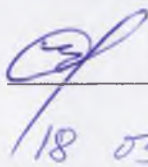


Учреждение образования Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»  
Факультет биологический  
Кафедра химии

СОГЛАСОВАНО  
Заведующий кафедрой

 Н. И. Дроздова  
18 03 2025

СОГЛАСОВАНО  
Декан факультета  
 БИЯЛАГІНЫ  
Факультет біялагічны  
Н.А. Лебедев  
18 03 2025

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС  
ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ  
ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**  
по учебной дисциплине для специальности 6-05-0113-03  
Природоведческое образование (Биология и химия)

**раздел «ОБЩАЯ ХИМИЯ»**

Составители:

А. В. Хаданович доцент кафедры химии, к. х. н., доцент

Рассмотрено на заседании  
кафедры химии  
18.03. 2025 г., протокол № 17

Рассмотрено и утверждено  
на заседании научно-методического совета  
21.04. 2025 г., протокол № 4.

Гомель, 2025

Учреждение образования Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»  
Факультет биологический  
Кафедра химии

СОГЛАСОВАНО  
Заведующий кафедрой

\_\_\_\_\_ Н. И. Дроздова

\_\_\_\_\_ 2025

СОГЛАСОВАНО  
Декан факультета

\_\_\_\_\_ Н.А. Лебедев

\_\_\_\_\_ 2025

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС  
ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ  
ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**  
по учебной дисциплине для специальности 6-05-0113-03  
Природоведческое образование (Биология и химия)

**раздел «ОБЩАЯ ХИМИЯ»**

Составители:

А. В. Хаданович доцент кафедры химии, к. х. н., доцент

Рассмотрено на заседании  
кафедры химии  
18.03. 2025 г., протокол № 17

Рассмотрено и утверждено  
на заседании научно-методического совета  
\_\_\_\_\_ г., протокол №\_\_ .

Гомель, 2025

| Содержание                                                                                            |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Пояснительная записка.....                                                                            | 4   |
| 1 Теоретический раздел.....                                                                           | 5   |
| 1.1 Перечень теоретических работ.....                                                                 | 5   |
| Лекция 1: Основные химические понятия и законы.....                                                   | 5   |
| Лекция 2: Классификация и номенклатура неорганических веществ .....                                   | 9   |
| Лекция 3: Строение атома и периодическая система химических элементов...                              | 16  |
| Лекция 4: Химическая связь и межмолекулярное взаимодействие атомов различных элементов.....           | 39  |
| Лекция 5: Метод молекулярных орбиталей (ММО).....                                                     | 46  |
| Лекция 6: Тепловые эффекты химических реакций.....                                                    | 53  |
| Лекция 7: Скорость химической реакции.....                                                            | 65  |
| Лекция 8: Понятие об активных молекулах и энергии активации процесса.....                             | 71  |
| Лекция 9: Химическое равновесие .....                                                                 | 75  |
| Лекция 10: Состояние вещества. Дисперсные системы .....                                               | 81  |
| Лекция 11: Растворы. Истинные растворы. ....                                                          | 86  |
| Лекция 12: Растворы. Концентрация растворов .....                                                     | 91  |
| Лекция 13: Растворы электролитов. Сильные и слабые электролиты.....                                   | 96  |
| Лекция 14: Растворы электролитов. Диссоциация воды и гидролиз солей .....                             | 108 |
| Лекция 15: Реакции, протекающие с изменением и без изменения степени окисления атомов элементов. .... | 120 |
| Лекция 16: Комплексные соединения .....                                                               | 125 |
| 2 Практический раздел.....                                                                            | 130 |
| 2.1 Перечень лабораторных работ.....                                                                  | 130 |
| Лабораторная работа №1. Основные стехиометрические законы .....                                       | 130 |
| Лабораторная работа №2. Основные классы неорганических соединений.....                                | 135 |
| Лабораторная работа № 3. Скорость химической реакции .....                                            | 136 |
| Лабораторная работа № 4. Химическое равновесие .....                                                  | 139 |
| Лабораторная работа № 5. Растворы .....                                                               | 140 |
| Лабораторная работа № 6. Сильные и слабые электролиты .....                                           | 144 |

|                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Лабораторная работа №7. Гидролиз солей .....                                               | 146 |
| Лабораторная работа №8. Окислительно-восстановительные реакции.....                        | 149 |
| Лабораторная работа №9. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций..... | 150 |
| Лабораторная работа №10. Электрохимические процессы.....                                   | 151 |
| Лабораторная работа №11. Основные положения координационной теории..                       | 155 |
| 2.2 Задания к лабораторным работам.....                                                    | 156 |
| Задания к лабораторной работе № 1.....                                                     | 156 |
| Задания к лабораторной работе №2.....                                                      | 157 |
| Задания к лабораторной работе №3.....                                                      | 162 |
| Задания к лабораторной работе №4.....                                                      | 163 |
| Задания к лабораторной работе №5.....                                                      | 164 |
| Задания к лабораторной работе №6.....                                                      | 166 |
| Задания к лабораторной работе №7.....                                                      | 168 |
| Задания к лабораторной работе №8.....                                                      | 170 |
| Задания к лабораторной работе №9.....                                                      | 172 |
| Задания к лабораторной работе №10.....                                                     | 173 |
| Задания к лабораторной работе №11.....                                                     | 176 |
| 3 Контроль знаний.....                                                                     | 179 |
| 3.1 Вопросы к экзамену по дисциплине «Неорганическая химия».....                           | 179 |
| 3.2 Образец тестовых заданий по дисциплине.....                                            | 183 |
| 3.3 Критерии оценок по дисциплине.....                                                     | 187 |
| 4 Вспомогательный раздел.....                                                              | 191 |
| 4.1 Учебная программа дисциплины «Неорганическая химия».....                               | 191 |
| 4.2 Перечень рекомендованной литературы.....                                               | 204 |

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) учебно-методический комплекс по учебной дисциплине «Общая и неорганическая химия» для специальности 6-05-0113-03 Природоведческое образование (Биология и химия) раздел «Общая химия» представляет собой комплекс систематизированных учебных, методических и вспомогательных материалов, предназначенных для использования в образовательном процессе.

Основная задача ЭУМК – способствовать систематическому изучению студентами основных разделов химии, основных закономерностей химических реакций, кинетики химических процессов, химического равновесия, процессов растворения и свойств растворов, реакций обмена, гидролиза, окислительно-восстановительных, комплексообразования. освоение студентами приемов лабораторного эксперимента.

Целью электронного учебно-методического комплекса является оказание помощи студентам в усвоении представлений о теоретических основах и практическом применении тех знаний и представлений химии, на основе которых базируются научные представления о строении неорганических молекул и механизмах химических процессов.

ЭУМК способствует овладению основными понятиями и законами химии, изучению основных классов неорганических соединений; формированию представлений о связи реакционной способности молекул с их строением; изучению закономерностей взаимодействия различных неорганических веществ с объектами окружающей среды, их физиологического и фармакологического действия, биологической роли, применения в практической деятельности человека; формированию представлений об экологических проблемах, связанных с использованием неорганических веществ; в применении законов химии комплексных соединений при решении конкретных теоретических и практических задач.

Организация изучения дисциплины «Общая и неорганическая химия» на основе ЭУМК предполагает продуктивную образовательную деятельность, позволяющую сформировать социально-личностные и профессиональные компетенции будущих специалистов, обеспечить развитие познавательных способностей студентов. ЭУМК направлен на оказание помощи студентам в ознакомлении с приемами применения изученных законов и понятий в практической деятельности; установлении количественного состава веществ; проведении численных расчетов равновесий с участием различных типов реакций; обращении с оборудованием, химическими веществами.

Форма обучения – дневная, курс 1, семестры – 1,2. 9 зачетных единиц. Всего 324 академических часа, из них: 158 ч аудиторных: 50 ч лекций, 52 ч лабораторных, семинарских занятий – 28 ч., практических занятий – 28 ч.

Формы текущей аттестации – контрольные работы. Формы промежуточной аттестации – экзамен 1 семестр; зачет 2 семестр.

# 1 Теоретический раздел

## 1.1 Перечень теоретических работ

### Лекция 1 Основные химические понятия и законы

1. Закон сохранения массы веществ в химических реакциях
2. Закон эквивалентов
3. Газовые химические законы

**Закон сохранения массы.** В химических процессах проявляется частый случай закона сохранения материи – закон сохранения массы, который был открыт М. В. Ломоносовым (1748). В современном виде этот закон формулируется следующим образом: общая масса продуктов реакции равна общей массе веществ, вступивших в реакцию, т. е.

$$m_{\text{исх. в-в}} = m_{\text{продуктов}} \quad (1.1)$$

Это объясняется тем, что в ходе химического процесса общее число атомов (как входивших в состав исходных веществ, так и входивших в состав продуктов реакции) не изменяется, т. е. соблюдается закон сохранения массы. Из этого исходят при составлении химических уравнений.

**Закон газового состояния.** Зависимость объема газа от его давления при постоянной температуре (т. е. в изотермических условиях) была показана еще в 1662 г. в законе Р. Бойля и Э. Мариотта:

$$pV = \text{const} \text{ или } V = \frac{\text{const}}{p}. \quad (1.2)$$

Закон Ж. Шарля и Ж. Гей-Люссака (1802) вскрывает зависимость объема газа от его температуры при постоянном давлении (т. е. в изобарных условиях):

$$V = \frac{V_0 T}{T_0}, \quad (1.3)$$

где  $T$  – абсолютная температура газа, а  $V_0$  – объем газа при  $T_0 = 273,15 \text{ К}$  или  $0^\circ \text{С}$ .

Зависимость объема газа от количества вещества можно найти из закона Авогадро (1811): **в равных объемах разных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.**

Из закона Авогадро вытекают по меньшей мере три вывода, используемых для количественных расчетов.

Первый вывод: один моль вещества в любом состоянии содержит одинаковое число молекул (или атомов), равное  $6,02 \cdot 10^{23}$ . Это число называется постоянной Авогадро  $N_A$ . Отсюда и в понятие «моль», как единицу меры количества материи, вкладывают следующее содержание: моль — количество материи, содержащее столько структурных единиц (атомов, молекул, электронов, фотонов и др.), сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода-12 ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ).

