным зарядом, учитывая их число греческими названиями (по-гречески ди (2), три (3), тетра (4), пента (5), гекса (6), затем читаются нейтральные лиганды.

К названию отрицательного лиганда добавляется окончание – **о** например, (Cl⁻ -хлоро, Br⁻ - бромо, I⁻ иодо, SO₄²⁻ - сульфато, S₂O₃²⁻ тиосульфато, OH⁻ - гидроксо). Нейтральные лиганды имеют свое название: вода - аква, аммиак-аммин, СО-карбонил, NO-нитрозил.

В зависимости от заряда комплекса комплексные соединения делятся на катионные, анионные и нейтральные комплексы.

Для названия катионных комплексов сначала называется анион, а затем число лигандов, лиганды и название комплексообразователя. Например,

[Cu(NH₃)₄]SO₄ – сульфат тетраамминамеди (II);

[Pt(NH₃)₅Cl]Cl₃ – хлорид хлоропентаамминплатины (IV);

[Co(NH₃)₅Br]SO₄ – сульфат бромопентаамминкобальт (III);

[Ni(NH₃)₄]SO₄ – сульфат тетраамминникеля (II);

[Co(H₂O)₃Cl₃] – трихлоротриаквакобальт (III).

Если центральный атом имеет постоянную валентность (Ag, Al, Zn) валентность или степень окисления комплексообразователя можно не указывать.

[Ag(NH₃)₂]NO₃ - нитрат диамминсеребра;

[Al(H₂O)₆]Cl₃ - хлорид гексаакваалюминия.

При названии анионных комплексов сначала указывается число лигандов, название лиганда и в конце к латинскому названию комплексообразователя добавляется окончание –**ат** и потом называется катион. Например:

K[Ag(CN)₂] – дицианоаргентат калия;

K₃[Fe(CN)₆] – гексацианоферрат (III) калия;

K₄[Fe(CN)₆] – гексацианоферрат (II) калия;

H[CuCl₂] – дихлорокупрат водорода (I);

(NH₄)₂[Pt(OH)₂Cl₄] – тетрахлородицианоферрат (IV) аммония;

Ba[Cr(NH₃)₂(SCN)₄]₂ – тетраданидодиаамминхромат (III) бария.

Для названия нейтральных лигандов сначала указывается число лигандов, их название и затем русское или латинское название комплексообразователя. Валентность или степень окисления комплексообразователя при этом не указывается (Таблица 6.1.1.) Например:

[Cr(H₂O)₃PO₄] - фосфатотриаквахром;

[Cu(NH₃)₂(SCN)₂] - динитрилодидиаамминмеди;

[Fe(CO)₅] - пентакарбонилжелеза;

[Pt(NH₃)₂Cl₄] - тетрахлородиамминплатины.

Таблица 6.1.1. Наименование некоторых распространенных лигандов.

Лиганд	Название лиганда	Лиганд	Название лиганда
<i>en</i>	<i>Этилендиамин</i>	O ²⁻	<i>Оксо</i>
H ₂ O	<i>Аква</i>	H ⁻	<i>Гидридо</i>
NH ₃	<i>Аммин</i>	H ⁺	<i>Гидро</i>
CO	<i>Карбонил</i>	OH ⁻	<i>Гидроксо</i>
NO	<i>Нитрозил</i>	SO ₄ ²⁻	<i>Сульфато</i>
NO ⁻	<i>Нитрозо</i>	CO ₃ ²⁻	<i>Карбонато</i>
NO ₂ ⁻	<i>Нитро</i>	CN ⁻	<i>Циано</i>
N ₃ ⁻	<i>Азидо</i>	NCS ⁻	<i>Тиоционато</i>
S ₂ ²⁻	<i>Дисульфидо</i>	C ₂ O ₄ ²⁻	<i>Оксалато</i>
S ²⁻	<i>Тио (или сульфидо)</i>	C ₅ H ₅ ⁻	<i>Циклопентадиенил</i>
O ₂ ²⁻	<i>Пероксо</i>	ClO ⁻	<i>Гипохлорито</i>
P ³⁻	<i>Фосфидо</i>	ClO ₂ ⁻	<i>Хлорито</i>
NH ₂ ⁻	<i>Амидо</i>	ClO ₃ ⁻	<i>Хлорато</i>
HS ⁻	<i>Тиоло (меркапто)</i>	O ₂ ⁻	<i>Надпероксо</i>
HO ₂ ⁻	<i>Гидропероксо</i>	HCO ₃ ⁻	<i>Гидрокарбонато</i>
NH ²⁻	<i>Имидо</i>	OCN ⁻	<i>Цианато</i>

6.1.5. Важные типы комплексных соединений

Основываясь на различных принципах, комплексные соединения можно классифицировать различными способами:

1. По электрическому заряду: катионные, анионные и нейтральные комплексы.

Катионные комплексы имеют положительный заряд и образуются если вокруг положительного иона координированы нейтральные молекулы. Например, [Al(H₂O)₆]Cl₃, [Ca(NH₃)₈]Cl₂

Анионные комплексы имеют отрицательный заряд и образуются, если вокруг положительного иона координированы атомы с отрицательной степенью окисления. Например, K[Al(OH)₄], K[BF₄], K₂[PtCl₄].

Нейтральные комплексы имеют заряд равный нулю и не имеют внешней сферы. Они могут образоваться при координации вокруг атома молекул, а также при одновременной координации вокруг центрального положительно заряженного иона отрицательных ионов и молекул.

Например, [Pt(NH₃)₂Cl₂], [Cr(NH₃)₆][Fe(CN)₆]

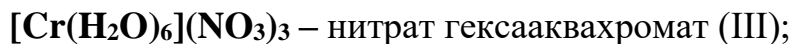
2. По количеству комплексообразователей

Одноядерные – комплекс содержит один центральный атом, например, K₂[Be(SO₄)₂]

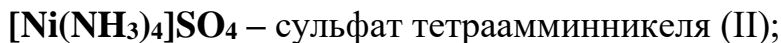
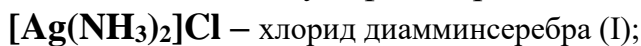
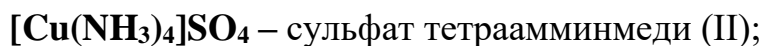
Многоядерные — комплекс содержит два и более центральных атомов. Например, [CrFe(NH₃)₆(CN)₆].

3. По типу лиганда

Гидраты – содержат *акво-комплексы*, т.е. в качестве лигандов выступают молекулы воды. Например,



Аммиакаты – содержат *аммин-комплексы*, в которых в качестве лигандов выступают молекулы аммиака (NH_3). Например,



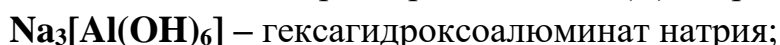
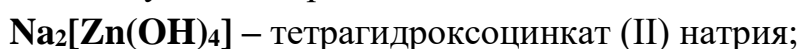
Карбонилы – в таких комплексных соединениях, в качестве лигандов выступают молекулы монооксида углерода. Например,



Ацидокомплексы – комплексные соединения, содержащие в качестве лигандов кислотные остатки как кислородсодержащих, так и бескислородных кислот (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др., а также OH^-). Например,

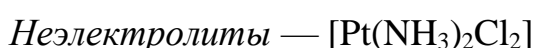
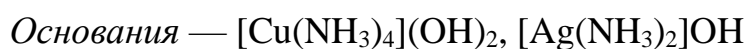


Гидроксиокомплексы— комплексные соединения, в которых в качестве лигандов выступают гидроксид-ионы:



Комплексные соединения могут содержать лиганды, относящиеся к различным классам приведенной классификации. Например: $\text{K}[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Br}_3]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}$

4. По химическим свойствам: кислоты, основания, соли, неэлектролиты:



5. По количеству мест, занимаемых лигандом в координационной сфере:

В координационной сфере лиганды могут занимать одно или несколько мест, т.е. образовывать с центральным атомом одну или несколько связей. По этому признаку различают:

Монодентатные лиганды – это такие лиганды как молекулы H_2O , NH_3 , CO , NO и др. и ионы CN^- , F^- , Cl^- , OH^- , SCN^- , и др.

Бидентатные лиганды. К такому типу лигандов относятся ионы $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, молекула этилендиамина $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{H}_2\text{N}$ (сокращенно *en*).

Полидентатные лиганды. Это, например, органические лиганды, содержащие несколько групп — CN или $-\text{COOH}$ (ЭДТА). Некоторые полидентатные лиганды способны образовать циклические комплексы, называемые хелатными (например, гемоглобин, хлорофилл и др.)

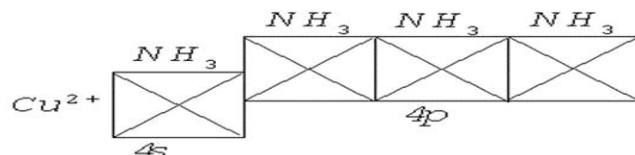
Смешанно-лигандных комплексах одновременно в роли лигандов берут различные соединения.

$\text{Na}[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксодиакваалюминатат (III) натрия;

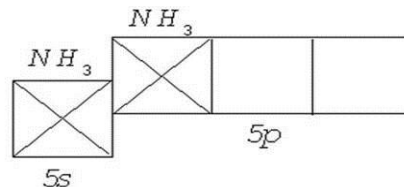
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ – хлорид дихлоротетраамминплатины (IV);

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}_2)]\text{Cl}$ – хлорид дихлороакватриамминкобальтата (III).

В аммиакате меди лигандом считается нейтральные молекулы аммиака. При этом электроны центрального атома находятся sp^3 гибридном состоянии и комплекс будет иметь форму тетраэдра. В центре тетраэдра Cu^{2+} , а в вершинах расположены молекулы аммиака.



В аммиакате серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ центральный атом находится в sp гибридном состоянии и комплекс имеет линейную форму:



ПЕДОГОГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

МЕТОД «Выбирай соперника»

Студентов делят на маленькие группы. У преподавателя на руках вопросник с 12–14 вопросами. Вопросы пронумерованы. Студент из 1-й группы выбирает себе соперника из 2-й группы и номер вопроса. Преподаватель читает вопрос. Студент из 2-й группы должен отвечать на вопрос, но если он не сможет ответить, то студент с 1-й группы, выбравший соперника сам должен отвечать. На дополнение имеют право только студенты выбравшего номер вопроса. А потом студент из 2-й группы выбирает соперника и номер вопроса, и т.д.

Вопросы

1. Катионные комплексы.
2. Анионные комплексы.
3. Нейтральные комплексы.
4. Одноядерные комплексы.
5. Многоядерные комплексы.
6. Гидраты.
7. Аммиакаты.
8. Карбонилы.
9. Ацидокомплексы.
10. Гидроксокомплексы.
11. Монодентатные лиганды.
12. Полидентатные лиганды.
13. Какие вещества называют комплексными соединениями?
14. Основные положения координационной теории А.Вернера.
15. Основные типы классификации КС, катионные, анионные и нейтральные.
16. Номенклатура КС. Аквакомплексы, аминоккомплексы, ацидокомплексы.
17. Гидроксокомплексы. Смешанные комплексы.
18. Комплексные основания, кислоты и соли.

Лабораторная работа №14. Химия координационных соединений. Комплексные соединения. Способы получения комплексных соединений.

Опыты

Необходимые приборы и реактивы: штатив (с пробирками). Горелка.
Растворы: 0,5 н. сульфат никеля; 0,5 н. едкий натр; 0,5 н. гидроксид аммония; 0,05 н. и 1 н. нитрат серебра; 0,5 н. сульфат меди; 0,5 н. сульфат натрия; 0,5 н. нитрат висмута (III); 0,5 н. йодид калия; 0,5 н. хлорид железа (III); 0,1 н. раствор красной кровяной соли; 0,5 н. сульфат железа (II); железо-аммонийные квасцы; 0,5 н. хлорид бария; 0,1 н. иодид натрия; 0,1 н. сульфид натрия; 0,1 н. раствор желтой кровяной соли; 2 н. соляная кислота; конц. хлорид кобальта, 25 % раствор аммиака.

1- опыт. Получение комплексных катионов

а) образование аммиаката никеля.

Налейте в пробирку 5-6 капель сульфата никеля (II), и затем долейте раствора едкого натра при смешивании до образования осадка. Обратите внимание на цвет раствора и напишите уравнения реакции в молекулярной и ионной формах. Разделите осадок на две части, в первую налейте гидроксида аммония до растворения осадка. Сравните цвета растворов и осадка. Учитывая координационное число Ni (6) напишите уравнения реакции образования комплекса;

б) Образование аммиаката серебра

В пробирку налейте 10-12 капель поваренной соли, а затем до образования осадка налейте нитрата серебра. Напишите уравнения реакции в молекулярной и ионной формах. К осадку налейте раствора аммиака до растворения осадка. Учитывая координационное число Ag^+ (2) напишите уравнение получения комплекса. Оставьте образовавшегося раствора комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ для следующего опыта;

с) получение аммиаката меди

В пробирку налейте 10-12 капель раствора сульфата меди (II), сюда же раствора аммиака до образования осадка голубого цвета. Затем добавляйте раствора NH_4OH . Обратите внимание на растворение осадка и изменение окраски раствора. Напишите уравнения реакции образование осадка и растворение этого осадка учитывая координационное число меди (IV).

Полученный раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ оставьте для следующего опыта.