Так как один моль газа содержит одинаковое число молекул, различные газы при одном и том же количестве вещества должны занимать одинаковый объем. Отсюда вытекает второй вывод: один моль любого газа при одинаковых условиях занимает определенный объем (молярный), который при нормальных условиях ( $p_0 = 101\,325$  Па и  $T_0 = 273,15$  К) составляет 22,414 л, или  $\sim 22,4$  л.

Очевидно, что масса газа, занимающего определенный объем, состоит из масс всех его молекул, содержащихся в этом объеме. Отсюда следует третий вывод: массы различных газов  $X$  и  $Y$ , занимающих одинаковые объемы, относятся между собой как их молярные массы:

$$m(X) : m(Y) = M(X) : M(Y) \text{ при } V_X = V_Y \quad (1.4)$$

Отношение двух газов, занимающих равные объемы, при одинаковых условиях называется относительной плотностью первого газа ко второму:  $m(X) : m(Y) = D$ . В свою очередь,  $D = M(X) : M(Y)$ . Таким образом, можно рассчитать молярную массу газа, зная его относительную плотность и молярную массу второго газа.

Обычно плотность газа определяют по отношению к водороду ( $D_{H_2}$ ), молярная масса которого равна 2,0158 г/моль, или  $\sim 2$  г/моль. Молярная масса газа будет равна:  $M(X) = 2D_{H_2}$ . Следовательно,  $M(X)/2$ .

Иногда плотность газа определяют по отношению к воздуху ( $D_{возд}$ ), молярная масса которого, как усредненная величина от  $M(N_2)$  и  $M(O_2)$ , близка к 29 г/моль. Тогда молярная масса газа выражается:  $M(X) = 29D_{возд}$ , а  $D_{возд} = M(X)/29$ .

Закон Авогадро дал объяснение правилу, сформулированному Гей-Люссаком (1808): объемы газов, участвующих в реакции, относятся между собой как их стехиометрические коэффициенты.

При нахождении отношения только объемов газов получается математическое выражение закона Гей-Люссака:

$$V_B : V_D = b : d. \quad (1.5)$$

На основании законов Бойля–Мариотта, Шарля–Гей-Люссака и с учетом закона Авогадро выводится объединенный закон газового состояния, выражением которого является уравнение состояния идеального газа:

$$pV/T = p_0V_0/T_0. \quad (1.6)$$

уравнение Клайперона–Менделеева (1874):

$$pV = \frac{m}{M}RT, \quad (1.7)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная  $R = 8,314$  Дж/(моль·К);  
 $m$  – масса вещества, г;  
 $T$  – температура газа, К;  
 $P$  – давление газа, атм;  
 $V$  – объем газа, л;  
 $M$  – молярная масса, г/моль.

**Молярные массы эквивалентов. Закон эквивалентов.** Эквивалент – это условная частица вещества (часть молекулы, атома, иона), которая равноценна по химическому действию одному иону водорода  $H^+$  или одному электрону.

Число, показывающее, какая часть моля элемента или вещества  $X$  эквивалентна 1 моль атомарного водорода, называется фактором эквивалентности. Это безразмерная величина, обозначаемая  $f_{\text{экв}}(X)$ . Для элемента  $X$  в его соединении  $f_{\text{экв}}(X) = 1: |c. o.|$ . Так, для фосфора в приведенных соединениях  $f_{\text{экв}}(P) = 1: 3$  и  $1: 5$ . Отсюда эквивалентная масса элемента  $X$  — масса 1 моль эквивалента элемента — равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу элемента:

$$Э(X) = f_{\text{экв}}(X) \cdot M(X). \quad (1.8)$$

Эквивалентную массу вещества  $X$  называют молярной массой эквивалента этого вещества и обозначают  $M(f_{\text{экв}}(X)X)$ .

Эквивалентные массы веществ определяют для каждой конкретной реакции. Химические реакции по изменению степеней окисления элементов можно разделить на две группы:

- а) реакции, в ходе которых изменяется степень окисления некоторых элементов, образующих вещества;
- б) реакции, протекающие без изменения степени окисления элементов, образующих вещества.

Реакции ионного обмена – происходят за счет перегруппировки ионов (сохраняющих свой заряд), приводящей к образованию новых веществ.

Баланс веществ, участвующих в окислительно-восстановительных процессах, определяется числом электронов, теряемых частицей восстановителя и присоединяемых частицей окислителя. Фактор эквивалентности вещества  $X$ , участвующего в окислительно-восстановительном процессе, меньше единицы во столько раз, сколько электронов ( $N_e$ ) теряет или присоединяет одна частица вещества:



$$f_{\text{экв}}(X) = 1 : N_e. \quad (1.9)$$

Тогда эквивалентная масса вещества  $X$  равна

$$M(f_{\text{экв}}(X)X) = M(X) : N_e$$

**Пример 1.** Сероводород, сгорая в кислороде, образует диоксид серы и пары воды. В этом процессе степень окисления серы изменяется от  $-2(\text{H}_2\text{S})$  до  $+4(\text{SO}_2)$ . Следовательно, молекула  $\text{H}_2\text{S}$  теряет  $6e^-$ , т. е.  $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{S}) = 1 : 6$ , и  $M(f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{S})\text{H}_2\text{S}) = M(\text{H}_2\text{S}) : 6 = 5,66$  г/моль.

У кислорода степень окисления меняется от  $0(\text{O}_2)$  до  $-2(\text{SO}_2)$ , и, так как в его молекуле содержатся 2 атома,  $M(f_{\text{экв}}(\text{O}_2)\text{O}_2) = M(\text{O}_2) : 4 = 8$  г/моль.

**Пример 2.** В реакции перманганата калия с сахарозой (см. пример 1) степень окисления марганца изменяется от  $+7(\text{KMnO}_4)$  до  $+2(\text{MnSO}_4)$ , а углерода – от  $0(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$  до  $+4(\text{CO}_2)$ . Следовательно, для перманганата калия  $f_{\text{экв}} = 1 : 5$ , а для сахарозы  $f_{\text{экв}} = 1 : 48$ , так как в ее молекулу входят 12 атомов углерода. Тогда  $M(f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) = 158 : 5 = 31,6$  г, и  $M(f_{\text{экв}}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342 : (12 \cdot 4) = 7,1$  г.

Эквивалентная масса вещества, участвующего в реакции ионного обмена, определяется числом  $N_i$  и зарядом  $z_i$  ионов, которыми оно обменивается со своим партнером. Следовательно, в обменном процессе фактор эквивалентности:

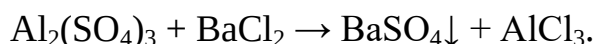
$$f_{\text{экв}} = 1 : (N_i \cdot |z_i|). \quad (1.10)$$

Эквивалентные массы кислот и оснований, участвующих в обменных реакциях, во столько раз меньше их молярных масс, сколько ионов водорода  $\text{H}^+$  или гидроксида  $\text{OH}^-$  теряют их молекулы. Поэтому многоосновные кислоты  $\text{H}_n\text{A}$  и многокислотные основания  $\text{M}(\text{OH})_n$  имеют по  $N$  факторов эквивалентности: от 1 до  $1/N$ .

**Пример 3.** Если обменные эквиваленты хлороводородной (соляной) кислоты и гидроксида натрия всегда равны их молярным массам, так как  $f_{\text{экв}} = 1$ , то у серной кислоты и гидроксида кальция факторы эквивалентности равны 1 и  $1/2$ , а у фосфорной кислоты и гидроксида алюминия –  $1$ ,  $1/2$  и  $1/3$ .

Для солей фактор эквивалентности может быть найден по числу замещенных катионов или анионов, так как очевидно, что произведение  $N_i \cdot |z_i|$  для тех и для других должно быть одинаковым.

**Пример 4.** В реакции между водными растворами сульфата алюминия и хлорида бария, описываемой схемой



Фактор эквивалентности соли  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  может быть рассчитан либо по числу ионов алюминия, замещенных ионами бария, либо по числу сульфат-

ионов, образующих с ионами бария осадок. И в том и в другом случае результат одинаков:  $f_{\text{ЭКВ}} = 1/6$  и  $M(f_{\text{ЭКВ}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) : 6$ .

## Лекция 2: Классификация и номенклатура неорганических веществ

1. Принципы классификации неорганических веществ
2. Кислотно-основные свойства как общепринятый принцип классификации.
3. Основные классы неорганических веществ: оксиды, гидроксиды, соли.

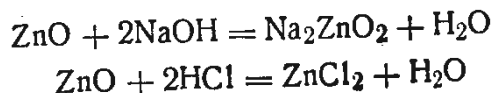
Неорганические вещества бывают простыми и сложными. Простые вещества делятся на металлы (K, Na, Li) и неметаллы (O, Cl, P). Сложные вещества делят на оксиды, гидроксиды (основания), соли и кислоты.

**Оксиды** - соединения химического элемента (металла или неметалла) с кислородом (степень окисления -2), при этом кислород связан с менее электроотрицательным элементом.

### **Выделяют:**

- 1) кислотные оксиды – оксиды, проявляющие кислотные свойства. Образованы неметаллами и кислородом. Примеры:  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ;
- 2) амфотерные оксиды – оксиды, которые могут проявлять как основные, так и кислотные свойства (такое свойство называется амфотерность). Примеры:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{PbO}$ ;

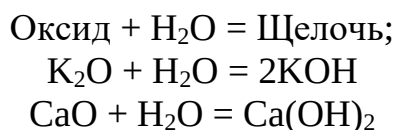
Оксиды, из которых получают амфотерные гидроксиды, также обладают амфотерными свойствами, т. е. способны реагировать как с кислотами, так и с основаниями:



- 3) основные оксиды – оксиды металлов, при этом металлы проявляют степень окисления +1 или +2. Примеры:  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ;
- 4) несолеобразующие оксиды – практически не вступают в реакции, не имеют соответствующих кислот и гидроксидов. Примеры:  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ .

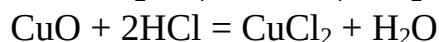
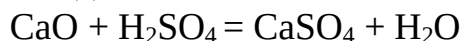
### **Химические свойства оксидов щелочных и щелочноземельных металлов**

1. Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов взаимодействуют с водой с образованием щелочей:



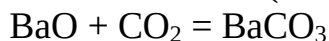
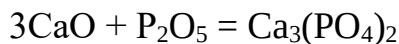
2. Общим свойством всех основных оксидов является их способность взаимодействовать с кислотами с образованием соли и воды:

Оксид + кислота = соль + H<sub>2</sub>O



3. Основные оксиды взаимодействуют с кислотными оксидами с образованием солей:

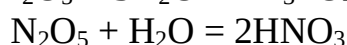
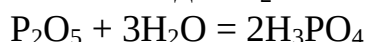
Основные оксид + кислотный оксид = Соль



### **Химические свойства кислотных оксидов**

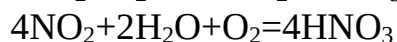
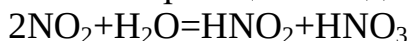
1. Большинство кислотных оксидов взаимодействуют с водой с образованием кислоты:

Кислотный оксид + H<sub>2</sub>O = кислота



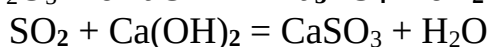
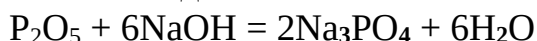
**но**

SiO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O=реакция не идет!

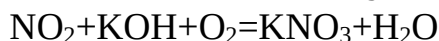


2. Общим свойством всех кислотных оксидов является их способность взаимодействовать с основаниями с образованием соли и воды:

кислотный оксид + основание = соль + H<sub>2</sub>O

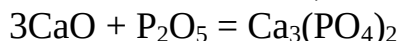


**но:**



3. Кислотные оксиды взаимодействуют с основными оксидами с образованием солей (при нагревании)

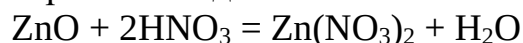
Кислотный оксид + основные оксид = соль;



### **Химические свойства амфотерных оксидов**

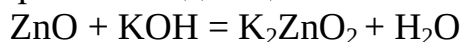
1. Амфотерные оксиды взаимодействуют с кислотами с образованием солей и воды – проявляют свойства основных оксидов.

Амфотерный оксид + кислота = соль + H<sub>2</sub>O



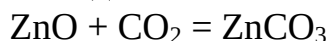
2. Амфотерные оксиды взаимодействуют со щелочами с образованием солей и воды – проявляют свойства кислотных оксидов.

Амфотерный оксид + щелочь = соль + H<sub>2</sub>O



3. Амфотерные оксиды при нагревании взаимодействуют с кислотными оксидами с образованием солей.

Амфотерный оксид + кислотный оксид = соль



4. Амфотерные оксиды при нагревании взаимодействуют с основными оксидами с образованием солей.

Амфотерный оксид + основной оксид = соль



### Получение оксидов

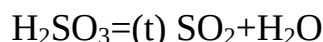
1. Взаимодействие простых веществ с кислородом:

Металл или неметалл +  $\text{O}_2$  = Оксид



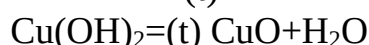
2. Разложение некоторых оксокислот:

Оксокислота = кислотный оксид +  $\text{H}_2\text{O}$



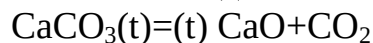
3. Разложение нерастворимых оснований:

Нерастворимое основание (t) = основной оксид +  $\text{H}_2\text{O}$ ;

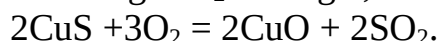
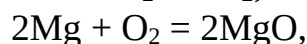
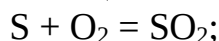


4. Разложение некоторых солей:

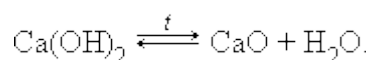
Соль (t) = основной оксид + кислотный оксид



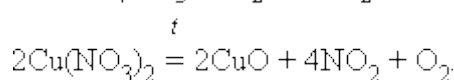
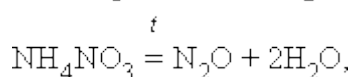
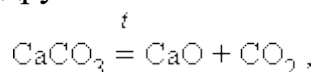
Окисление простых и сложных веществ



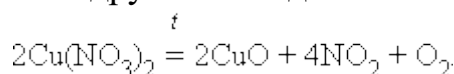
Разложение гидроксидов



Разложение карбонатов и других солей



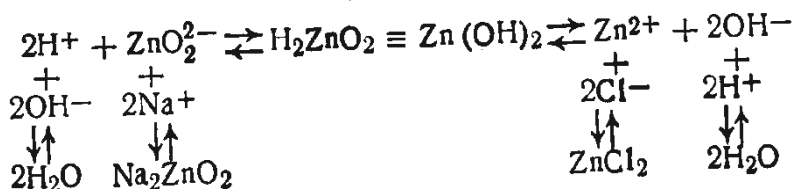
Взаимодействие металла с другим оксидом



**Основания** – сложные вещества, состоящие из атомов металла и одной или нескольких гидроксильных групп –  $\text{OH}^-$ . К основаниям также относят  $\text{NH}_4\text{OH}$  – гидроксид аммония.

**Амфотерные гидроксиды** – сложные вещества, проявляющие свойства как кислот, так и оснований. Поэтому формула любого амфотерного гидроксида может быть записана и в форме основания, и в форме кислоты.

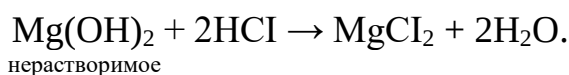
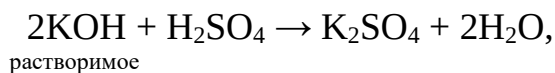
Они способны в зависимости от условий проявлять свойства и кислот, и оснований. Например, гидроксид цинка в водных растворах взаимодействует со щелочами, как кислота, а с кислотами, как основание:



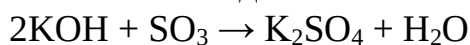
В большинстве случаев металлы, оксиды и гидроксиды которых

### Химические свойства гидроксидов

Взаимодействие с кислотами с образованием соли и воды (реакция нейтрализации):

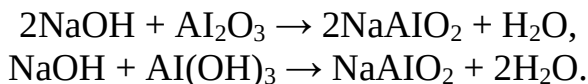


Взаимодействие с кислотными оксидами:

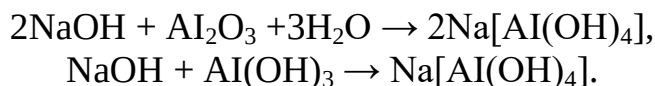


Взаимодействие с амфотерными оксидами и гидроксидами:

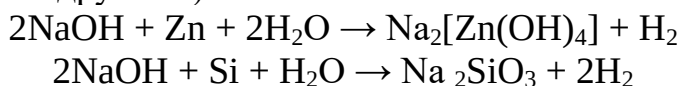
а) при плавлении:



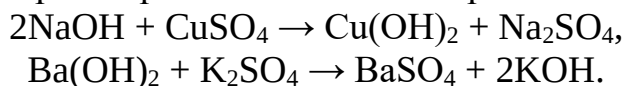
б) в растворе:



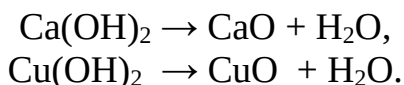
Взаимодействие с некоторыми простыми веществами (амфотерными металлами, кремнием и другими):



Взаимодействие с растворимыми солями с образованием осадков:

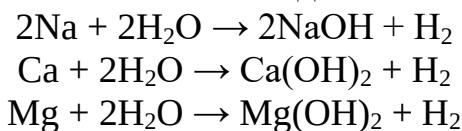


Малорастворимые и нерастворимые основания разлагаются при нагревании:

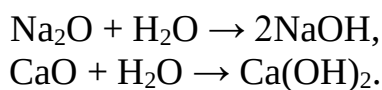


### Получение

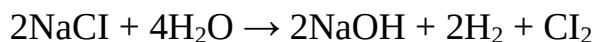
Взаимодействие активного металла с водой:



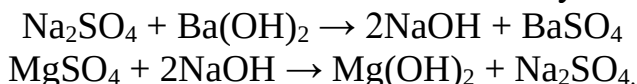
Взаимодействие основных оксидов с водой (только для щелочных и щелочноземельных металлов):



Промышленным способом получения щелочей является электролиз растворов солей:



Взаимодействие растворимых солей со щелочами, причем для нерастворимых оснований это единственный способ получения:



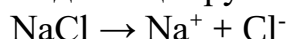
**Соли** – сложные вещества, которые в водных растворах диссоциируют на катионы металлов и анионы кислотных остатков. ИЮПАК определяет соли как химические соединения, состоящие из катионов и анионов.

#### **Классификация:**

- средние:  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{CaCO}_3$ ;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .
- кислые:  $\text{NaHSO}_3$ ;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .
- основные:  $\text{Cu}(\text{OH})\text{NO}_3$ ;  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ .
- комплексные:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ ;  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ .

#### **Химические свойства средних солей**

Растворимые соли являются электролитами, следовательно, могут распадаться на ионы. Средние соли диссоциируют сразу:



Термическое разложение:



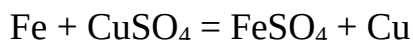
Нитраты разлагаются в зависимости от активности металла соли:

| Металл   | Левее Mg, кроме Li                             | От Mg до Cu                                                           | Правее Cu                                                 |
|----------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Продукты | $\text{MeNO}_3 + \text{O}_2$                   | $\text{Me}_x\text{O}_y + \text{NO}_2 + \text{O}_2$                    | $\text{Me} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$                    |
| Пример   | $2\text{NaNO}_3 = 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2$ | $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ | $2\text{AgNO}_3 = 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$ |

Соли аммония разлагаются с выделением азота или оксида азота (I), если в составе анион, проявляет окислительные свойства. В остальных случаях разложение солей аммония сопровождается выделением аммиака:

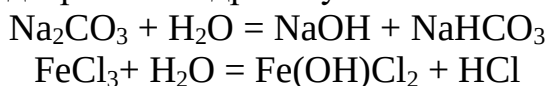


Взаимодействие солей с металлами:

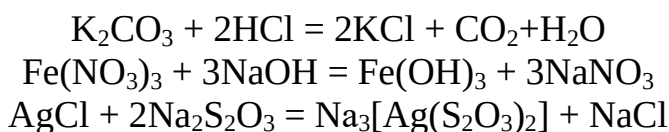


Более активные металлы вытесняют менее активные металлы из растворов солей.