2- опыт. Получение комплексных анионов

а) получение дитиосульфатоаргентата натрия

В пробирку налейте 4-5 капель нитрата серебра, сюда же добавьте 1 н. тиосульфата натрия до образования осадка и затем скорее добавьте тиосульфата натрия до растворения этого осадка (тиосульфат серебра неустойчивое соединение). Тиосульфат натрия добавленные в избытке к тиосульфату серебра приводит к образованию комплекса серебра с координационным числом 4 и образуется анионный комплекс $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. Учитывая, это напишите уравнение образования комплекса в молекулярной и ионной формах;

б) получение тетрагидровисмутата калия

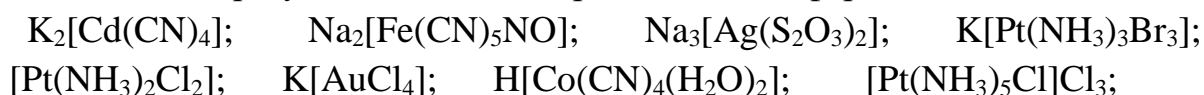
В пробирку налейте 5-6 капель нитрата висмута (III), затем добавьте иодида калия до образования черно-бурого осадка. В пробирку добавьте иодида калия до растворения этого осадка. Обратите внимание на цвет образовавшегося раствора. Учитывая образование осадка иодида висмута и затем растворение этого осадка при добавлении иодида калия с образованием $\text{K}[\text{BiI}_4]$ напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

3- опыт. Получение соединения как с комплексным катионом, так и комплексным анионом

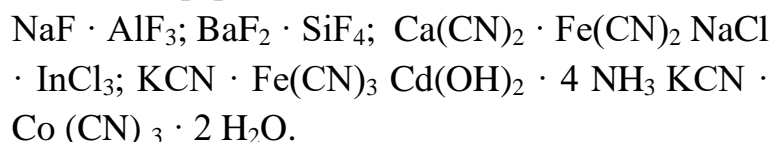
В пробирку налейте 2-3 капли раствора желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ и сюда же добавьте 4-5 капель раствора сульфата никеля. К полученному осадку добавьте до растворения осадка 25 % раствора аммиака. Обращайте внимание на образование кристаллов $[Ni(NH_3)_6]_2 \cdot [Fe(CN)_6]$. Наблюдения по опытам закрепите написанием уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Вопросы и задание

1. В следующих комплексах определите валентность и координационное число комплексообразующего иона, и заряд внешней сферы комплексного иона.



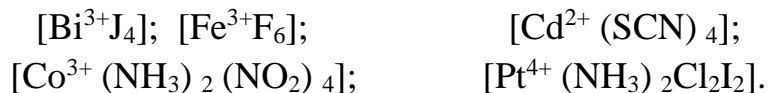
2. Из ниже представленных соединений составьте формулы комплексов и установите центральный ион, лиганд, комплексообразователь, заряда внутренней и внешней сферы комплекса:



3. Назовите нижеприведенные комплексы:



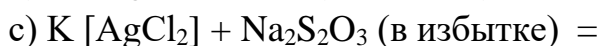
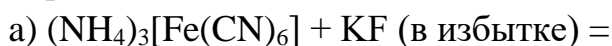
4. Найдите заряд внешней сферы следующих комплексов.



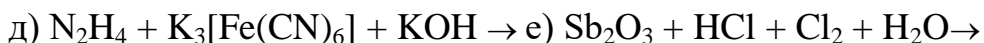
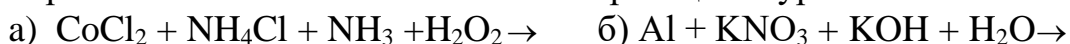
5. Какие соединения называют двойными солями? Каким путем можно получить квасцы железа, алюминия и хром-калия? Напишите диссоциацию этих солей.

6. Напишите все реакции образования комплексов с участием $Al(OH)_3$?

7. Напишите в молекулярном и ионном виде нижеследующие реакции образования новых комплексов:



8. Напишите следующие окислительно-восстановительные реакции с учетом образования комплексов и закончите реакции и уравняйте:



6.2. Природа химической связи в комплексах

6.2.1. Природа химической связи в комплексных соединениях

Строение комплексов объясняется тремя способами:

- 1) теория кристаллического поля;
- 2) метод валентных связей (МВС);
- 3) метод молекулярных орбиталей (МО)

1. Теория кристаллического поля. Концепция изменения электронного строения ионов переходных металлов при действии электрического поля окружающих его заряженных частиц была предложена Беккерелем и в дальнейшем развита Х.А. Бете и Дж. Ван Флеком в начале XX в.

К описанию электронного строения и свойств комплексных соединений эти представления были применены только в середине XX века Х. Хартманом и модель получила название «теория кристаллического поля» (ТКП). Эта теория основана на том, что связь между комплексообразующим ионом и лигандами осуществляется электростатическим взаимодействием. При этом учитываются пространственная форма d – орбиталей комплексообразующего иона.

В зависимости от силы электрического поля лигандов d–орбитали комплексообразующего иона могут находиться в различных энергетических положениях, связи с этим пространственное строение комплексов могут быть различными. Если свободный ион то, d- орбитали центрального атома будут иметь одинаковую энергию. Комплекс существует и устойчив, благодаря электростатическому взаимодействию комплексообразователя с лигандами.

При сферическом окружении ионов лигандами расположение d-орбиталей комплексообразователя находится еще в одинаковом положении, однако будут иметь энергию несколько больше, чем у свободного иона. Если ионы центрального атома находятся в октаэдрическом окружении то, d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ орбитали центрального атома более сильно отталкиваясь имеют большую энергию:

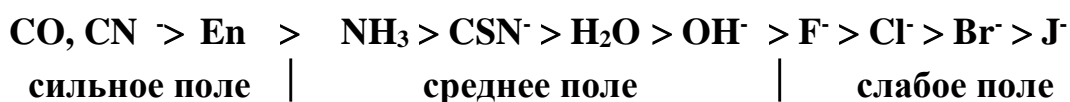
<p>а) Свободный ион</p> <p>$d_{xy} \quad d_{xz} \quad d_{yz} \quad d_z^2 \quad d_{x^2-y^2}$</p> <p>— — — — —</p>	<p>б) сферический ион</p> <p>$d_{xy} \quad d_{xz} \quad d_{yz} \quad d_z^2 \quad d_{x^2-y^2}$</p> <p>— — — — —</p>	<p>г) ион находящийся при воздействии октаэдрического окружения лигандов</p> <p>$d_z^2 \quad d_{x^2-y^2} \quad d_{xy}$</p> <p>— — — — —</p> <p style="text-align: center;">↑ Δ ↓</p> <p>$d_{xy} \quad d_{xz} \quad d_{yz} \quad d_e$</p>
--	--	---

В то же время, d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} орбитали центрального атома при воздействии октаэдрического окружения лигандов имеют энергетическое положение

несколько ниже, чем dz^2 и $d_{x^2-y^2}$ орбитали. По этой причине d- орбитали при воздействии электрического поля лигандов делятся на два (d_γ и d_ϵ). Эта разница (Δ) называется расщеплением электромагнитного поля. Энергия расщепления определяется на основе спектров поглощения комплексных соединений.

В зависимости от силы поля лигандов заселение орбиталей электронами идёт по-разному. В сильном поле сначала полностью заселяются d_{xy} , d_{xz} , d_{zy} – орбитали, а затем dz^2 и $d_{x^2-y^2}$ – орбитали. В слабом поле идёт последовательное заселение d-орбиталей в соответствии с правилом Хунда. Электронные конфигурации d-орбиталей с максимальным числом неспаренных электронов получили название высокоспиновых, а с минимальным числом неспаренных электронов – низкоспиновых. Высокоспиновые образуются в слабом поле, низкоспиновые – в сильном.

На основе спектрохимического расщепления электромагнитного поля лиганды располагаются в следующий спектрохимический ряд:



По силе создаваемого поля лиганды располагаются в следующий ряд, называемый *спектрохимическим*:



В этом ряду, лиганды располагающие от йода до воды образуют **слабое** кристаллическое поля, лиганды от воды до нитро группы образуют **среднее** кристаллическое поля (иногда их объединяют с лигандами слабого поля) и лиганды от нитро группы до карбонила образуют **сильное** кристаллическое поля. NH_3 – иногда рассматривают как лиганд сильного поля.

Практически все органические лиганды, образующие хелаты, являются лигандами сильного поля.

Все лиганды сильного поля вступают во взаимодействие с внутренними орбиталями комплексообразователя, «заставляют» спариваться неспаренные электроны и образуют низко спиновые, внутрIORбитальные комплексы.

Лиганды слабого поля (и частично среднего) не взаимодействует с внутренними орбиталями комплексообразователя, и образуют высокоспиновые, внешне орбитальные комплексы.

Образование парамагнитного комплекса $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и диамагнитного комплекса $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ может быть объяснено на основе спектрохимического ряда лигандов. Ион CN^- относится к лигандам имеющий сильное поле из-за чего имеет высокую энергию расщепления (таблица 6.1). Поэтому у $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$

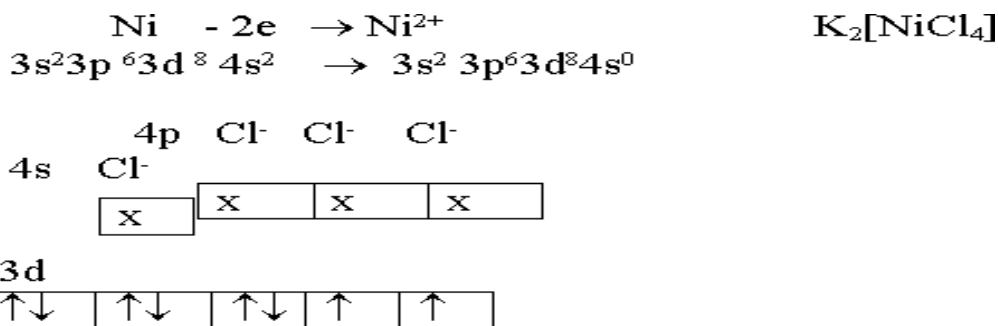
наблюдается другое расположение электронов по d-орбиталям. Электроны расположены против правила Хунда. Комплексный ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$ относится к парамагнитному комплексу. Анион F^- относится к лигандам имеющим слабое магнитное поле, из-за чего энергия расщепления низкая, поэтому электроны в d-орбиталях расположены согласно правилу Хунда. При этом в комплексе имеется 4 неспаренных электронов.

Таблица 6.2.2. Применение теории кристаллического поля для комплексных анионов $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$

а) сферический ион	б) ионы при воздействии октаэдрического поля	
$d_{xy} \quad d_{xz} \quad d_{yz} \quad d_z^2 \quad d_x^2 - y^2$ 	 <p>$d_{xy} \quad d_{xz} \quad d_{yz}$</p> <p>$[\text{CoF}_6]^{3-}$</p>	 <p>$d_{xy} \quad d_{xz} \quad d_{yz}$</p> <p>$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$</p>

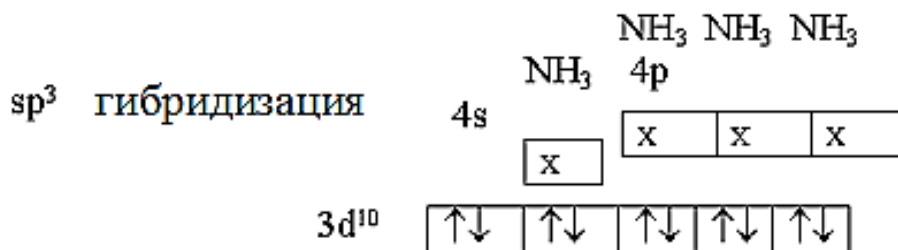
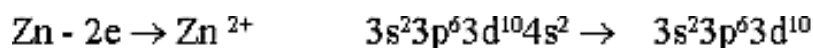
2. Метод валентных связей. Согласно этой теории, комплексообразующий ион и лиганды связаны за счет ковалентной связи образованной по донорно-акцепторному механизму. При этом комплексообразующий ион имеет свободных орбиталей, а лиганды имеют спаренных электронов и являются донорами электронов. Простейший пример, ион аммония (NH_4^+), где центральный атом азот имеет sp^3 гибридную орбиталь, ион H^+ имеет свободную орбиталь.