Некоторые соли подвержены гидролизу:



Обменные реакции соли и кислоты, соли с основаниями и взаимодействие солей с солями:

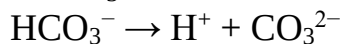
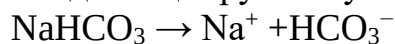


Окислительно-восстановительные реакции, обусловленные свойствами катиона или аниона:



### **Химические свойства кислых солей**

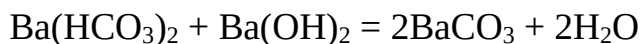
Диссоциация. Кислые соли диссоциируют ступенчато:



Термическое разложение с образованием средней соли:



Взаимодействие солей со щелочью. В результате образуется средняя соль:



### **Химические свойства основных солей**

Термическое разложение:



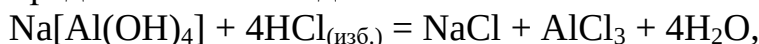
Реакции солей с кислотами – образование средней соли:



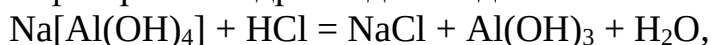
Диссоциация – так же как и кислые соли, основные соли диссоциируют ступенчато.

### **Химические свойства комплексных солей**

Избыток сильной кислоты приводит к разрушению комплекса и образованию двух средних солей и воды:



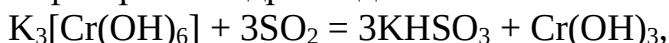
Недостаток сильной кислоты приводит к образованию средней соли активного металла, амфотерного гидроксида и воды:



Взаимодействие слабой кислоты с солью образует кислую соль активного металла, амфотерный гидроксид и воду:



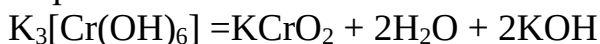
При действии углекислого или сернистого газа получают кислую соль активного металла и амфотерный гидроксид:



Реакция солей, образованных сильными кислотами с катионами  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , приводит к взаимному усилению гидролиза. Продукты реакции — два амфотерных гидроксида и соль активного металла:



Разлагаются при нагревании:



**Кислоты** — сложные вещества, состоящие из атомов водорода, способных замещаться на атомы металлов, и кислотных остатков.

Кислоты делят на следующие виды:

- *одноосновные*, молекулы которых содержат один атом водорода:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCN}$  и др.;

- *двухосновные*, молекулы которых содержат два атома водорода:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и др.;

- *трехосновные*, молекулы которых содержат три атома водорода:  
 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .

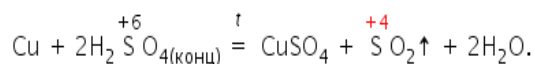
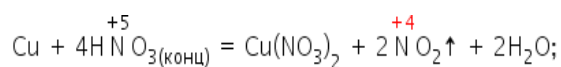
### Химические свойства кислот

К общим свойствам кислот относят свойства, обусловленные наличием ионов водорода в их растворах: взаимодействие с индикаторами, а также образование солей при взаимодействии с металлами, основными и амфотерными оксидами, основаниями и солями.

| Реагент          | Уравнение реакции образования соли                                                                   |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.<br>Металл     | $\text{Mg} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$                                       |
| 2.<br>Оксид:     |                                                                                                      |
| а)<br>основный   | $\text{MgO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$                         |
| б)<br>амфотерный | $\text{ZnO} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$                                      |
| 3.<br>Основание  | $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$                                        |
| 4. Соль          | $2\text{HNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ |

Растворы кислот *меняют окраску* таких индикаторов, как лакмус и метилоранж, на красную.

Помимо общих свойств, кислоты могут проявлять окислительно-восстановительные свойства за счёт кислотных остатков. Вам, например, известны некоторые из таких реакций:



### Получение кислот

1. Бескислородные кислоты получают путем синтеза водородных соединений неметаллов из простых веществ и последующего растворения полученных продуктов в воде.

Неметалл +  $\text{H}_2$  = водородное соединение неметалла;

Неметаллы:  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ , S, Se

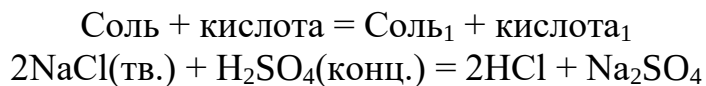
2. Оксокислоты получают взаимодействием кислотных оксидов с водой.

Кислотный оксид +  $\text{H}_2\text{O}$  = оксокислота

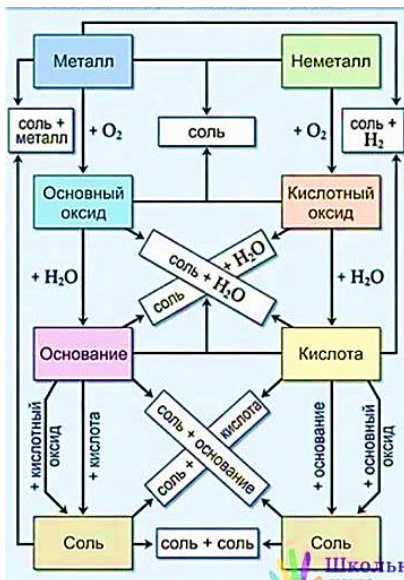




3. Большинство кислот можно получить взаимодействием солей с кислотами.



### Генетическая связь между классами неорганических соединений



### Лекция 3: Строение атома и периодическая система химических элементов

1. Строение атома.
2. Многоэлектронные атомы. Закономерности заполнения орбиталей в атомах.
3. Периодический закон в свете представлений о строении атома

До конца 19 века атом считался конечной неделимой частицей материи. Однако в конце 19 века были сделаны следующие открытия:

- 1) открытие катодных лучей (1879 г.);
- 2) открытие радиоактивности (1896 г.);
- 3) рентгеновских лучей (1895 г.);
- 4) электролиза и фотоэлектрического эффекта;
- 5) открытие электрона (1897 г.).

Все эти открытия свидетельствовали о том, что атом — это сложная частица и состоит из более мелких частиц. Поэтому был предложен ряд моделей строения атома.

#### Модель атома Томсона (1903 г.).

По Томсону атом состоит из положительного заряда, равномерно распределенного по всему объему атома. Этот положительный заряд нейтрализуется электронами, которые колеблются внутри этого положительного заряда.

Эта модель была опровергнута опытами Резерфорда, который создал ядерную модель атома.

### **Ядерная модель атома Э. Резерфорда (1911 г.).**

Согласно этой модели атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. В ядре находится подавляющая часть массы атома (93-99%). Размеры ядра очень малы по сравнению с размерами атома в целом: диаметр атома равен примерно  $10^{-10}$  м, а диаметр ядра равен  $10^{-15}$  -  $10^{-14}$  м. Вокруг ядра вращаются электроны по электронным орбитам подобно тому, как планеты вращаются вокруг Солнца (поэтому эта модель еще называется планетарной).

Эта модель была усовершенствована Нильсом Бором (Дания).

### **Модель атома Бора (1913 г.).**

Нильс Бор создал модель атома. Основные положения теории Бора следующие:

1) Электрон в атоме может вращаться вокруг ядра не по любым, а только по некоторым определенным круговым орбитам, которые называются *стационарными*.

2) Двигаясь по стационарной орбите, электрон не излучает и не поглощает энергии.

3) Поглощение или излучение атомом энергии происходит только при скачкообразном переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую. При этом энергия испускается или поглощается в виде кванта электромагнитного излучения.

Следующим этапом в развитии теории строения атома явилась квантовая механика, которая изучала движение микрочастиц (электрон, фотон, нейтрон и др.). Основным положением квантовой механики является корпускулярно-волновая двойственность микрочастиц (электрона, фотона, нейтрона и других маленьких частиц), т.е. микрочастица обладает и свойствами частицы, и свойствами волны. Впервые корпускулярно-волновая двойственность была доказана для света. С одной стороны, свет состоит из микрочастиц (фотонов), переносящих кванты энергии. С другой стороны, свет распространяется как волна и характеризуется длиной волны  $\lambda$ . Явления дифракции и интерференции света доказывают его волновую природу. В то же время свет обладает массой, энергией, давлением, вызывает фотоэффект, т.е. проявляет свойства частицы.

Энергия фотона выражается уравнением Планка (1900 г.):

$$E = h \cdot \nu, \quad (3.1)$$

где  $h$  – постоянная Планка,

$\nu$  - частота колебания света.

В то же время фотон с энергией  $E$  обладает и массой " $m$ " в соответствии с уравнением Эйнштейна (1905 г.), которое справедливо как для макротел (больших тел), так и для микрочастиц:  $E = mc^2$ ,

где  $c$  – скорость света. Отсюда получаем:  $h\nu = mc^2$ .

Так как  $\nu = c/\lambda$  (где  $\lambda$  - длина волны света), то получим:  $h \cdot c/\lambda = mc^2$ . После сокращений получим:

$$\lambda = h/mc \quad - \text{уравнение де Бройля.} \quad (3.2)$$

В 1924 г. Луи де Бройль предположил, что корпускулярно-волновые свойства имеют не только фотоны света, но и все микрочастицы (в том числе и электрон). Поэтому для электрона можно записать уравнение, аналогичное уравнению (3.2):

$$\lambda = h/mv \quad (3.3)$$

Согласно этому уравнению, микрочастице (например, электрону) массой « $m$ » и движущейся со скоростью  $v$ , соответствует волна длиной  $\lambda$ . Другими словами: каждая движущаяся микрочастица одновременно обладает свойствами волны.

Предположение де Бройля о наличии у электрона волновых свойств была подтверждена на опыте, когда в 1927 г. было установлено для электрона явление дифракции, причем длина волны электрона совпадала с рассчитанной по уравнению де Бройля и равна  $10^{-10}$  м, т.е. соизмерима с размерами атомов.