Структура иона $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ также имеет похожую структуру. Анионы хлора являются донорами электронов, а катион Ni^{2+} выполняет роль акцептора электронов:



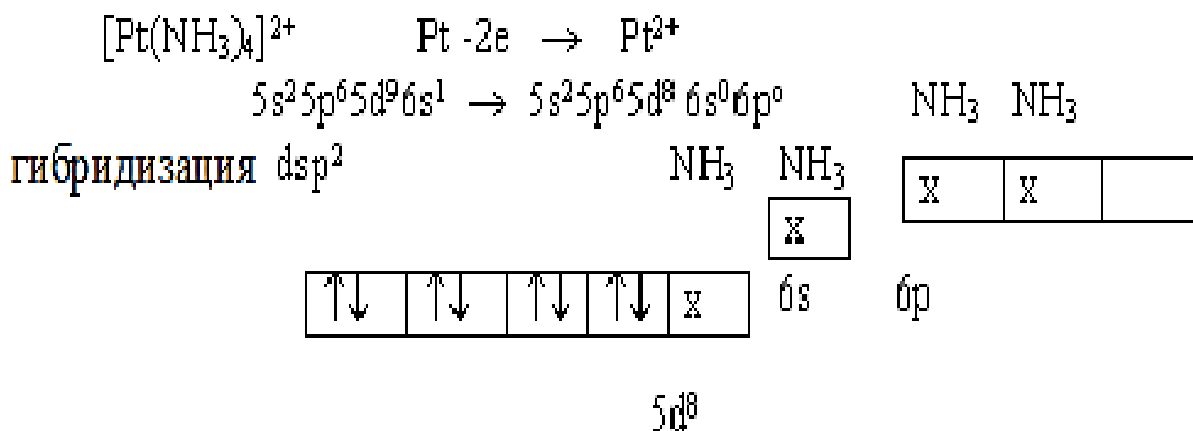
Пара электронов аниона Cl^- ставится в орбиталь гибридного аниона $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ и при этом возникает sp^3 гибридизация центрального иона, которая характеризуется тетраэдрическим расположением лигандов вокруг комплексообразователя.

sp^3 гибридизация центрального атома и тетраэдрическое строение характерно для комплекса $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$:

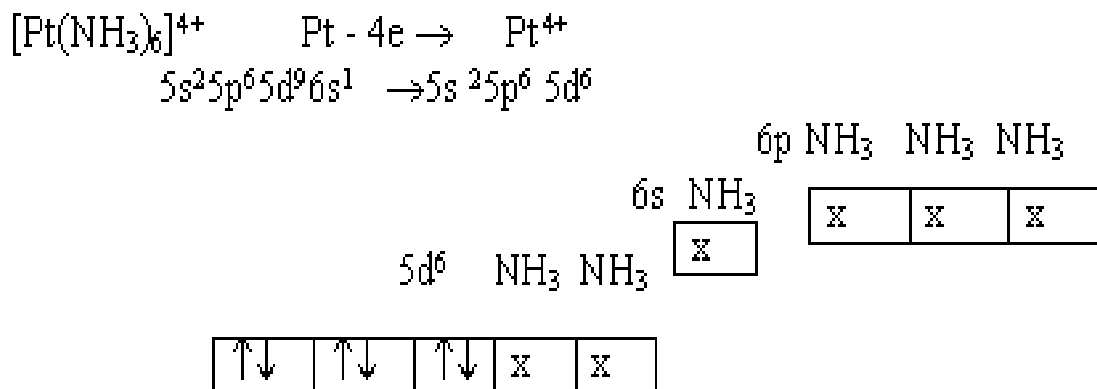


Для иона Zn^{2+} 3d орбитали заполнены, из-за чего вакантными являются 4s4p орбитали.

Если в атоме из 5 d- орбиталей 4 заполнены, одна свободная, а координационное число комплексобразователя равно 4, то у центрального атома при образовании связей участвует одна d, одна s и двух p- орбиталей и центральный атом гибридизирован в виде dsp^2 , где комплексный катион находится в виде плоского тетраэдра. А лиганды расположены в узлах плоского квадрата:



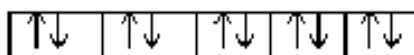
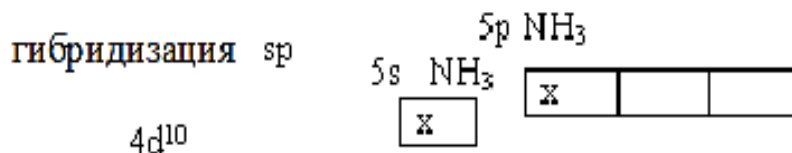
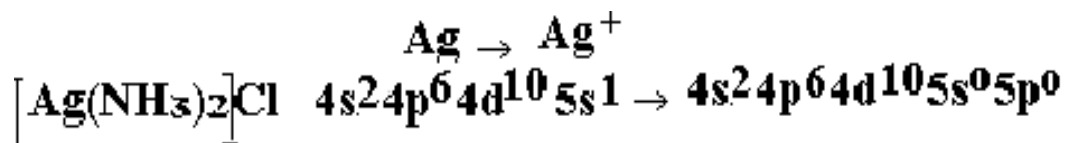
Комплексы с координационным числом 6 имеют конфигурацию октаэдра и центральный атом имеет d^2sp^3 гибридизацию:



Такие же структуры наблюдаются у анионов $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$:

Если координационное число у комплексов равно двум, то центральный атом имеет sp гибридизацию, в соответствующий анион в виде линейной структуры:

Таким образом, метод валентных связей легко объясняет структуру,



координационного числа, геометрию, магнитные свойства комплексов. Однако этот способ не сможет объяснить спектры поглощения комплексных соединений. Имеются такие лиганды, которые принимают электронов металлов к своим вакантным орбиталям. В то же время молекулы PF_3 или $SnCl_4$ могут принимать на свои вакантные орбитали молекулы CO и NO . Строение таких комплексов можно быть объяснить методом молекулярных орбиталей.

3. Метод молекулярных орбиталей (МО). Диаграмма энергетических состояний комплексов металлов по методу молекулярных орбиталей будет отличаться от простых двухатомных или многоатомных молекул. Если рассмотреть анионы $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и $[CoF_6]^{3-}$ по методу молекулярных орбиталей (Рис.6.2.2), то используют обычные атомные орбитали (АО) комплексов. В левой стороне показано $3d$ -, $4s$ - и $4p$ - атомные орбитали иона Co^{3+} . При образовании комплекса в правой стороне расположены 6 лигандов, что отличается от обычных МО молекул разно ядерных атомов. Прежде всего энергетический уровень лигандов отличается от комплексообразователя. Если $Co(III)$ и лиганды расположены в МО комплекса, то в связи металл- лиганд должно образоваться 6 связей. Согласно теории кристаллического поля по значению энергии расщепления (Δ) эти комплексы отличаются друг от друга. В случае катиона $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ лиганд (NH_3) имеет сильное магнитное поле и большую разницу энергии расщепления (Δ). В связи с этим электроны $3d$ - орбитали комплексообразователя сильно раздвигаются друг от друга. Это приводит к образованию низкоспинового комплекса.

Для аниона $[CoF_6]^{3-}$ электроны расположены согласно правиле Хунда. Этот комплекс высокоспиновый и обладает магнитными свойствами. Такое же явление мы наблюдали по методу кристаллического поля.

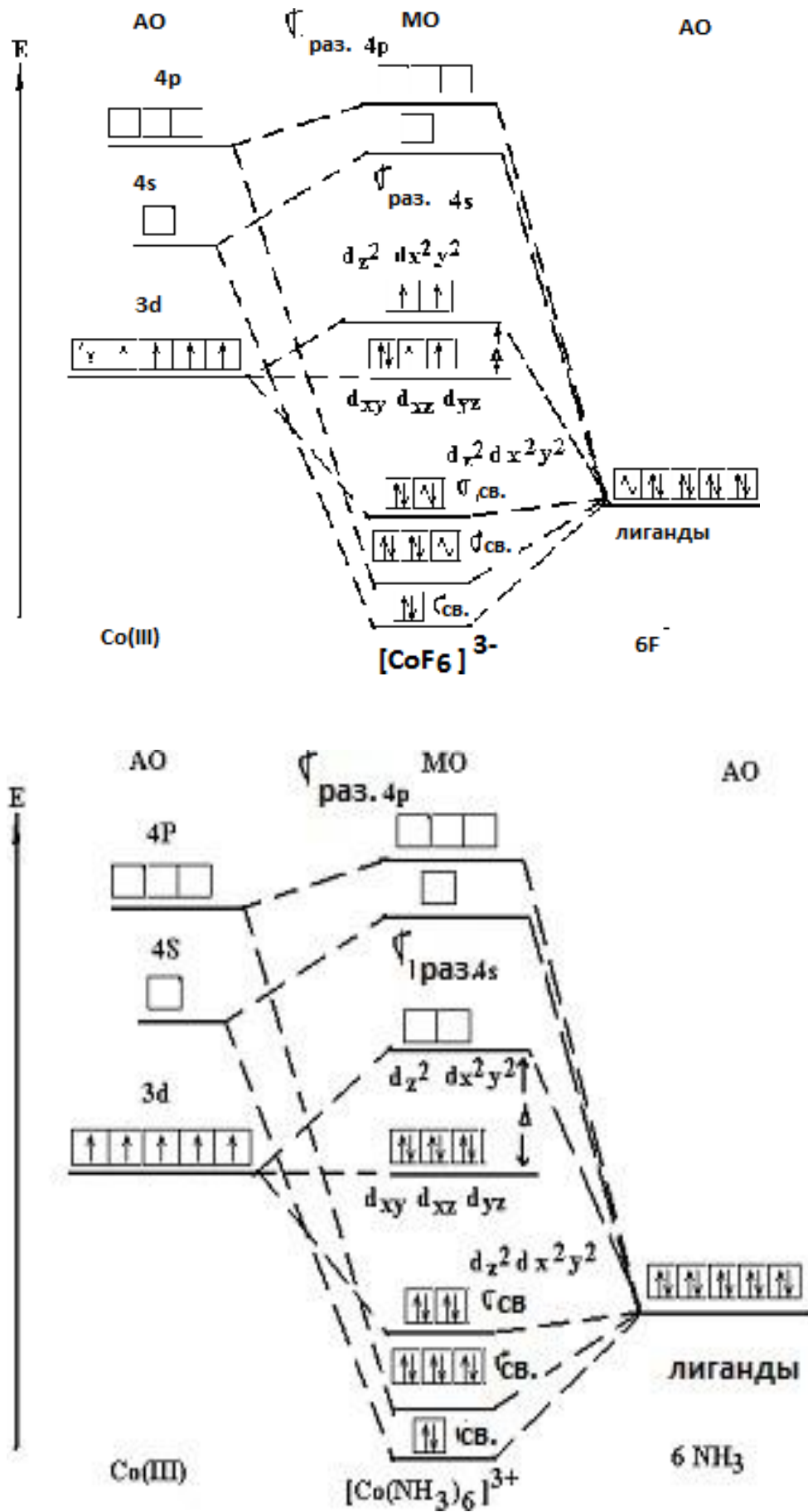


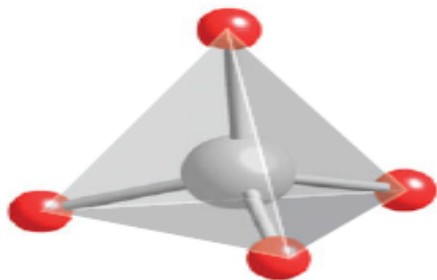
Рис.6.2.1. Построение энергетических диаграмм низкоспинового $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и высокоспинового комплекса $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

6.2.2. Пространственная изомерия и геометрия комплексных соединений¹

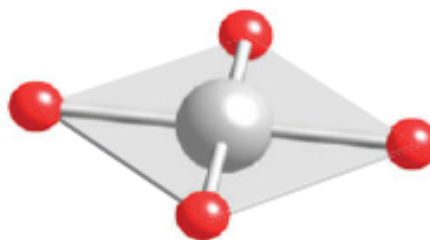
Одинаковые лиганды располагаются вокруг комплексообразователя симметрично. Если координационное число равно 2 обычно такие комплексы имеют линейную структуру:



Для комплексов с координационным числом 4 характерны тетраэдрические и плоско-квадратные комплексы (рис.6.2.2):



**Тетраэдрическая
структура**



**Плоско квадратная
структура**

Рис. 6.2.2. Структура комплексов координационным числом 4.

Плоско квадратную структуру имеют цис-транс изомеры (рис.6.2.3) дихлордиамминплатины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$:

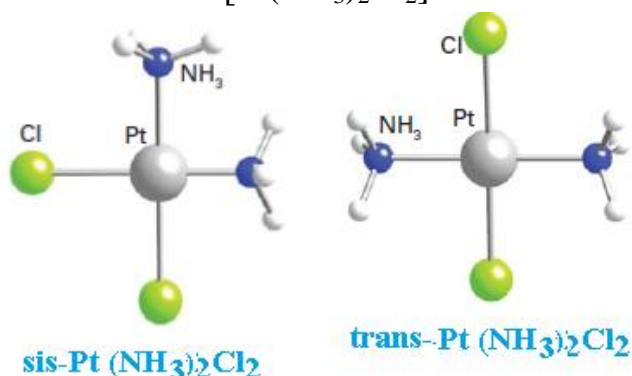


Рис.6.2.3. Плоско-квадратные структуры цис-транс комплексов платины.

Изомеры отличаются по цвету, растворимости, дипольному моменту и реакционной способности друг от друга.

Если координационное число центрального атома равно 5 комплексы имеют структуру плоского квадрата или тригональной бипирамиды. Например, для комплекса $\text{K}_3[\text{Ni}(\text{CN})_5]$ (рис.6.2.4.) известно два комплекса:

¹Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 211-212.

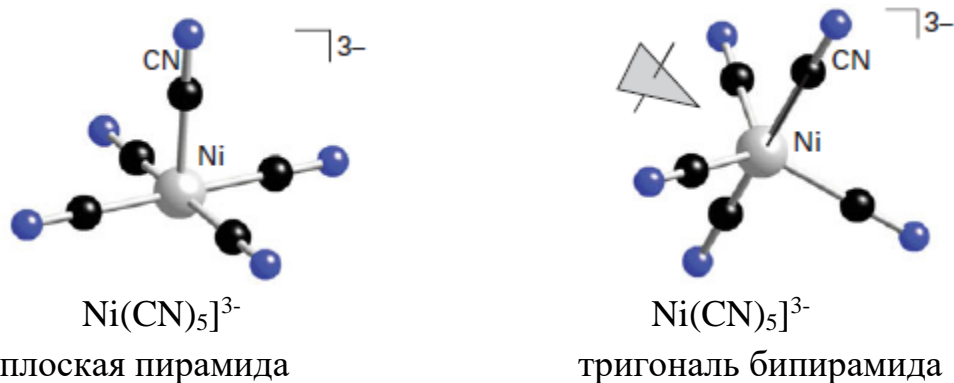


Рис.6.2.4. Структура комплексов с координационным числом 5.

В комплексах с координационным числом 6 число изомеров еще больше. В зависимости от числа и природы лигандов изомеры возрастают. Например, в случае наличия четырех одинаковых лигандов из шести типа- $[\text{MA}_4\text{B}_2]$ существует двух цис- и транс- изомеров(рис.6.2.5):

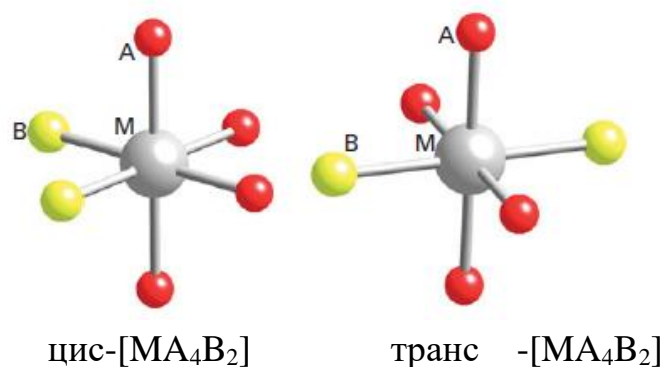
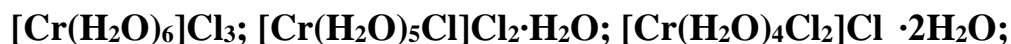


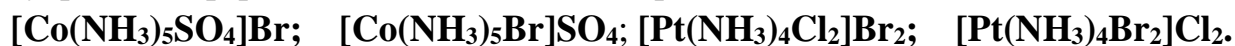
Рис.6.2.5. Цис- транс структура комплексов с координационным числом 6.

Кроме геометрических изомеров имеются изомеры за счет изменения лигандов из внутренней сферы к внешнему:

- гидратная изомерия возникает за счет изменения воды в составе внутренней или внешней сферы:



- ионизационная изомерия возникает в результате обмена ионов из внутренней сферы во внешнюю или наоборот:



- координационная изомерия возникает в результате изменения координации лигандов, т.е. переход одного лиганда к другому комплексообразователю: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{Cr}(\text{CN})_6]$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] [\text{Co}(\text{CN})_6]$.

- изомеры образующие по составу димеры, тримеры, полимеры:
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$.

- **амбидантные лиганды**². Амбидантные лиганды имеют в своем составе нескольких донорных атомов, из-за чего происходит разного типа координации комплексообразующим ионом. Примером данного типа лиганда можно взять тиоцианат иона (NSC^-). При участии данного лиганда координация может наблюдаться как с участием атома серы или азота. Как возникает координация в случае амбидантного лиганда M-NO_2^- (нитро) и M-O-NO^- (нитрито) приведен на рис. 6.2.6.

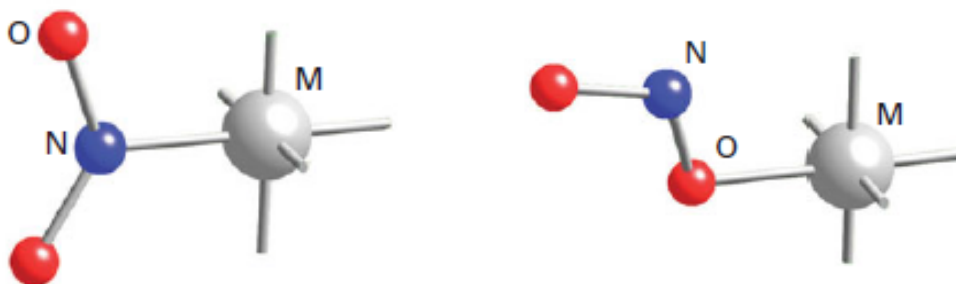


Рис.6.2.6. Образование связи между металлом и амбидантным лигандом на примере M-NO_2^- (нитрит) и M-O-NO^- (нитрито).

Поскольку формулы одно и тоже такие комплексы являются изомерами. Например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ может образовать связь через атомов Co-O- через иона нитрито тогда образуется комплекс красного цвета. Если наблюдается образование связи Co-N- наблюдается образование комплекса желтого цвета.

- **изомерия и хиральность**³. По сравнению квадратных комплексов у комплексов с октаэдрическим строением при просмотре в трех размерных координатных системах встречаются разнообразные изомеры. В октаэдрических комплексах наряду с геометрическими изомерами наблюдаются образование оптических изомеров.

Хиральные изомеры не одинаковы с зеркальными изомерами. Возникновение хиральных пар изомеров объясняется образованием комплексов по правиле просмотра левой или правой руки. Хиральные изомеры достаточно устойчивы и имеются случае их выделения в чистом виде. Поэтому такие изомеры называются оптическими изомерами. Вместе две оптические изомеры называют энантиомерами. Причиной названия оптического изомера является их оптическая активность. Энантиомеры вращают поляризационную плоскость либо в лево, либо в право. Это можно посмотреть на примере комплексов типа $[\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2]$. Энантиомеры такого типа приведены на рис. 6.2.7.

² Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 202.

³ Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-350-351 с.

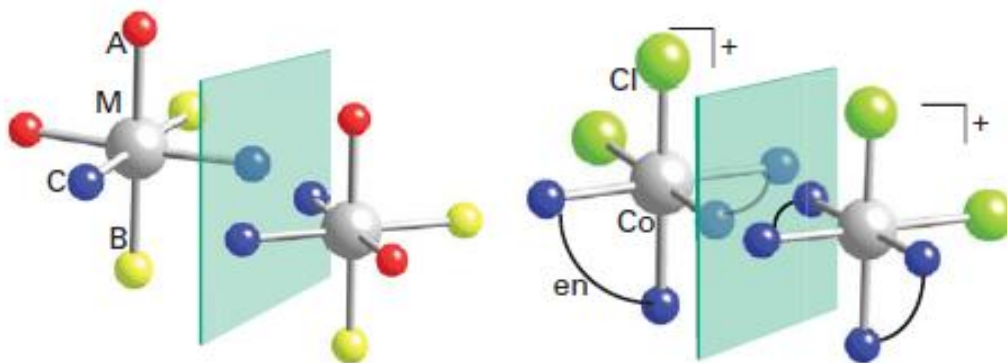


Рис.6.2.7. Вид комплексных энантиомеров типа $[MA_2B_2C_2]$.
Рис. 6.2.8. Для иона $[Co(en)_2Cl_2]^+$ образование энантиомеров.

Образование энантиомеров в комплексах, где из шести лигандов три разные показано на рис. 6.2.7. Такие комплексы характерны для этилендиаминовых комплексов Co^{3+} . Как видно из рис.6.2.8. для данного комплекса не характерно образование зеркального изомера. Комплекс оптически активен, устойчив достаточное время и относится к хиральному комплексу. Для аниона $[Co(en)_2Cl_2]^+$ характерно образование энантиомеров.

ПЕД. ТЕХНОЛОГИИ ПО ТЕМЕ:

МЕТОД «Выбирай соперника»

Студентов делят на маленькие группы. У преподавателя на руках вопросник с 12–14 вопросами. Вопросы пронумерованы. Студент из 1-й группы выбирает себе соперника из 2-й группы и номер вопроса. Преподаватель читает вопрос. Студент из 2-й группы должен отвечать на вопрос, но если он не сможет отвечать, то студент с 1-й группы, выбравший соперника сам должен отвечать. На дополнение имеют право только студенты выбравшего номер вопроса. А потом студент из 2-й группы выбирает соперника и номер вопроса, и т.д.

Вопросы:

1. Дентантность лигандов. Циклические комплексы.
Внутрикомплексные соединения.
2. Пространственное строение и изомерия КС.
3. Объяснение строения КС методом валентных связей.
4. Тип гибридизации и магнитные свойства.
5. Теория кристаллического поля и её основные положения.

Лабораторная работа №15. Природа химической связи в комплексных соединениях. Реакции комплексных соединений

Опыты

Необходимые приборы и реактивы: штатив (с пробирками). Горелка.
Растворы: 0,5 н. сульфат никеля; 0,5 н. едкий натр; 0,5 н. гидроксид аммония; 0,05 н. и 1 н. нитрат серебра; 0,5 н. сульфат меди; 0,5 н. сульфат натрия; 0,5 н. нитрат висмута (III); 0,5 н. иодид калия; 0,5 н. хлорид железа (III); 0,1 н. раствор красной кровяной соли; 0,5 н. сульфат железа (II); железо-аммонийные квасцы; 0,5 н. хлорид бария; 0,1 н. иодид натрия; 0,1 н. сульфид натрия; 0,1 н. раствор желтой кровяной соли; 2 н. соляная кислота; конц. хлорид кобальта, 25 % раствор аммиака.

1- опыт. Характерные реакции на трехвалентное железо и ее комплексов

1) Возьмите две пробирки, в первую налейте 5-6 капель раствора FeCl_3 , на вторую столько же раствора красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и в каждую пробирку налейте 1-2 капли раствора KSCN . Обратите внимание на изменение окраски растворов. В каких пробирках идут реакции и как изменяется цвета в пробирках? В каком случае наблюдается реакции специфичная для иона железа (III)? Напишите уравнения реакции в молекулярной и ионной формах.

2) В отдельных пробирках возьмите 5-6 капель раствора FeCl_3 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В каждую пробирку налить в равном количестве раствора FeSO_4 по каплям. В пробирке, где было налито FeCl_3 , не наблюдается изменение окраски раствора, а в пробирке с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ наблюдается образование осадка турнбулевой синий $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Напишите уравнения реакции в молекулярной и ионной формах. Образование турнбулевой синий характерна комплексному иону $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

2- опыт. Реакции обмена в комплексных соединениях

Налейте в пробирку 5-6 капель сульфата меди (II), к этому раствору добавьте столько же желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Обращайте внимание на окраску полученного осадка $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и напишите уравнения реакции в молекулярной и ионной формах.

Вопросы и задание

1. Определите тип гибридизации, геометрическую форму, а также парамагнитные и диамагнитные свойства данного комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$?
2. Определите количество кристаллизационной воды в кристаллогидрате сульфата алюминия, если доля атомов серы в 8 раз меньше, чем атомов кислорода.
3. Определите тип гибридизации, геометрическую форму, а также парамагнитные и диамагнитные свойства данного комплексного иона $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$?

4. Определите неизвестный металл в кристаллогидрат формула который $\text{MeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, если массовая доля двухвалентного металла в кристаллогидрате в три раза превышает массовая доля водорода и в 0,1875 три раза превышает массовая доля кислорода?
5. Определите тип гибридизации, геометрическую форму, а также парамагнитные и диамагнитные свойства данного комплексного иона $[\text{Au}(\text{Cl})_4]^-$.
6. **а)** Когда в раствор соли, содержащий $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, добавляли достаточное количество раствора AgNO_3 , часть хлора осаждалась в виде AgCl . **б)** Когда достаточное количество AgNO_3 было добавлено в солевой раствор $\text{CoCl} \cdot 4\text{NH}_3$, тут тоже часть хлора осаждалась в виде AgCl . Найти массовую долю (%) азота в полученных **а)** и **б)** комплексных соединениях.
7. Определите тип гибридизации, геометрическую форму, а также парамагнитные и диамагнитные свойства данного комплексного иона $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$?
8. Найти значение **n** в кристаллогидрате, если 52 г $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ кристаллогидрат содержит 27 моль электронов.
9. Определите тип гибридизации, геометрическую форму, а также парамагнитные и диамагнитные свойства данного комплексного иона $[\text{Fe}(\text{F})_6]^{4-}$.
10. Определите массовую долю железа и количество кристаллизационной воды
- (y) в кристаллогидрате формула который $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, если массовая доля водорода в кристаллогидрате 2,5%, а массовая доля кислорода 60%.
11. Определите тип гибридизации, геометрическую форму, а также парамагнитные и диамагнитные свойства данного комплексного иона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$?
12. Сколько граммов смеси кристаллогидратов следует добавлять, содержащие равные массы тетрагидрат и гептагидрат сульфата магния, для получения 0,2 кг насыщенного раствора при 20°C? (MgSO_4 образует 30% раствор при 20°C)
13. Определите количество кристаллизационной воды в кристаллогидрате сульфата алюминия, если доля атомов серы в 8 раз меньше, чем атомов кислорода.
14. Определите тип гибридизации, геометрическую форму, а также парамагнитные и диамагнитные свойства данного комплексного иона $[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$?
15. Определите тип гибридизации, геометрическую форму, а также парамагнитные и диамагнитные свойства данного комплексного иона $[\text{Au}(\text{Cl})_4]^-$

6.3.1. Строение комплексов²⁸

Комплексы металлов с координационным числом 2 характерно для металлов: Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II). Большинство комплексов таких металлов устойчивы.