В 1926 г. австрийский физик Э. Шредингер предложил волновое уравнение:

$$(\delta^2\psi/\delta x^2) + (\delta^2\psi/\delta y^2) + (\delta^2\psi/\delta z^2) + (8\pi^2m/h^2) (E - U) \psi = 0, \quad (3.4)$$

где  $\psi$  – (ПСИ) – волновая функция, описывающая волновое движение электронов в атоме,

$x, y, z$  – координаты трехмерного пространства,

$h$  – постоянная Планка,

$m$  – масса электрона,

$E$  – полная (общая) энергия электрона,

$U$  – потенциальная энергия электрона.

Таким образом, волновое уравнение Шредингера связывает волновую функцию  $\psi$  с энергией электрона  $E$  и с координатами электрона в атоме ( $x, y, z$ ). Волновая функция  $\psi$  соответствует амплитуде волны (но до конца физический смысл  $\psi$  не установлен), поэтому  $\psi$  может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Важный физический смысл имеет квадрат волновой функции, а именно

$\psi^2 \cdot \Delta V$  – это произведение представляет собой вероятность нахождения электрона в малом объеме атома  $\Delta V$ . Решая уравнение Шредингера, можно для данного значения энергии электрона  $E$  и заданных значений  $x, y, z$  рассчитать значение  $\psi$ , а значит и  $\psi^2$ , т.е. найти вероятность нахождения

электрона в данной точке атома с координатами  $x, y, z$ . Рассчитывая  $\psi$  при других значениях энергии  $E$ , можно описать движение электрона в атоме.

Корпускулярно-волновую двойственность электрона объясняет установленный В. Гейзенбергом (1927 г.) принцип неопределенности: невозможно одновременно точно определить местонахождение (координату  $x$ ) электрона и его скорость  $v$ , т.е.  $\Delta x \cdot \Delta v \geq h/m$ , т.е. произведение неопределенностей координаты  $\Delta x$  и скорости  $\Delta v$  никогда не может быть меньше  $h/m$ , т.е. некоторой постоянной величины (где  $m$  – масса электрона,  $h$  – постоянная Планка).

Чем точнее определены координаты электрона в атоме (т.е. чем меньше неопределенность  $\Delta x$ ), тем менее точно определена скорость  $v$  электрона (т.е. больше  $\Delta v$ ) и наоборот. Так, если положение электрона определено с точностью  $\Delta x = 10^{-12}$  м, т.е. довольно точно, то неопределенность в скорости  $\Delta v$  будет равна 58 000 км/сек (при скорости электрона примерно 2000 км/сек), т.е. ошибка в определении скорости в 29 раз больше, чем сама скорость, поэтому скорость мы не определили.

На основании принципа неопределенности характер движения электрона в атоме не может быть точно установлен. Поэтому представления об электроны только как о материальной точке, движущейся в атоме по определенным орбитам (с точки зрения ядерной модели атома Э. Резерфорда), неправильно. Правильнее рассматривать лишь вероятность нахождения электрона в том или ином месте атома (и эта вероятность пропорциональна  $\psi^2$ ). Поэтому рассматривают изображение электрона «размазанного» (распределенного) по всему объему атома в виде электронного облака. Чем плотнее расположены точки в том или ином месте атома, тем больше величина  $\psi^2$ , т.е. больше вероятность нахождения электрона в этом месте атома, тем больше плотность электронного облака.

Таким образом, электронное облако – это модель, описывающая состояние электрона в атоме с точки зрения квантовой механики. Пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно пребывание электрона в атоме, называется атомной орбиталью.

Для энергетической характеристики электрона в атоме необходимо указать значения четырех квантовых чисел: главного, побочного, магнитного и спинового квантовых чисел. Разберем их в отдельности.

1) *Главное* квантовое число « $n$ » характеризует энергию электрона в атоме, размеры электронного облака и его удаленность от ядра. Оно принимает значения целых чисел, т.е.  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 \dots$

Состояние электрона в атоме, которое характеризуется определенным значением главного квантового числа « $n$ », называется энергетическим уровнем электрона в атоме. Если  $n = 1$ , то электрон находится на первом энергетическом уровне; если  $n = 2$ , то на втором уровне и т.д. При этом чем больше значение « $n$ » (т.е. больше номер энергетического уровня), тем больше энергия электрона в атоме, тем больше размер электронного облака, а значит больше облако удалено от ядра.

Номер главного квантового числа « $n$ » совпадает с номером периода, в котором находится данный элемент в таблице Д. И. Менделеева.

2) Побочное (или орбитальное) квантовое число « $l$ » характеризует форму электронного облака. Оно принимает значения целых чисел от 0 до  $(n - 1)$ , т.е.  $l = 0, 1, 2, 3 \dots (n - 1)$ . Обычно численные значения « $l$ » заменяют буквенными обозначениями:

|                       |   |   |   |   |
|-----------------------|---|---|---|---|
|                       | 0 | 1 | 2 | 3 |
| Буквенное обозначение | s | p | d | f |

Состояние электрона в атоме, которое характеризуется определенным значением побочного квантового числа  $l$ , называется энергетическим подуровнем электрона в атоме. Если  $l = 0$ , то это S – подуровень, если  $l = 1$ , то p – подуровень и т.д. (см. таблицу). S - электронное облако имеет форму шара. P - электронное облако имеет форму гантели или объёмной восьмерки.

Таким образом, « $l$ » характеризует форму электронного облака и распределение электронов данного энергетического уровня по подуровням. Число подуровней на данном уровне равно номеру этого уровня, т.е. на первом уровне - один S-подуровень, на втором уровне - два подуровня (S – и p- подуровни), на третьем уровне - три подуровня (S, p, d – подуровни) и на четвертом уровне - четыре подуровня (S, p, d, f – подуровни).

3) Магнитное квантовое число  $m_l$  (или просто  $m$ ) характеризует расположение орбиталей (электронных облаков) в пространстве. Оно принимает значения всех целых чисел от  $-l$  до  $+l$ , включая ноль. Магнитное квантовое число  $m_l$  характеризует число орбиталей в данном подуровне. Так, если S – подуровень ( $l = 0$ ), то  $m_l = 0$ , т.е. принимает одно значение. Это значит, что на S – подуровне находится одна S – орбиталь ( $\square$ ). Если  $l = 1$  (т.е. p – подуровень), то  $m_l = -1, 0, +1$ , т.е. принимает 3 значения. Это значит, что на p – подуровне находится 3 орбитали: одна орбиталь расположена по оси x, другая - по оси y и третья орбиталь – по оси z.

Если  $l = 2$  (т.е. d – подуровень), то  $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ , т.е. на d – подуровне 5 орбиталей. Аналогично на f – подуровне ( $l = 3$ ) будет 7 орбиталей.

Состояние электрона в атоме, характеризующееся определенными значениями квантовых чисел  $n, l, m_l$  называется атомной орбиталью. Например,  $2p_x$  – орбиталь – это состояние электрона в атоме, для которого  $n = 2, l = 1$  и  $m_l = +1$ .

4) Спиновое квантовое число  $m_s$  (или просто S) характеризует вращение электрона вокруг собственной оси (электрон может вращаться вокруг своей оси или почасовой стрелке или против часовой стрелки). Поэтому  $m_s$  принимает только два значения:  $+1/2$  или  $-1/2$ . Графически спин электрона обозначается стрелкой. Обозначение  $\uparrow\downarrow$  показывает, что это два электрона с антипараллельными спинами, т.е. у одного электрона  $m_s = +1/2$ , а у другого электрона  $m_s = -1/2$ . Электроны с параллельными спинами обозначаются  $\uparrow\uparrow$ . У этих электронов  $m_s$  или  $+1/2$  или у обоих электронов  $m_s = -1/2$ .

Электроны в атоме распределяются в соответствии со значениями их четырех квантовых чисел и с учетом следующих правил (или принципов):

1) Принцип Паули (1925 г.). В атоме не может быть даже двух электронов, у которых все четыре квантовых числа ( $n$ ,  $l$ ,  $m_s$ ,  $m_l$ ) были бы одинаковыми.

Из принципа Паули следует, что на одной атомной орбитали, которая характеризуется определенными значениями  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  может находиться не более двух электронов с антипараллельными спинами  $\uparrow\downarrow$  (т.е. у одного электрона  $m_s = +1/2$ , а у второго электрона  $m_s = -1/2$ ).

2) Правило Хунда. При устойчивом (невозбужденном) состоянии атома абсолютное значение суммарного спина электронов в пределах энергетического подуровня должно быть максимальным (т.е. орбитали данного подуровня заполняются сначала неспаренными электронами).

Например, возьмем р-подуровень, на трех орбиталях которого надо разместить три электрона. Это можно сделать тремя способами:

Абсолютное значение суммарного спина равна:

$$a) \left| \uparrow \uparrow \uparrow \right|$$

$$a) \left| 1/2 + 1/2 + 1/2 \right| = 3/2$$

$$б) \left| \uparrow \downarrow \uparrow \right|$$

$$б) \left| 1/2 - 1/2 + 1/2 \right| = 1/2$$

$$в) \left| \uparrow \downarrow \uparrow \right|$$

$$в) \left| 1/2 - 1/2 + 1/2 \right| = 1/2.$$

Абсолютное значение суммарного спина больше всех для способа (а), когда электроны распределяются по одному на каждой орбитали и спины у них параллельны (все стрелки направлены вверх или вниз). Опыт как раз и подтверждает, что самому устойчивому (невозбужденному) состоянию атома будет соответствовать схема «а».

4) Принцип наименьшей энергии. Электроны в атоме заполняют сначала орбитали с меньшей энергией, затем орбитали с большей энергией, затем еще с большей энергией, т.е. электроны дополняют орбитали по мере увеличения их энергии. При этом атом в целом будет обладать наименьшим значением энергии, т.е. атом будет находиться в самом устойчивом (основном) состоянии. В соответствии с принципом наименьшей энергии энергетические подуровни в порядке увеличения энергии располагаются в следующий ряд:

$$1S < 2S < 2p < 3S < 3p < 4S < 3d < 4p < 5S < 4d < 5p < 6S < 5d \approx 4f < 6p < 7S < 6d \approx 5f < 7p.$$

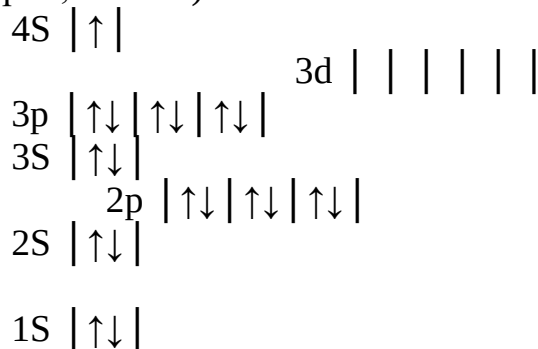
В такой же последовательности электроны будут заполнять орбитали подуровней в атомах. Распределение электронов в атоме, т.е. электронную структуру атома, можно выразить в виде электронной формулы или электронно-структурной схемы.

Электронные формулы показывают распределение электронов в атоме по уровням и подуровням, например,  $1S^2 2S^2 2p^3$ . Цифры 1 и 2 перед буквами показывают номера энергетических уровней. Буквы S и p – это подуровни. Верхние цифры 2 и 3 показывают число электронов в подуровнях.

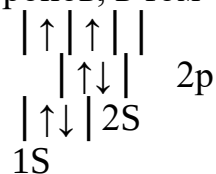
Электронно-структурная схема атома показывает распределение электронов не только по уровням и подуровням, но и по орбиталям. Здесь

также показаны значения энергии электронов в подуровнях. Приняты следующие обозначения  $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & & \\ \hline \end{array}$ : клетка или квантовая ячейка обозначает орбиталь, стрелка обозначает электрон, направление стрелки (вверх или вниз) обозначает ориентацию спина электрона. Пустая клетка обозначает свободную орбиталь. Составим, например, электронную формулу и электронно-структурную схему атома калия. Заряд ядра атома калия равен +19. Значит, в атоме находится 19 электронов, которые надо распределить по уровням, подуровням и орбиталям, используя принцип наименьшей энергии и принцип Паули.  $1S^2 2S^2 2p^6 3S^2 3p^6 \underline{4S^1}$  – электронная формула (подчеркнут валентный электрон).

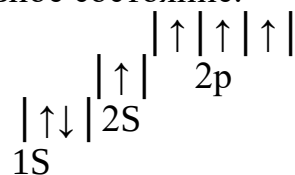
Калий является S – элементом, так как в последнюю очередь электронами заполняется 4S – подуровень (одним электроном). Он находится в 4 периоде периодической системы элементов, так как у него 4 энергетических уровня ( $n = 4$ ) и в 1 группе (так как у него один валентный электрон, т.е.  $4S^1$ ).



Возьмем атом углерода, его электронная формула  $1S^2 2S^2 2p^2$ , т.е. всего 6 электронов, в том числе 4 валентных электрона ( $2S^2 2p^2$ ).



Электронно-структурная схема атома углерода, соответствует основному состоянию атома углерода, т.е. электроны распределены по орбиталям в соответствии с принципом наименьшей энергии. Это будет самое устойчивое состояние атома углерода. При получении энергии атом углерода переходит в возбужденное состояние, т.е. один электрон с 2S-орбитали переходит на свободную 2p-орбиталь, энергия которой больше, чем энергия 2S-орбитали, поэтому возбужденное состояние атома менее устойчивое, чем основное состояние.

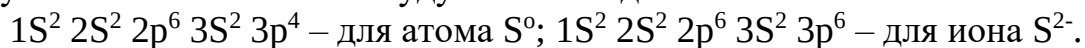


Существует также ионизированное состояние атома. Так, атом натрия может отдать один валентный электрон, превратившись в положительный ион  $\text{Na}^+$ :



В этом случае электронные формулы атома  $\text{Na}^0$  и иона  $\text{Na}^+$  будут следующие:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  – для атома  $\text{Na}^0$ ,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^0$  – для иона  $\text{Na}^+$ .

Атомы неметаллов могут принимать электроны, превращаясь при этом в отрицательный ион, например,  $\text{S}^0 + 2e \rightarrow \text{S}^{2-}$ . В этом случае электронные формулы атома  $\text{S}^0$  и иона  $\text{S}^{2-}$  будут иметь вид:



В таблице Д. И. Менделеева все элементы распределены по периодам и группам.

**Период** – это последовательный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания положительного заряда ядра атомов и начинающийся щелочным металлом и заканчивающийся инертным элементом (инертным газом).

Номер периода характеризует число энергетических уровней в атоме и совпадает с номером внешнего энергетического уровня. В ПСЭ находится 7 периодов. Первые три периода называются малыми, а остальные называются большими периодами. Большие периоды состоят из двух рядов элементов.

Каждый период начинается с двух s-элементов и заканчивается (кроме первого) шестью p-элементами (седьмой период еще не завершен). Кроме того, в больших периодах, начиная с 4 периода, между двумя s-элементами и шестью p-элементами находятся семейства d-элементов (в каждом семействе d-элементов содержится по 10 d-элементов). Всего 4 семейства d-элементов. Кроме того, в ПСЭ находятся два семейства f-элементов (лантаноиды и актиноиды), причем в каждом семействе содержится по 14 f-элементов).

Элементы в ПСЭ делятся также на группы. Всего в таблице Д. И. Менделеева 8 групп. Каждая группа делится на 2 подгруппы: главную и побочную. В главных подгруппах расположены s- и p-элементы, у которых валентные электроны расположены на внешнем энергетическом уровне и их число совпадает с номером группы, в которой находится данный элемент. В побочных подгруппах находятся d-элементы, у которых валентными электронами будут электроны внешнего энергетического уровня, а также d-подуровня предпоследнего уровня (например, у марганца валентные электроны имеют формулу  $3d^5 4s^2$ , т.е. всего 7 валентных электронов).

**Длиннопериодный и короткопериодный варианты ПСЭ.** Короткопериодный вариант ПСЭ – есть малые и большие периоды, причем большие периоды состоят из двух рядов, а два f-семейства (лантаноиды и актиноиды) вынесены из таблицы и помещены отдельно.

Длиннопериодный вариант ПСЭ – каждый период, в том числе и большие, состоит из одного ряда. В этом варианте f-элементы отдельно не выносятся, а находятся в 6 и 7 периодах ПСЭ.



Периодический характер изменения свойств атомов элементов: радиус, энергия ионизации, энергия сродства к электрону, относительная электроотрицательность.

Периодическая система элементов есть наглядный пример проявления различного рода периодичности в свойствах элементов, которая соблюдается по горизонтали (в периоде слева направо), по вертикали (в группе, например, сверху вниз), по диагонали, т.е. какое-то свойство атома усиливается или уменьшается, но периодичность сохраняется.

Рассмотрим, как изменяются некоторые свойства атомов в периодах и группах.

1) *Радиус атома*. Радиус атома определяет размер атома и удаленность внешних электронов от ядра. В периоде слева направо (например, от атома Na к аргону для элементов 3 периода) радиус атома уменьшается, так как положительный заряд ядра от Na к аргону увеличивается, поэтому внешние электроны сильнее притягиваются к ядру, т.е. ближе будут к ядру, отчего радиус (размер) атома уменьшается.

В главных и побочных подгруппах сверху вниз радиус атома увеличивается, так как увеличивается число энергетических уровней в атоме и увеличивается поэтому удаленность внешних электронов от ядра. Но в главных подгруппах радиус атома сверху вниз (например, от лития к францию для элементов 1 группы) увеличивается сильно, а в побочных подгруппах (например, от меди Cu к золоту Au) радиус атома увеличивается мало.

2) *Энергия ионизации (J)* или потенциал ионизации атома – это то количество энергии, которое необходимо затратить для отрыва электрона от атома (т.е. для превращения атома  $\text{Э}^0$  в положительный ион  $\text{Э}^+$ ), т.е.  $\text{Э}^0 + J \rightarrow \text{Э}^+ + e$  или  $\text{Na}^0 + J \rightarrow \text{Na}^+ + e$  или  $\text{Na}^0 - 1e \rightarrow \text{Na}^+ - J$ . Чем легче атом отдает электрон, тем меньше значение энергии ионизации (т.е. меньше надо затратить энергии на отрыв электрона), тем сильнее выражены восстановительные (металлические) свойства атома.

В периоде слева направо ( $\rightarrow$ ) значение энергии ионизации увеличивается, так как положительный заряд ядра увеличивается, а радиус атома уменьшается, поэтому электрон все труднее оторвать от атома. Так, атом натрия будет иметь наименьшую энергию ионизации из всех элементов 3 периода, поэтому он будет самым сильным восстановителем и самым активным металлом. В главных подгруппах сверху вниз (например, от азота к висмуту в 5 группе) значение энергии ионизации уменьшается, так как сильно увеличивается радиус атома. Поэтому восстановительные свойства атомов сверху вниз увеличиваются.

3) *Энергия сродства к электрону* (или сродство к электрону) – это энергия, которая выделяется или затрачивается при присоединении электрона к нейтральному атому  $\text{Э}^0$  с превращением его в отрицательный ион  $\text{Э}^-$ , т.е.:

$\text{Э}^0 + 1e \rightarrow \text{Э}^- \pm E$ . Например,  $\text{Cl}^0 + 1e \rightarrow \text{Cl}^- + E$ . Энергия сродства к электрону может быть как положительна (если она выделяется), так и отрицательна (если она затрачивается). Наибольшим сродством к электрону

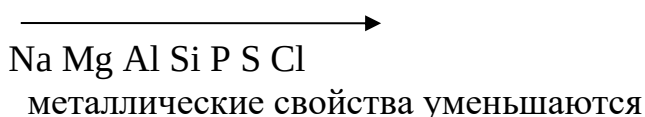
обладают галогены (F, Cl, Br, J), т.е. при присоединении к атомам галогенов электрона выделяется больше всех энергии. И, наоборот, сродство к электрону атомов большинства металлов отрицательно, т.е. энергия в этом случае затрачивается, т.е. присоединение электрона к атомам металла в большинстве случаев энергетически невыгодно.

4) *Электроотрицательность элементов* – это способность атома данного элемента оттягивать к себе электроны от других атомов в данной молекуле (в данном соединении). Таким образом, при образовании связи между двумя атомами разных элементов общая электронная пара смещается к более электроотрицательному элементу, причем это смещение электронов будет тем больше, чем больше различаются электроотрицательности атомов. Например, в молекуле HCl общая электронная пара (H:Cl) смещена к более электроотрицательному атому хлора.