Низкие координационные числа. Координационные числа 2 характерна для элементов 11 и 12 группы. К таким элементам следует отнести Cu(I), Ag(I), Au(I) и Hg(II). Одним из примеров является комплекс $K[AgCl_2]$, с образованием которого связано растворение твердого хлорида серебра в водном растворе, содержащем избыток ионов Cl^- . Ядовитый комплекс $[Hg(CH_3)_2]$ относится к комплексу с низким координационным числом и образуется в природе. Комплексы с координационным числом 2 имеет линейное строение. К комплексам координационным числом 2 следует отнести $K[CuCl_2]$, $Na[Ag(CN)_2]$, $K[Au(CN)_2]$, $Na[Ag(S_2O_3)]$, $[Au(P(CH_3)_3)_2]Cl$, $[Hg(CH_3)_2]Cl$.

Координационное число четыре. Пример к соединениям с координационным числом четыре многочисленны. Координационные числа четыре характерны для соединений цинка, меди (II), магния и др. В качестве лигандов выступают крупные по размеру лиганды (Cl^- , Br^- , I^- , OH^-). Пример к таким комплексам: $K_2[NiBr_4]$, $Na_2[Zn(OH)_4]$, $K_2[Cu(CN)_4]$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ структура комплексов с координационным числом четыре могут находится в виде комплекса тетраэдрической или квадратной структуры. Комплексы такого типа имеют геометрических изомеров:

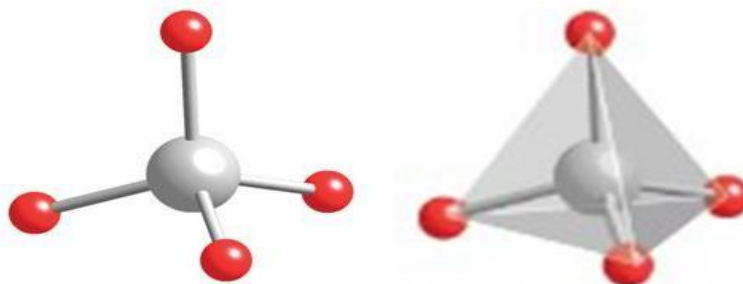


Рис.6.3.1. Вид геометрической формы комплексов с координационным числом 4.

Еще А. Вернер синтезировал и указал о наличии комплексов платины с квадратным строением ($[Pt(NH_3)_2Cl_2]$). У комплексов квадратным строением наблюдаются цис и транс изомеры.

Большинство комплексы с координационным числом 4 относятся к тетраэдрическим. Тетраэдрическое строение имеют NH_4Cl , $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, $K_4[Be(OH)_4]$, $K[BF_4]$, $K_2[SnCl_4]$. Особенно, следует отметить, что соединения Au^{3+} имеет координационное число равным 4.

²⁸ 2. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-333 с.

Координационное число пять. Комплекс с координационным числом немного численны. К таким комплексам следует отнести $K_3[CdCl_5]$, $K_3[Ni(CN)_5]$, координационное число 5 характерны также соединениям на основе органических лигандов: $[P(C_6H_5)_5]$, $[Nb(C_5H_{10})_5]$, $[Sb(C_6H_5)_5]$. Среди этих комплексов $K_3[CdCl_5]$ имеет структуру тригональной бипирамиды. Соединения с органическим лигандами квадратной пирамиды.

Координационное число шесть. Соединения с координационным числом 6 наиболее распространены. Особенно такие комплексы характерны для d-элементов. Комплексы Sc, Cr, Fe, Ni, Vo, Rh обычно образуют октаэдрические комплексы. Образование комплексов координационным числом 6 характерны для элементов с электронной конфигурацией от d^0 до Координационное число шесть является наиболее распространенным для центрального атома с электронной конфигурацией от d^0 до d^9 , а также если металл проявляет степень окисления равному 3. Пример к таким комплексам: $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, $[Mo(CO)_6]$, $K_3[RhCl_6]$, $Sc(H_2O)_6]Cl_3$ и др. Установлено, что для f-элементов характерны координационные числа более шести.



Рис. 6.3.2. Структура октаэдрических комплексов.

В качестве молекулярного тригонально-призматического комплекса можно относить гексаметилвольфрам – $[W(CH_3)_6]$. Комплекс $[Mo(S-CH=CH-S)_3]$ также является тригонально-призматическим, причем каждая группа $-S-CH=CH-S-$, действующая как бидентатный лиганд с двумя атомами серы, связывающими атом металла. Здесь координационная геометрия шести атомов серы вокруг молибдена аналогична таковой в расширенной структуре дисульфид молибдена (MoS_2). $[Zn(NH_3)_6]Cl_2$ комплекс находится в тригональной призмы.

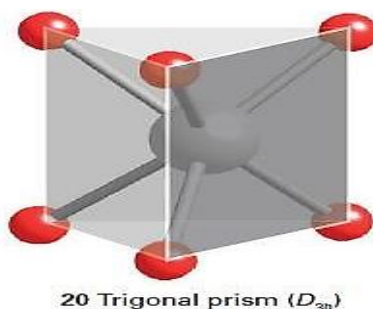


Рис.6.3.3. Октаэдрические комплексы тригонально-геометрической формы.

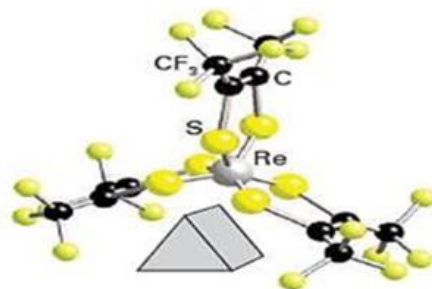


Рис.6.3.4. Комплекс рения $[\text{Re}(\text{S}(\text{CF}_3\text{-C}\equiv\text{CCF}_3)\text{-S})_3]$
в форме тригональной призмы.

Комплекс в виде тригональной пирамиды можно взять пример комплекса рения с координационным числом 6 $[\text{Re}(\text{S}(\text{SF}_3)\text{-C}\equiv\text{C}(\text{CF}_3)\text{S})_3]$. На рис. 3.1.4. приводится комплекс рения в форме тригональной призмы.

Более высокие координационные числа. Координационное число семь встречается у нескольких комплексов 3d- металлов и у многих комплексов 4d- и 5d-металлов, где более крупный центральный атом может присоединить более шести лигандов. Пример к таким комплексам: $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$, $\text{K}_3[\text{ZrF}_7]$, $\text{K}_2[\text{ReOCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]$. В соединениях f-элементов встречаются комплексы с координационным числом 9, например $\text{K}_3[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]$. Также такой комплекс характерно для рения в виде $\text{K}_2[\text{ReH}_9]$ (рис.6.3.5). Для соединений тория известны комплексы с координационным числом 10 и 12. Например, $[\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$.

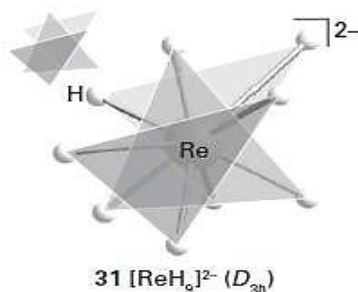


Рис.6.3.5. Координационные соединения рения в виде гидридов с координационным числом равным 9.

6.3.2. Полиядерные комплексы металлов

В неорганической химии большинство исследования ведутся по синтезу и исследование свойств полиядерных комплексов. Полиядерные комплексы характеризуются тем, что в составе комплекса присутствует связь металл-металл для них характерны мостиковые связи. Иногда таких комплексов называют кластерами. Если в составе комплексов связь металл-металл отсутствует, то такие комплексы относят к каркасным комплексам. Самый простой пример к соединениям кластерного типа Hg_2Cl_2 (рис.6.3.6). Биядерным комплексам следует отнести комплексы марганца с оксидом углерода (II): $[(\text{CO})_5\text{MnMn}(\text{CO})_5]$ (рис.6.3.7).

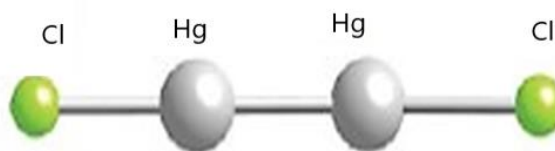


Рис.6.3.6. Биядерный комплекс Hg_2Cl_2 .



Рис.6.3.7. Полиядерный комплекс кластерного типа на основе $[(\text{CO})_5\text{MnMn}(\text{CO})_5]$.

В комплексе ацетилацетоната меди образуется каркасный комплекс типа: $[(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{CuCu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})]$. В этом случае связь металл-металл отсутствует (рис 6.3.8.). Особый интерес вызывают комплексы в виде структуры куба, в случае комплекса типа (Рис.6.3.9.) $\text{K}_2[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR}_4)_2]$.

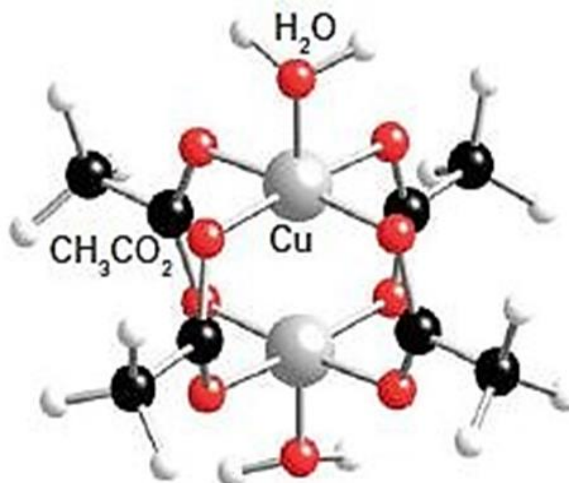


Рис.6.3.8. Комплекс каркасного типа на основе ацетилацетоната меди.

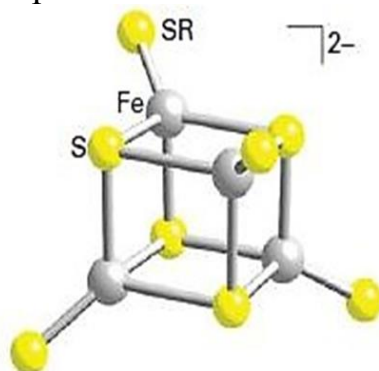


Рис.6.3.9. Комплекс кубической структуры

6.3.3. Хелатные лиганды

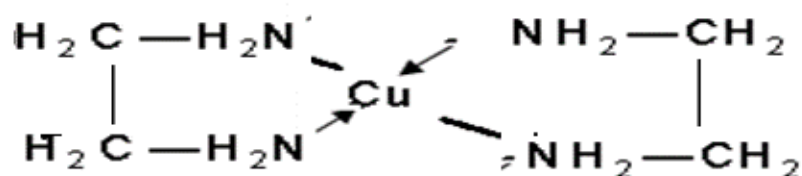
Полидентатные лиганды могут образовывать **хелат** (от греческого слова «клешня»), т. е. комплекс, в котором лиганд образует цикл, включающий атом металла. Примером служит бидентатный лиганд этилендиамин, который образует пятичленный цикл, присоединяя оба атома N к одному атому металла. Гексадентатный лиганд этилендиаминтетрауксусная кислота в виде своего аниона (edta) может занимать шесть позиций в координационной сфере центрального атома и образовывать сложный комплекс с пятью пятичленными циклами. Этот лиганд используется для связывания ионов металла, например Ca^{2+} , в жесткой воде.

На сегодняшний день химия координационных соединений шагнуло далеко вперед. Для многих лигандов таблица 6.3.1 получены разнообразные комплексы на основе металлов. Такие комплексы имеют большое практическое применение. В табл. 6.3.1 приведены некоторые наиболее часто встречающиеся хелатообразующие лиганды.

Таблица 6.3.1. Хелатные лиганды в комплексных соединениях

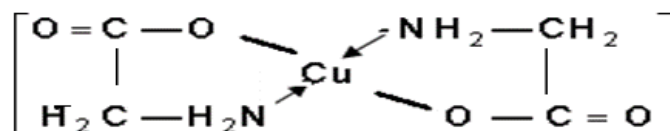
Название лигандов	Формулы лигандов	Атом донор	Число доноров
Фторо-	F-	F	1
Этилендиамино-	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	N	2
Этилендиамин-тетраацетато	$(\text{OOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2$	N, O	2N, 4O
Циано-	CN-	N	1
Глицинато-	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	N, O	2
Пиридино-	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	N	1
12-краун-4		O	4
4,7,13,16,21-пентаокси 1,10-диазо-бицикло [8,8,5] трикозан		N, O	2,5
Гексаметилендиамин	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	N	2
Карбонат	CO_3^{2-}	O	2

Хелатные (циклические) комплексы содержат в своем составе лиганды, которые могут образовать двух и более связей. Например, в комплексе сульфат диэтилендиаминомеди(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]\text{SO}_4$ каждый лиганд связан с комплексообразователем двумя связями. Ниже приводится схема этого комплекса:



В этом комплексе стрелками показаны образовавшиеся донорно-акцепторные связи. Комплексы, образованные меди с этиленгликолем, глицерином аминокислотой относятся к таким комплексам.

Например, строение глицината меди $[Cu(H_2NCH_2COO)_2]$:

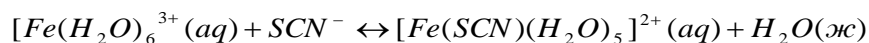


Метод валентных связей хорошо объясняет пространственное строение комплексных соединений. Согласно метода валентных связей между центральным атомом и лигандом образуется донорно-акцепторная связь. При этом комплексообразующий ион представляет свободный орбитал, а лиганды представляют неподеленных пар электронов.

В хелатах, образованных насыщенными органическими лигандами, как этилендиамин, пятичленный цикл может принять конформацию, в которой сохраняются тетраэдрические углы в молекуле лиганда и, кроме того, достигаются характерные для октаэдрических комплексов величины углов $L-M-L$, равные 90° . Шестичленные циклы могут быть устойчивы со стерической точки зрения или благодаря делокализации электронов при участии их π -орбиталей. Например, бидентатные β -дикетоны координируются к центральному атому в виде анионов своих енольных форм, образуя шестичленные циклы (29). Важным примером служит анион ацетилацетонат $CH_3COCHCOCH_3$ ((30), (асас)). Поскольку биохимически важные аминокислоты могут образовывать пяти- или шестичленные циклы, то они также легко образуют хелаты.

6.3.4. Константы образования и прочность комплексов

При взаимодействии Fe (III) с KSCN образуется комплекс типа $[Fe(SCN)(OH_2)_5]^{2+}$, красного цвета, который обычно используется для обнаружения ионов железа (III):



$$K = \frac{\{[Fe(SCN)] \cdot [(H_2O)_5]^{2+}\}}{\{[Fe(H_2O)_6]^{3+}\} \cdot [SCN^-]}$$

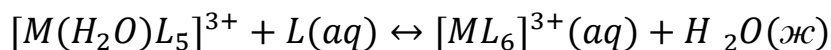
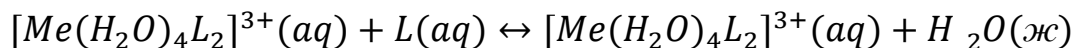
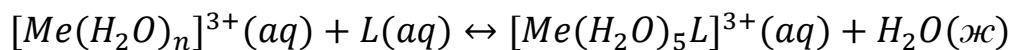
К-константа равновесия реакции образования комплекса. Концентрация H_2O является постоянной не учитывается в уравнении расчета К. Для формулы ML_n приводятся константы замещения воды на различные лиганды (таблица 6.3.2). Для полного замещения воды на молекулы NH_3 при переходе реакции $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$ на комплекс $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, что отчетливо видно из таблицы 10.2.



Таблица 6.3. 2. Константы замещения различных комплексов в реакциях аквакомплексов

Ион	Лиганд	К	logK	Ион	Лиганд	К	logK
Mg^{2+}	NH_3	1,7	0,23	Pd^{2+}	Cl^-	$1,25 \times 10^5$	5,1
Ca^{2+}	NH_3	0,64	-0,2	Na^+	SCN^-	$1,2 \times 10^4$	4,08
Ni^{2+}	NH_3	525	2,72	Cr^{3+}	SCN^-	$1,2 \times 10^3$	3,08
Cu^+	NH_3	$8,5 \times 10^5$	5,93	Fe^{2+}	SCN^-	234	2,37
Cu^{2+}	NH_3	$2,0 \times 10^4$	4,31	Co^{2+}	SCN^-	115	1,06
Hg^{2+}	NH_3	$6,3 \times 10^4$	8,8	Fe^{2+}	пиридин	5,13	0,71
Rb^+	Cl^-	0,17	-0,77	Zn^{2+}	пиридин	8,91	0,95
Mg^{2+}	Cl^-	4,17	0,62	Cu^{2+}	пиридин	331	2,52
Cr^{3+}	Cl^-	7,24	0,86	Ag^+	пиридин	93	1,97
Co^{2+}	Cl^-	4,90	0,69				

Значения К показывает, как может идти реакция замещения лигандов. Чем выше значения К, то реакция замещения идет быстрее. Особенно это наглядно видно по значениям log K. Замещение лиганда приводится в реакции:



Скорость реакции замещение лигандов в аква комплексе на аммиак приводится в таблице 6.3.3.

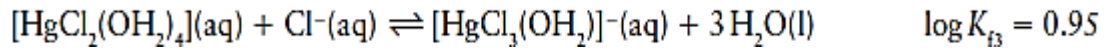
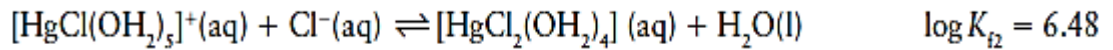
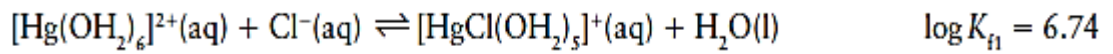
Таблица 6.3.3. Значения константы замещения $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ на комплекс $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

n	К	log K	К ₂ К ₁	
			экспериментальная	фактическая
1	525	2,72		
2	148	2,17	0,28	0,42
3	45,7	1,66	0,31	0,53
4	13,2	1,12	0,29	0,56
5	4,7	0,63	0,35	0,53
6	1,1	0,04	0,23	0,42

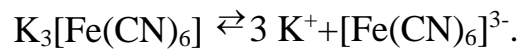
³⁰ Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P.211.

В случае образования аммиака никеля $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ из аква комплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ наблюдается тенденция уменьшения значения K замещения.

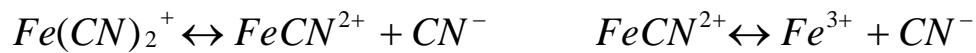
В случае гексааква комплекса ртути, замещение на ионы хлора также отмечено закономерное уменьшение K замещения:



Диссоциация комплексов в растворе. Комплексные соединения в растворе полностью подвергается диссоциации на внешнюю и внутреннюю сферу. С этой стороны они похожи на сильные электролиты:



Однако внутренняя сфера комплекса диссоциируется подобно слабым электролитам:



Процесс диссоциации комплексов явление обратимая. На основе диссоциации внутренней сферы определяют константы неустойчивости комплекса ($K_{\text{неуст}}$). Это соотношение произведения концентрации диссоциированных ионов внутренней сферы к общей концентрации аниона внутренней сферы:

$$K_{\text{неуст}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}\}}$$

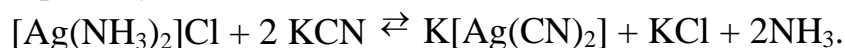
Малые значения константы неустойчивости свидетельствует об устойчивости данного комплекса и комплекс является устойчивым. Для некоторых комплексов $K_{\text{неуст}}$ дается в таблице 6.3.4.

Например, для комплексов серебра самым устойчивым комплексом считается цианидные $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, и самым неустойчивым нитритные комплексы $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$.

Таблица 6.3.4. Константы неустойчивости некоторых комплексов для водных растворов при 25 °С.

Комплексные ионы	К	Комплексные ионы	К
[Ag(CN) ₂] ⁻	1,1*10 ⁻²¹	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	6,17*10 ⁻³⁶
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	6,8*10 ⁻⁸	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	1,0 *10 ⁻²⁴
[Ag(NO ₃) ₂] ⁻	1,48*10 ⁻⁸	[Fe(CN) ₆] ³⁻	1,0 *10 ⁻³¹
[Ag(SNC) ₂] ⁻	5,37*10 ⁻⁹	[Fe(SCN) ₆] ³⁻	5,99*10 ⁻⁴
[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	3,47*10 ⁻¹⁴	[HgBr ₄] ²⁻	1,0 *10 ⁻²²
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	9,33*10 ⁻¹³	[HgI ₄] ²⁻	1,5 *10 ⁻³⁰
[Co(NH ₃) ₄] ²⁺	4,07 *10 ⁻⁵	[Ni(NH ₃) ₄] ²⁺	3,4 *10 ⁻⁸
[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	8,51 *10 ⁻⁶	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	2,0 *10 ⁻⁹
[Co(SCN) ₄] ²⁺	6,31*10 ⁻²	Zn(SCN) ₄] ²⁻	2,0 *10 ⁻⁴

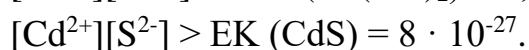
На основе реакции обмена из одного комплексного соединения можно получить другую, если получаемое комплексное соединение будет более устойчивым чем, предыдущий:



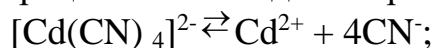
Для того, чтобы сдвигать равновесие следует знать равновесных концентраций ионов в растворе.

Пример. Если к растворам солей кадмия добавлять щелочь, то образуется гидроксид кадмия Cd(OH)₂, если добавить сероводород, то образуется осадок CdS. К раствору 0,1 моль/л раствора KCN и 0,05 М K₂[Cd(CN)₄] добавлять щелочь, то осадок не образуется, если добавлять сероводород осадок образуется. В чем причина этих изменений? Значения константы неустойчивости комплекса [Cd(CN)₄]²⁻ равно 7,8 · 10⁻¹⁸.

Ответ: Причина образования осадка Cd(OH)₂ и CdS:



Рассчитываем концентрацию ионов кадмия в растворе комплекса:



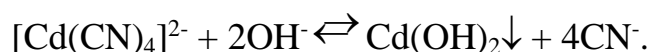
$$K_{\text{нег}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^4}{[[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}]} = 7,8 \cdot 10^{-18};$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{K_{\text{beq}} \cdot [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}}{[\text{CN}^-]^4} = \frac{7,8 \cdot 10^{-18} \cdot 0,05}{(0,1)^4} = 3,9 \cdot 10^{-15} \text{ mol/l.}$$

Рассчитаем концентрацию гидроксильных ионов для образования гидроксида кадмия:

$$[\text{OH}^-] > \sqrt{\frac{EK(\text{Cd}(\text{OH})_2)}{[\text{Cd}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{4,5 \cdot 10^{-15}}{3,9 \cdot 10^{-15}}} = 1 \text{ mol/l}$$

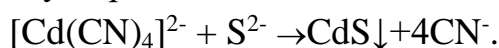
Итак, если концентрация OH^- ионов в растворе меньше 1 моль/л, то осадок не образуется. Ниже, в следующей реакции равновесие сдвинуто в сторону образования комплекса:



Рассчитываем концентрацию сульфидных ионовнеобходимых для выпадения осадка сульфида кадмия:

$$[\text{S}^{2-}] > \frac{EK(\text{CdS})}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{8,0 \cdot 10^{-27}}{3,9 \cdot 10^{-15}} \approx 2 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l.}$$

Величина $2 \cdot 10^{-12}$ очень мала, поэтому незначительное количество сульфидных ионов вызывает выпадение осадка в растворе. В этой реакции равновесие сдвинуто в сторону образования осадка:



В настоящее время современные приборы позволяют более точно определить как строение, так и геометрию комплексов строение комплексов. Если экспериментатору удастся получить монокристаллы, то доказать структуру комплекса облегчается. При этом на основе данных рентгенографии можно найти межатомные расстояния, валентные углы, а также точную геометрию исследованного соединения. Если эксперименты по получению монокристаллов не удалось, тогда на помощь исследователю придет порошковая рентгенография. Для выяснения структуры комплекса можно применять ИК- спектроскопию, методов ЯМР, а также масс-спектрометрии. Есть удачные случаи использования методов ЭПР спектроскопии путем определения долгоживущих радикалов комплексных соединений $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Pt}(\text{II})$.

6.3.5. Значение комплексных соединений в фармации.

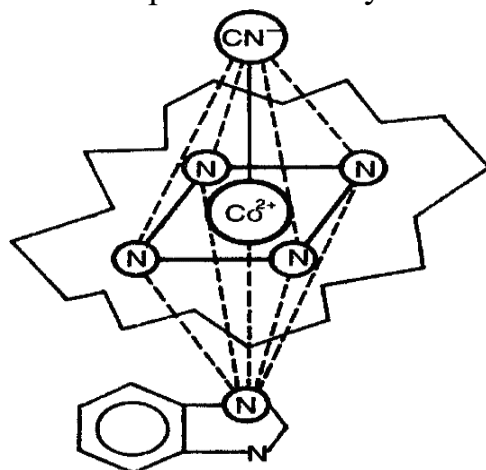
Известно, что в человеческом организме находится около 3 % металлов. Эти металлы обеспечивают жизнедеятельность человеческого организма. Щелочные и щелочноземельные металлы – калий, натрий, кальций, магний обычно в организме встречаются в виде акваионов. Это кровь, лимфа, жидкости в клетках,

что обеспечивают движение нервных импульсов.

В организме человека встречается около 100 мг цианкобаламина (масло растворимое витамин В₁₂). Это гемоподобные макроциклические комплексные соединения (рис.6.3.10). В этом соединении в качестве макроциклического лиганда содержится тетрадентантный лиганд порфин (с азотом). В₁₂ способствует формированию эритроцитов и их развитию. При недостатке витамина В₁₂ развивается анемия-малокровие.

Обычно комплексные соединения d- элементов с органическими лигандами участвуют в процессах окисления и восстановления как катализаторы процесса. В организме человека самым распространенным металлом считается железо. В зависимости от природы лиганда железо (+2) образует комплексные соединения (миоглобин, гемоглобин) или в виде железо (+3) образует комплексных ферментов (каталаза и оксидаза).

Рис. 6.3.10. Строение молекулы витамина В₁₂ или цианкобаламина.



По своей структуре хлорофилл-играющий важную роль в жизнедеятельности растений похож на гемоглобин, однако комплексообразующим ионом в этом комплексе является Mg²⁺.

Установлено, что комплексы платины (II) в виде цис-[Pt(NH₃)₂Cl₂] подавляют рост злокачественных опухолей. Также эффективными противораковыми препаратами являются комплексные соли иридия (NH₃)₂[IrCl₆]. Против туберкулеза и лепры эффективными средствами оказались комплексные соединения α-тиоспиртов и золота.