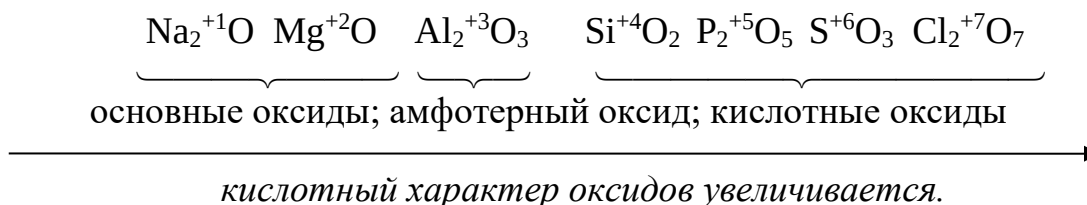
Электроотрицательность (ЭО) элементов в ПСЭ тоже изменяется периодически. В периодах слева направо ( $\rightarrow$ ) ЭО элементов увеличивается, а в главных подгруппах ЭО уменьшается. Чем более типичным металлом является элемент, тем меньше его ЭО. И, наоборот, чем больше ЭО элемента, тем сильнее он проявляет неметаллические свойства. Наибольшая ЭО у фтора, поэтому он самый активный неметалл.

**Периодический характер изменения свойств простых веществ и оксидов элементов.**

В периоде слева направо ( $\rightarrow$ ) увеличиваются окислительные и неметаллические свойства элементов, а восстановительные и металлические свойства уменьшаются. Так, из всех элементов 3 периода натрий будет самым активным металлом и самым сильным восстановителем, а хлор – самым сильным окислителем.



Свойства оксидов элементов тоже изменяются: в периоде слева направо усиливается кислотный характер оксидов, а основной характер уменьшается.



В главных подгруппах сверху вниз основной характер оксидов увеличивается, а кислотный характер (кроме элементов I – II групп) уменьшается.

Для каждого атома в принципе возможно неограниченное число

отдельных состояний, различающихся по своей энергии. Среди них одно единственное состояние с наименьшей энергией называется нормальным или невозбужденным. Все остальные энергетические состояния с большим запасом энергии называются возбужденными. Для перевода атома из нормального в возбужденное состояние необходимо сообщить ему некоторую энергию – энергию возбуждения. Когда речь идет об электронной структуре атомов, имеют в виду прежде всего их нормальное состояние.

При переходе атома из возбужденного в нормальное состояние полностью восстанавливается структура электронной оболочки. Если строение атомов можно было бы описать классической физикой, отражающей непрерывность изменения свойств, атомы одного и того же химического элемента в нормальном состоянии имели бы различные электронные структуры и утратили свою индивидуальность. При этом исчезло бы различие между элементами и само понятие химического элемента утратило бы свой смысл. Существование химических элементов с их специфическими свойствами связано с квантовыми закономерностями, согласно которым структура электронной оболочки атома в нормальном состоянии однозначно определяется зарядом ядра или порядковым номером элемента в Периодической системе. При заполнении электронных слоев и оболочек атомы подчиняются: 1) условию минимума энергии, согласно которому электроны сначала заселяют вакантные орбитали с минимальной энергией; 2) правилу Гунда — на вырожденных орбиталях заполнение электронами происходит так, чтобы атом имел максимальное число параллельных спинов.

Рассмотрим связь между электронным строением атомов и положением элементов в короткой 8-клеточной Периодической системе. У каждого последующего элемента Периодической системы на один электрон больше по сравнению с предыдущим.

Наиболее прост первый период Системы, состоящий лишь из двух элементов. У водорода единственный электрон заселяет наинизшую энергетическую орбиталь  $1s$ , а у гелия на этой же орбитали два электрона с антипараллельными спинами. Гелием заканчивается первый период системы и исчерпаны все вариации квантовых чисел при  $n = 1$ . Таким образом, атом гелия полностью формирует наиболее близкий к ядру  $K$ -слой.

Формирование  $L$ -слоя ( $n = 2$ ) начинается с лития, у которого имеется три электрона. Два первых электрона, как у гелия, заполняют  $K$ -слой. Третий электрон лития не может находиться в этом слое, так как на  $1s$ -орбитали электронных вакансий нет. Помещение третьего электрона на  $s$ -орбиталь, максимальная электронная емкость которой равна двум, противоречило бы принципу Паули. У последнего элемента второго периода неона все  $s$ - и  $p$ -орбитали при  $n = 2$  заполнены.

Третий период ( $n = 3$ ) начинается с натрия, электронная формула которого  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  или, согласно табл. 3,  $[\text{Ne}]3s^1$ . У аргона заполняются полностью все  $s$ - и  $p$ -оболочки при  $n = 3$ . Аргонем заканчивается третий период Периодической системы. Однако не исчерпаны все возможности

вариации квантовых чисел при главном квантовом числе, равном трем. При  $n = 3$  существуют пять  $3d$ -орбиталей ( $l = 2$ ), каждая из которых вмещает по два электрона. Пока все эти орбитали вакантны, а следующим после аргона элементом является калий — первый представитель четвертого периода Системы.

Хотя в третьем слое остается незаполненной вся  $d$ -оболочка (10 вакансий), у калия и кальция начинается заполняться четвертый слой ( $n = 4$ ). Об этом свидетельствуют спектры и химические свойства этих элементов, являющихся химическими аналогами соответственно натрия и магния. Если у последних наружными являются  $3s$ -электроны, то у калия и кальция наиболее удалены от ядра периферические электроны  $4s$ .

Начиная с 21-го элемента скандия заполняется  $3d$ -оболочка, которая формально принадлежит предыдущему слою при  $n = 3$ . Поэтому в четвертом ряду Периодической системы слева направо не наблюдается заметного убывания металлических свойств, так как на внешнем электронном слое ( $n = 4$ ) имеется всего два электрона  $4s^2$ . Исключение вставляет лишь хром, для которого наблюдается «провал» одного электрона с  $4s^2$  на  $3d$ . Провалы электронов наблюдаются и для других элементов. Они оправданы энергетически, т.е. подчиняются принципу наименьшей энергии, и находят экспериментальное подтверждение при изучении тонкой структуры спектров.

Полностью  $3d$ -оболочка укомплектована у цинка, у которого на ней все 10 электронов. У галлия, подобно алюминию, появляется один электрон на  $p$ -оболочке, точнее на  $4p^1$ . Четвертый период заканчивается также благородным газом криптоном с полностью заполненной  $4p^6$ -оболочкой. Между кальцием ( $4s^2$ ) и галлием ( $4p^1$ ) как бы «вклиниваются» десять элементов от скандия до цинка, для которых характерно заселение электронами  $3d$ -орбиталей. Эти металлы  $Sc \rightarrow Zn$  образуют первую десятку элементов вставной декады.

Пятый период аналогичен четвертому. Здесь вторую десятку элементов вставной декады составляют металлы  $Y \rightarrow Cd$ , для которых свойственно заполнение  $4d$ -орбиталей. С индия начинается заполнение  $5p$ -оболочки, которое заканчивается в атоме ксенона. При этом  $4f$ ,  $5d$  и  $5f$  остаются совершенно вакантными, а пятый период полностью завершен. Объясняется это тем, что периоды формируются быстрее, чем квантовые слои. Эта закономерность четко прослеживается, начиная с третьего периода.

В шестом периоде после лантана, у которого на оболочке  $5d$  появляется один электрон, следуют 14 лантаноидов. Для них характерно заполнение в общем  $4f$ -оболочки. Один электрон на  $Sd$ -орбитали (как у лантана) сохраняется только у гадолиния ( $Z = 64$ ) и лютеция ( $Z = 71$ ). Поскольку у лантаноидов, представителей шестого периода, происходит заполнение глубоколежащего внутреннего ( $n - 2$ )-слоя, структура внешнего и второго снаружи слоя совершенно идентична. Это является определяющим в химическом поведении лантаноидов, оно объясняет аномально сильно выраженную аналогию в химических свойствах этих элементов.

Второй электрон на  $Sd$ -оболочке появляется только у гафния ( $Z = 72$ ). А

полностью *Sd*-орбитали заполняются у атома ртути. Таким образом, десять металлов от лантана до ртути (без лантаноидов) входят в третью десятку элементов вставной декады. Тогда лантаноиды, у которых происходит заселение *4f*-орбиталей, являются вставкой во вставку, так как они вклиниваются между лантаном и гафнием. У таллия начинается заполнение *6p*-оболочка, которая завершается в атоме радона.

В незаконченном седьмом периоде у Франция начинается, а у радия заканчивается заполнение *7s*-оболочки. Атом актиния, как и лантана, начинается заполнение *d*-оболочки. В случае актиния это будут *6d*-орбитали. Актиноиды (90–103) застраивают *5f*-оболочку. Так как с ростом порядкового номера разница в энергиях соответствующих орбиталей делается все меньше, в атомах актиноидов происходит своеобразное соревнование в заполнении *5f*- и *6d*-орбиталей, энергии которых очень близки.

У 104-го элемента курчатовия, открытого в Дубне под руководством акад. Флерова Г. Н., очередной электрон заселяет *6d*-оболочку, доводя ее до  $6d^2$ . Поэтому курчатовий является химическим аналогом гафния, что доказано экспериментально. По-видимому, у 105-го элемента (впервые также полученного в лаборатории акад. Флерова в 1969 г.) *6d*-оболочка будет состоять из трех электронов, т. е. 105-й элемент должен быть химическим аналогом тантала экатанталом.

Особенности заполнения электронных слоев и оболочек атомов Периодической системы:

1. Номер периода совпадает с максимальным значением главного квантового числа для элементов данного периода, т. е. начало каждого периода совпадает с началом нового электронного слоя.

2. Каждый период начинается с элементов (водорода и щелочных металлов), для которых наружная оболочка состоит из одного электрона  $ns^1$ . Завершается любой период благородным газом с октетной (кроме гелия) внешней электронной оболочкой  $ns^2np^6$  при  $n > 1$ .