В виде комплексных соединений встречаются многие лекарственные вещества. Например, витамин В₁₂, феррамид, коамид, кризанол, глицерофосфат железа (III), лактат железа и др. Особенно феррамид, который используется при лечении железо дефицитной анемии, разработан в **центральной научно-исследовательской лаборатории Ташкентского фармацевтического института**. Этот препарат до настоящего времени выпускается в Ташкентском химико-фармацевтическом заводе.

Комплексные соединения широко применяются в фармацевтическом анализе, например, реактив Неслера при анализе препаратов висмута и железа. С помощью реакций комплексных соединений получают платиновые металлы (железа, серебра, меди, хрома, никеля и др.). Их также используют при получении редкоземельных металлов.

Азизов Манон Азизович (1913-1987) – заслуженный деятель науки Узбекистана, доктор химических наук, профессор. Он организовал научную школу в Ташкентском фармацевтическом институте по синтезу новых координационных соединений и также среди них выявил наиболее перспективных физиологически-активных соединений. В настоящее время научной школой М.А.Азизова созданы такие препараты как **коамид, ферамид, купюр, фераск** и др., которые нашли широкое применение для лечения железо-дефицитной анемии, болезней крови, витилиго, туберкулеза и как радиопрепараты.

Парпиев Нусрат Агзамович (1931-2021). Академик академии Республики Узбекистан, доктор химических наук, профессор. Известный ученый с мировым именем, который вел научные исследования в области координационных соединений в нашей стране. Он также создал научную школу по получению комплексных соединений, изучению их структуры, их физико-химических и биологических свойств. Комплексные соединения, разработанные Н.А.Парпиевым широко применяются в различных отраслях народного хозяйства.

В Ташкентском фармацевтическом институте продолжают исследования в области комплексных соединений. В области синтеза и исследование новых фармакологических свойств работают профессора О.А.Шабилалов, А.Н.Юнусходжаев, А.Ф.Дусматов и др. Ими синтезированы и внедрены ряд препаратов как фераск, кобальт-30, купюр и др.

Лабораторная работа №16. Комплексные соединения d-элементов и их состояние в растворе

Опыты

Необходимые приборы и реактивы: штатив (с пробирками). Горелка.
Растворы: 0,5 н. сульфат никеля; 0,5 н. едкий натр; 0,5 н. гидроксид аммония; 0,05 н. и 1 н. нитрат серебра; 0,5 н. сульфат меди; 0,5 н. сульфат натрия; 0,5 н. нитрат висмута (III); 0,5н. иодид калия; 0,5 н. хлорид железа (III); 0,1н. раствор красной кровяной соли; 0,5 н. сульфат железа (II); железо-аммонийные квасцы; 0,5 н. хлорид бария; 0,1 н. иодид натрия; 0,1 н. сульфид натрия; 0,1н. раствор желтой кровяной соли; 2 н. соляная кислота; конц. хлорид кобальта, 25 % раствор аммиака.

1- опыт. Диссоциация двойных солей

Возьмите три пробирки и налейте в равных количествах по 8-10 капель раствора железно-аммонийных квасцов. Напишите уравнение диссоциации двойной соли железно-аммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$.

В первую пробирку добавьте раствора NaOH в большом количестве и осторожно нагревайте. Определите выделение аммиака (по запаху или по изменению цвета красного лакмуса). Это реакция показывает о наличии ионов NH_4^+ в растворе железно-аммонийных квасцов.

Во вторую пробирку добавьте 1-2 капли раствора KSCN по каплям. Образование красного вязкого раствора показывает о наличии ионов Fe^{3+} . В третью пробирку налейте 3-4 капли раствора хлорида бария. Образование белого осадка доказывает о наличии ионов SO_4^{2-} .

Для каждого опыта напишите реакции в молекулярной и ионной формах.

2-опыт. Диссоциация и разложение комплексных ионов

I. В две пробирки налейте по 4-5 капель раствора AgNO_3 , затем добавьте до образования осадка, в первую гидроксид натрия, а во вторую раствора иодида натрия. В первой пробирке образуется гидроксид серебра, но это соединение сразу разлагается с образованием оксида и превращается в бурый осадок (Ag_2O); а на второй пробирке образуется желтый осадок (AgI). Эти реакции характерны для ионов Ag^+ . Напишите уравнения в молекулярной и ионной формах. Объясните ваши наблюдения по вышеуказанным опытам.

Раствор комплексной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ полученный в первом опыте разделите на две части. В первую добавьте 5-6 капель NaOH (осадок не образуется), во вторую добавьте 5-6 капель раствора NaI . Образуется осадок желтого цвета характерное для ионов Ag^+ . Напишите диссоциацию $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и выражение формулы константы диссоциации данной соли.

Объясните почему можно определить присутствии иона Ag^+ в составе комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ с помощью NaI , однако нельзя определить применяя NaOH .

II. В две пробирки налейте по 6-8 капель раствора CuSO_4 . В первую добавьте по каплям гидроксида натрия до образования голубого осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$. На вторую добавьте по каплям раствора сульфида натрия Na_2S . При этом образуется черный осадок (CuS). Эти реакции характерны для ионов Cu^{2+} . Напишите уравнения реакции в молекулярной и ионной формах.

Раствор комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, полученный в первом опыте разделите на две части, в первую добавьте раствора NaOH (осадок не образуется), а во вторую добавьте Na_2S (образуется черный осадок).

Напишите уравнение диссоциации $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и выражение формулы константы неустойчивости комплекса. На основе таблицы 7 сопоставьте произведение растворимости $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuS , а также значения константы неустойчивости комплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и объясните ваши наблюдения в этих опытах на основе данных произведений растворимости и константы неустойчивости комплексов.

3-опыт. Окислительно-восстановительные реакции в комплексах

В пробирку добавьте 8-10 капель 0,1 н. раствора иодида калия, с верха добавить 6-8 капель 2 н. раствора HCl и еще добавить 8-10 капель бензола. При этом обратите внимание на выделение бесцветного бензола на верхнем слое раствора. К смеси в пробирке добавьте 2-3 кристалла красной кровяной соли ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) и осторожно перемешивайте стеклянной палочкой. Наблюдайте за выделением в бензольном слое иода. Комплексная соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в присутствии KI восстанавливается до $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, учитывая это напишите уравнения реакции.

4-опыт. Влияние концентрации на процесс образования комплекса

Налейте в пробирку 8-10 капель концентрированного раствора CoCl_2 , сверху долейте 5-6 капель концентрированного раствора KSCN . Наблюдайте образование синего цвета комплекса $\text{K}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ и напишите уравнения реакции.

К раствору добавьте воды и разбавлением наблюдайте образование фиолетовой окраски иона Co^{2+} . Разъясните влияния концентрации на образование типа комплекса.

ПЕД. ТЕХНОЛОГИИ ПО ТЕМЕ:

Вопросы:

1. Дентантность лигандов. Циклические комплексы. Внутрикомплексные соединения.
2. Образование и диссоциация КС в растворах.
3. Константа устойчивости и константа нестойкости.
4. Пространственное строение и изомерия КС.
5. Объяснение строения КС методом валентных связей.
6. Тип гибридизации и магнитные свойства.
7. Теория кристаллического поля и её основные положения.
8. Расщепление d-орбиталей комплексообразователя под влиянием электрического поля лигандов.
9. Энергия расщепления. Спектрохимический ряд лигандов.
10. Цвет комплексных соединений.

Вопросы и задание

1. На основании данных константы неустойчивости, (14-таблица) для следующих соединений найдите ряд устойчивых и неустойчивых комплексов.



2. Для 0,1 м раствора $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ найдите концентрацию ионов Ni^{2+} . $K_{\text{неуст.}}[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} = 3 \cdot 10^{-26}$. *Ответ:* $1,64 \cdot 10^{-6}$ моль · л.

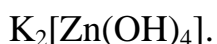
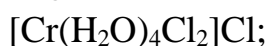
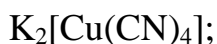
3. В раствор 1 л 0,1 м $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ добавили 1 л 0,002 м раствора цианида калия, как измениться концентрация ионов меди в растворе?



Ответ: уменьшиться $2,8 \cdot 10^{10}$ раза.

4. Каким образом можно разрушить комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$? Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном видах.

5. Для нижеследующих комплексов напишите диссоциацию и выражение константы неустойчивости:



Тестовые задания

1. Найдите степень окисления укажите соединения, где комплексообразователь имеет наименьшую степень окисления.

- A) $K[Cr(SO_4)_2]$
- B) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
- C) $K[VF_6]$
- D) $K_3[Fe(CN)_6]$
- E) $H[AuCl_4]$

2. Среди комплексов найдите комплексообразователь и соединение, в котором комплексообразующий ион имеет степень окислителя +3.

- 1) $[Pt(NH_3)_4(OH)_2]^{2+}$
- 2) $[Au(CN)_2J_2]^-$
- 3) $[Co(NO_3)_2(NH_3)_4]^+$
- 4) $[Al(OH)_4]^-$
- 5) $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$
- 6) $[Mo(CN)_8]^{4-}$
- 7) $[FeF_6]^{4-}$

A) 1,2,3, 4 B) 2, 4, 5, 7 C) 2, 3, 4, 6 D) 2, 3, 5, 6 E) 2, 3, 4, 5

3. Найдите соединения в которых координационное число равно 4.

- 1) $K[Cr(SO_4)_2]$
- 2) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
- 3) $K[VF_6]$
- 4) $K_3[Fe(CN)_6]$
- 5) $H[AuCl_4]$

A) 1,2,3 B) 3, 4, 5 C) 1, 3, 5 D) 2, 5 E) 1, 2, 5

4. Для следующего комплекса: $K_2[NiCl_4]$ указать тип гибридизации атомных орбиталей ?

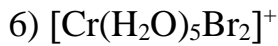
- A) d^2sp
- B) d^2sp^2
- C) dsp^2
- D) sp^3
- E) sp^3d

5. Укажите тип гибридизации атомных орбиталей комплекса: $K_2[Ni(CN)_4]$?

- A) d^2sp
- B) d^2sp^2
- C) dsp^2
- D) sp^3

E) sp^3d

6. Указать в каком комплексе степень окисления комплексообразователя равно +2.



A) 1, 2, 3

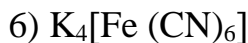
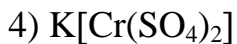
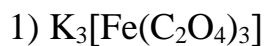
B) 2, 3, 5

C) 4, 5, 6

D) 1, 3, 5

E) 2, 4, 6

7. Найдите ряд значения координационного числа комплексов следующего ряда.



A) 3, 2, 2, 2, 4, 6

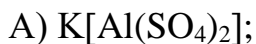
B) 3, 1, 3, 1, 2, 4

C) 6, 2, 4, 4, 4, 6

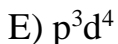
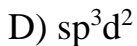
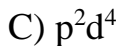
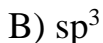
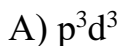
D) 3, 4, 4, 2, 4, 6

E) 6, 2, 3, 4, 2, 6

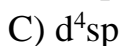
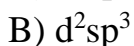
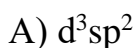
8. В каком комплексном соединении степень окисления комплексообразователя наибольшая?



9. Указать тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома следующего комплекса: $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$.



10. Для комплексного соединения $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ указать тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома.



D) d^5s

E) d^5p

11. Указать тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома комплексного аниона $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и числа неспаренных электронов в составе комплексообразователя.

A) $p^3d^3 1$

B) $sp^2d^3 5$

C) $pd^2 5$

D) $sp^3d^2 5$

E) $p^2d^4 4$

12. Анион комплекса имеет диамагнитное свойство $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ и отсутствуют неспаренные электроны, указать тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя.

A) $d^2 sp^3$

B) p^3d^3

C) sp^2d^3

D) sp^3d^2

E) d^3sp^2

13. Найдите ряд увеличения концентрации ионов серебра в комплексах основываясь на значения константы неустойчивости комплексов.

1) $K_{\text{неуст}} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 9,3 \cdot 10^{-8}$

2) $K_{\text{неуст}} [\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- = 1,8 \cdot 10^{-3}$

3) $K_{\text{неуст}} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1,1 \cdot 10^{-21}$

A) 1,2,3 B) 2, 3, 1 C) 3, 2, 1 D) 3, 1, 2 E) 2, 1, 3

14. Комплексный ион обладает парамагнитными свойствами $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Указать гибридизации атомных орбиталей центрального атома.

A) p^3d^3

B) sp^3d^2

C) sp^2d^3

D) d^2sp^3

E) d^3sp^2

15. Указать формулу гексацианоферрата железа (III).

A) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

B) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

C) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

D) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$

E) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

16. Указать формулу гесацианоферрата железа (II).

- A) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
- B) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
- C) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
- D) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$
- E) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

17. Укажите формулы веществ с координационным числом равным 6.

- 1) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
- 2) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2](\text{OH})_2$
- 3) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
- 4) $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$
- 5) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
- 6) $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$

A) 2, 3 B) 1, 2, 3 C) 4, 5, 6 D) 5, 6 E) 3, 5

18. Укажите соединения с координационным числом равным 4.

- 1) $\text{K}[\text{VF}_6]$
- 2) $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{SO}_4)_2]$
- 3) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
- 4) $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$
- 5) $\text{H}[\text{AuCl}_2]$
- 6) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

A) 1, 2, 3 B) 4, 5, 6 C) 1, 4, 6 D) 2, 3, 5 E) 2, 4, 6

19. Укажите правильную формулу константы неустойчивости комплекса $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

<p>A) $\frac{[\text{Cr}^{3+}][\text{H}_2\text{O}]^{5+}[\text{Cl}^-]_3}{[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2]}$</p> <p>B) $\frac{[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2]}{[\text{Cr}^{3+}][\text{H}_2\text{O}]^{5+}[\text{Cl}^-]_3}$</p> <p>E) $\frac{[\text{Cr}^{3+}][\text{H}_2\text{O}]_5[\text{Cl}^-]_3}{[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2]}$</p>	<p>C) $\frac{[\text{Cr}^{3+}][\text{H}_2\text{O}]^5[\text{Cl}^-]}{[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}]}$</p> <p>D) $\frac{[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}]}{[\text{Cr}^{3+}][\text{H}_2\text{O}]_5[\text{Cl}^-]}$</p>
--	---

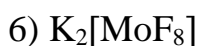
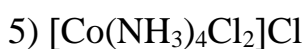
20. Найдите правильный ответ комплекса следующей формулы: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

- A) хлорид хлоропентааквахрома (III)
- B) хлорид хлоропентааквахрома (II)
- C) хлорид хлоропентааквахрома (III)
- D) Хлорид пентааквахлорахрома (II)
- E) хлорид пентааквахрома (III)

21. Найдите правильный ответ названия комплекса $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$.

- A) тетрахлородигидроксидоплатины (IV) аммоний
- B) тетрахлородигидроксоплатинат (IV) аммония
- C) Дигидроксидотетрахлороплатинат (II) аммония
- D) Дигидроксидодихлороплатинат (II) аммония
- E) тетрахлородигидроксоплатина (IV) аммония

22. Укажите формулы катионных комплексов.



A) 1, 2, 3

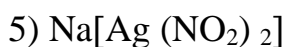
B) 4, 5, 6

C) 1, 3, 5

D) 2, 4, 6

E) 3, 4, 6

23. Укажите формулы анионных комплексов:



A) 1, 2

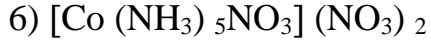
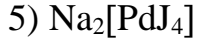
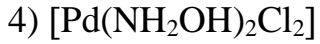
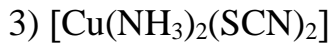
B) 3, 4

C) 5, 6

D) 1, 5

E) 2, 3

24. Найдите формулы нейтральных комплексов.



A) 1, 2

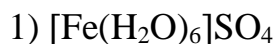
B) 3, 4

C) 5, 6

D) 1, 5

E) 2, 6

25. Выберите аминокомплексы



26. Выберите аквакомплексы.

- 1) $\text{Na}_2[\text{PdJ}_4]$
 - 2) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$
 - 3) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
 - 4) $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$
 - 5) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
 - 6) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- A) 1, 4, 6 B) 2, 3, 5 C) 2, 3 D) 5, 6 E) 2, 4

27. Перечислите ацидокомплексы.

- 1) $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$
 - 2) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 - 3) $\text{Na}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$
 - 4) $\text{Na}_2[\text{N}(\text{CN})_4]$
 - 5) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
 - 6) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$
- A) 1, 2, 3 B) 4, 5, 6 C) 1, 3, 5 D) 2, 4, 6 E) 1, 2, 3, 4

28. Найдите правильный ответ, где перечислены гидроксокомплексы.

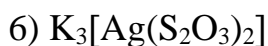
- 1) $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$
 - 2) $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$
 - 3) $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$
 - 4) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$
 - 5) $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$
 - 6) $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{OH})_4]$
- A) 4, 6 B) 2, 3, 5 C) 1, 2, 3 D) 4, 5, 6 E) 1, 4, 6

29. Найдите правильный ответ, где перечислены комплексные кислоты.

- 1) $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$
 - 2) $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$
 - 3) $\text{H}[\text{AuCl}_4]$
 - 4) $\text{K}[\text{AuBr}_4]$
 - 5) $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 - 6) $\text{H}[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
- A) 1, 2 B) 3, 4 C) 5, 6 D) 1, 3, 6 E) 2, 4, 5

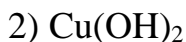
30. Найдите правильный ответ, где перечислены комплексные основания.

- 1) $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$
- 2) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
- 3) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
- 4) $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$
- 5) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$



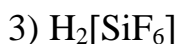
- A) 1, 2, 3, 4 B) 5, 6 C) 1, 4 D) 2, 3 E) 1, 2, 4

31. Расположите следующие основания в ряду увеличения основных свойств.



- A) 1, 2, 3 B) 1, 3, 2 C) 2, 1, 3 D) 2, 3, 1 E) 3, 2, 1

32. Найдите ряд возрастания кислотных свойств среди этих кислотных комплексов.



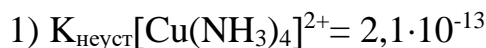
- A) 1, 2, 3 B) 3, 2, 1 C) 3, 1, 2 D) 2, 3, 1 E) 2, 1, 3

33. Найдите ряд указывающих возрастания концентрации ионов в составе данного комплекса $K_3[Fe(CN)_6]$.



- A) 2, 3, 4, 1 B) 1, 2, 3, 4 C) 2, 1, 3, 4 D) 4, 2, 1, 3 E) 4, 3, 2, 1

34. Найти ряд возрастания устойчивости комплексов на основании данных константы неустойчивости.



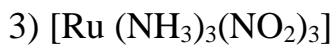
- A) 2, 3, 1 B) 1, 3, 2 C) 1, 2, 3 D) 3, 2, 1 E) 2, 1, 3

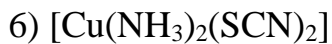
35. Для 0,1 м раствора найдите ряд возрастания концентрации гидроксильных ионов.



- A) 1,2,3 B) 3,2,1 C) 2,1,3 D) 2,3,1 E) 3,1,2

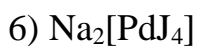
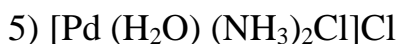
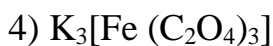
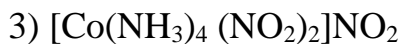
36. Найдите правильный ответ, где указана комплексное соединение с наибольшей степенью окисления комплексообразователя.





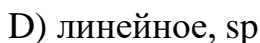
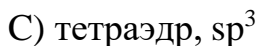
A) 1,6 B) 2,5 C) 3,4,5 D) 4,5 E) 5

37. Найдите ответы соединений, где центральный атом имеет координационное число равным 6.

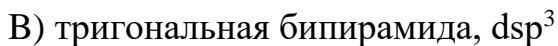


A) 2,3,5 B) 1,3,4 C) 1,4,6 D) 1,3,5 E) 2,4,6

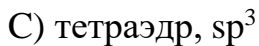
38. Указать пространственное строение и тип гибридизации центрального атома комплекса $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$.



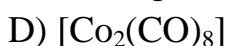
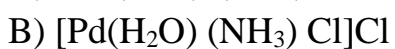
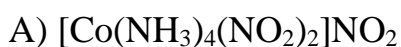
39. Найти пространственное строение и тип гибридизации центрального атома в составе комплекса $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.



40. Укажите пространственное строение и тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома в составе комплекса $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.



41. Выберите правильный ответ с наименьшим степенью окисления в составе комплекса.



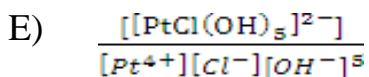
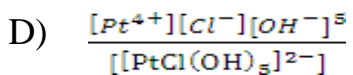
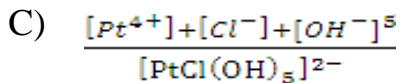
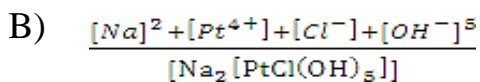
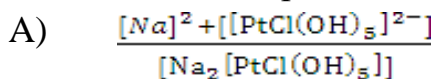


42. Найдите ряд уменьшения концентрации ионов в составе комплексного соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$.

- 1) NH_4^+
- 2) Pt^{4+}
- 3) OH^-
- 4) Cl^-
- 5) $[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$

A) 1,5,4,3,2 B) 4,1,5,3,2 C) 5,1,2,3,4 D) 1,2,3,4,5 E) 5,4,1,3,2

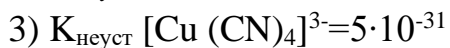
43. Напишите выражение константы неустойчивости для следующего комплекса.



44. Укажите правильный ответ, где отмечено соединение с максимальным степенем окисления в составе комплекса.

- A) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$
- B) $\text{K}_2[\text{PtBr}(\text{OH})_5]$
- C) $\text{K}_2[\text{MoF}_8]$
- D) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$
- E) $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$

45. Укажите правильный ряд возрастания концентрации цианидных ионов для 0,1М растворов следующих комплексов.



A) 1,2,3 B) 3,2,1 C) 2,1,3 D) 2,3,1 E) 3,1,2

46. Укажите правильные ответы, где указаны хелатные комплексы.

- 1) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
- 2) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$
- 3) $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$
- 4) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$
- 5) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2]$
- 6) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

A) 1,2,3 B) 4,5,6 C) 1,3 D) 1,5 E) 4,6

47. Назовите комплексное соединение $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{CN}]\text{Br}_2$.

A) дибромид цианоакватетрааммин кобальтат

- В) бромид тетраамминцианоаквакобальт (II)
 С) бромид цианоакватетраамминкобальт (III)
 D) бромид акватетраамминцианокобальтат (III)
 E) бромид цианоакватетраамминкобальт (II)
48. Дайте правильную название комплекса $K_2[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$.
 A) тетранитритодиаамин кобальта (II) калий
 B) тетранитритодиааминкобальтат (II) калия
 C) диааминтетранитрокобальт (III) калия
 D) диааминтетранитрокобальт (II) калия
 E) тетранитритодиааминкобальтат (III)
49. Назвать следующий комплекс $[Cu(NH_3)_2(SCN)_2]$.
 A) роданид диааминмеди (II)
 B) диаамин дироданидокипрат (II)
 C) дироданидодиааминмеди
 D) дироданидодиааминмеди(II)
 E) диааминдироданидомеди(IV)
50. Указать формулу тетрароданидодиааминхромата (III) бария.
 A) $Ba[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ B) $Ba_3[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$
 C) $Ba_2[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_3$ E) $Ba[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$
 D) $Ba_2[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$

ЛИТЕРАТУРА:

1. Silberberg Martin S., Principles of general chemistry/ Martin S.Silberberg-3-ed.Published McGraw Hill, New York, 2013. P.792.
2. Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins, T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.
3. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.
4. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.
5. N. A. Parpiyev, N. Rahimov, A. G. Muftaxov. Anorganik kimyoning nazariy asoslari. T., "O'zbekiston", 2002.
6. Д.А.Князев. Неорганическая химия: учеб.для ВУЗов /Д.А.Князев, С.Н.Смарыгин.-3- изд.испр.-М.: Дрофа, 2005.- С.591.
7. N.A.Parpiyev, A.G.Muftaxov, N.R.Rahimov, Anorganik kimyo. «O'zbekiston», 2003.
- 8.Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для ВУЗов/ Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др.; под ред. Ю.А.Ершова-4 изд.,-М.: Высш. шк., 2003.- 560 с. ил.
9. Е.Я.Левитин, А.Н.Бризицкая, Р.И.Клюева Общая и неорганическая химия: Учебник для студентов фармац. ВУЗов и фармац. Фак. Мед ВУЗов. Х.: Изд-во НФАУ: Золотые страницы, 2002.- С. 536 .
- 10.Tuxtayev X.R., Sharipov A.T., Aminov S.N.. Noorganik kimyo. Darslik. – Toshkent.: -Fan va texnologiyal,2018,560 bet.
- 11.Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar: farmatsevtika instuti talabalari uchun o'quv qo'llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, N.R. To'xtayev va boshq.; S.N. Aminov tahriri ostida). T., 2016.-512 b.
12. Неорганическая химия: в 3 т./ под ред. Ю.Д.Третьякова.Т.1: Химия не переходных металлов.: учебник .Москва. 2004 г.
13. Неорганическая химия: в 3 т./ под ред. Ю.Д.Третьякова.: Химия переходных металлов.Кн.2: учебник . Москва. 2007 г.
14. Неорганическая химия: в 3 т./ под ред. Ю.Д.Третьякова.: Химия переходных металлов.Кн.3: учебник. Москва.2007 г.

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

**Тухтаев Хаким Рахманович
Шарипов Аvez Туймурадович
Касимова Муниса Бакиевна
Жумабаев Фарход Рахматович**

Неорганическая химия

Часть «Общая химия»

**Учебное пособие для студентов 1 курса фармацевтического
института**

редактор: Эльмира Хуснитдинова

Дизайнер: Айгуль Фазилова

Верстальщик: Умид Рахматов

Лиц. Изд. № АА 0016. 19.08.2019.

Издательство «Эффект-Д»

Подписано в печать 23.05.21. Формат 60x84 1/16.

Услов. Печать 23,9. Уч. Изд. 24,25. Гарнитура Schoolbook.

Тираж 50 ‘экз. Заказ 44.

100000. Тошкент, ул., Абай 16 А.

Тел. +998 97 755-99-07, +998 94 673 -99-07

Email:info@effectnashr.uz

Отпечатано в типографии ООО «ZILOL-PRINT»

г.Ташкент, ул. Бунёдкор, дом 23 А.