3. У типических элементов и элементов главных подгрупп, непосредственно следующих за типическими по вертикали, заполняются либо внешние *ns*-оболочки (I и II группы), либо внешние *np*-оболочки (III–VIII группы). Первые, для которых характерно заселение *ns*-оболочек, называются *s*-элементами, а вторые с заполняющимися *np*-оболочками именуются *p*-элементами. У элементов побочных подгрупп, включая побочную подгруппу VIII группы, происходит заполнение внутренних  $(n - 1)$  *d*-оболочек (если не считаться с отдельными провалами электронов). Они называются *d*-элементами.

4. Для лантаноидов и актиноидов характерно заполнение глубинных  $(n - 2)$  *f*-оболочек (соответственно *4f*- и *5f*-оболочек). Поэтому лантаноиды и актиноиды относят к *f*-элементам.

5. Для элементов-аналогов наблюдается одинаковое число электронов на одноименных оболочках при разных значениях главного квантового числа. Поэтому физический смысл Периодического закона заключается в

периодическом изменении свойств элементов в результате периодически возобновляющихся сходных электронных оболочек атомов при последовательном возрастании значений главного квантового числа.

Таким образом, с ростом порядкового номера заполнение орбиталей происходит в следующем порядке:

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

не завершены

В полудлинной 18-клеточной Периодической системе отсутствуют побочные подгруппы, так как элементы вставной декады занимают клетки между *s*- и *p*-элементами. Такую систему легко разбить на отдельные секции (рис. 3.1) по расположению в ней *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов. Секция, обозначенная *s*, содержит по два элемента каждого периода, секция *p* — по шесть, секция *d* — по десять и т. д. в соответствии с максимальной электронной емкостью той или иной оболочки. Такое естественное расчленение Периодической системы на отдельные секции еще раз демонстрирует ее неразрывную связь со строением электронных оболочек атомов химических элементов.

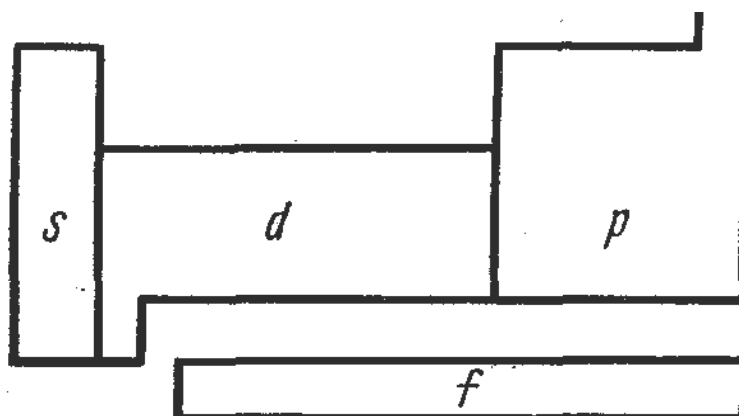


Рисунок 3.1 – Секции полудлинной формы Периодической системы со схемой заполнения *s*-, *p*-, *d*- и *f*-орбиталей

Однако в полудлинном варианте Периодической системы *f*-элементы продолжают оставаться за ее пределами. От этого недостатка свободна длиннопериодная 32-клеточная Периодическая система. В ней лантаноиды и актиноиды вставлены между III В и IVB группами *d*-элементов. В длиннопериодном варианте Системы видно, что *f*-элементы (лантаноиды и актиноиды) являются вставкой во вставку из *d*-элементов.

### **Электронная структура атома и свойства элементов.**

Как было показано, структура электронной оболочки атомов химических элементов изменяется периодически с ростом порядкового номера элемента. Поскольку свойства являются функцией строения электронной оболочки, они должны находиться в периодической зависимости

от заряда ядра атомов. И действительно, для самых разнообразных характеристик элементов указанная зависимость выражается периодическими кривыми, имеющими ряд максимумов и минимумов. Даже такие на первый взгляд непериодические свойства, как удельная теплоемкость простых веществ, частоты линий рентгеновского спектра элементов и т. д., при внимательном анализе оказываются периодическими. Объясняется это тем, что периодичность присуща всей электронной оболочке атомов, а не только ее внешним слоям. Рассмотрим кратко наиболее важные периодические свойства элементов.

Одним из важнейших свойств химического элемента, непосредственно связанным со структурой электронной оболочки, является ионизационный потенциал. Последний является мерой работы, необходимой для отрыва наиболее слабо связанного электрона из атома в его нормальном состоянии. Это будет потенциал ионизации первого порядка и который отвечает процессу  $\text{Э} = \text{Э}^+ + e^-$ . Энергию ионизации можно выразить в любых единицах, имеющих размерность энергии (например, в килокалориях), но чаще всего ее измеряют в электронвольтах. Для многоэлектронных атомов в принципе существует столько энергий ионизации сколько электронов в атомах. От атомов химических элементов можно последовательно оторвать все электроны, сообщив дискретные значения потенциалов  $I_1, I_2, I_3$  и т. д. При этом  $I_1 < I_2 < I_3 \dots$ . В табл. 6 приведены потенциалы ионизации различных порядков для элементов первых двух периодов Периодической системы. При сравнении величин ионизационных потенциалов разных порядков для атомов одного и того же элемента обращает на себя внимание сравнительная легкость отрыва электронов наружных слоев. Так, для атома лития первый ионизационный потенциал равен 5,39 В, а энергии ионизации второго и третьего порядков соответственно равны 75,62 и 122,42 В. Удаление одиночного электрона наружного слоя  $2s^1$  ( $I_1 = 5,39$  В) происходит несравненно легче, чем двух электронов внутреннего слоя ( $I_2 = 75,62$  и  $I_3 = 122,42$ ), т. е.  $I_1 < I_2 < I_3$ . У азота для отрыва первых пяти электронов второго от ядра слоя ( $n = 2$ ) требуются лишь десятки электронвольт, а удаление двух электронов внутреннего слоя с главным квантовым числом  $n = 1$  сопровождается затратой энергии в сотни электронвольт. Для элементов второго периода в табл. 1 границы резкого возрастания энергий ионизации обозначены жирной линией.

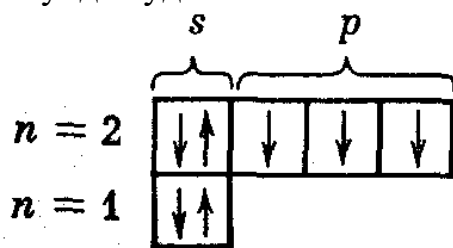
Анализ данных табл. 3.1 позволяет связать более тонкие изменения энергий ионизации с характером заполнения электронных оболочек. Для элементов второго периода при переходе от лития к неону наблюдается возрастание энергии ионизации. Это объясняется увеличением заряда ядра при постоянстве числа электронных слоев. В то же время возрастание энергий ионизации первого порядка происходит внутри периода неравномерно. Так, например, у бора и кислорода наблюдается заметное уменьшение  $I_1$  по сравнению с предшествующими элементами бериллием и азотом. У бериллия внешняя  $2s$ -оболочка заполнена полностью, а потому трудно оторвать один

электрон. У бора один  $p$ -электрон менее прочно связан с ядром, чем  $s$ -электроны бериллия. Отсюда энергия ионизации первого порядка атома бора меньше, чем у атома бериллия.

Таблица 3.1 – Потенциалы ионизации некоторых элементов

| Эле-<br>менты | $I_1$ | $I_2$ | $I_3$  | $I_4$  | $I_5$  | $I_6$  | $I_7$  | $I_8$  | $I_9$ |
|---------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| H             | 13,60 |       |        |        |        |        |        |        |       |
| He            | 24,58 | 54,40 |        |        |        |        |        |        |       |
| Li            | 5,39  | 75,62 | 122,42 |        |        |        |        |        |       |
| Be            | 9,32  | 18,21 | 153,85 | 217,66 |        |        |        |        |       |
| B             | 8,31  | 25,15 | 37,92  | 259,30 | 340,13 |        |        |        |       |
| C             | 11,26 | 24,38 | 47,86  | 64,48  | 391,99 | 489,84 |        |        |       |
| N             | 14,53 | 25,59 | 47,43  | 77,45  | 97,86  | 551,93 | 666,83 |        |       |
| O             | 13,61 | 35,15 | 54,93  | 77,39  | 113,87 | 138,08 | 739,11 | 871,12 |       |
| F             | 17,42 | 34,98 | 62,65  | 87,23  | 114,21 | 157,11 | 185,14 | 953,60 |       |
| Ne            | 21,56 | 41,07 | 63,50  | 97,16  | 126,40 | 157,90 | 207,00 | 239,00 | 1196  |

Строение атома азота в нормальном состоянии в соответствии с правилом Хунда будет



Из схемы видно, что на  $2p$ -орбиталях имеется по одному электрону. У кислорода четвертый электрон  $2p$ -оболочки обязательно попадает на одну из занятых  $p$ -ячеек. Два электрона одной и той же орбитали сильно отталкиваются, а потому  $I_1$  атома кислорода меньше, чем у азота. Таким образом, энергии ионизации отражают дискретность структуры электронных слоев и оболочек атомов химических элементов.

Поскольку ионизационные потенциалы являются функцией строения электронной оболочки атомов, они обнаруживают периодическую зависимость от порядкового номера элементов. Периодическую зависимость



можно проследить и в характере изменения энергий ионизации второго, третьего и т. д. порядков. Наименьшими величинами энергий ионизации первого порядка обладают атомы щелочных металлов. Это объясняется сильным экранированием заряда ядра электронными оболочками атомов благородного газа, которые предшествуют внешнему  $ns^1$ -электрону атомов щелочных металлов.

Эффект экранирования, заключается в уменьшении воздействия на данный электрон положительного заряда ядра из-за наличия между ним и ядром других электронов. Экранирование растет с увеличением числа электронных слоев в атомах и уменьшает притяжение внешних электронов к атомному ядру. Экранированию противоположен эффект проникновения, обусловленный тем, что согласно квантовой механике электрон может находиться в любой точке атомного пространства. Поэтому во внутренних областях атома, близких к ядру; вероятность нахождения даже внешних электронов достигает конечной величины. На рисунке приведено радиальное распределение вероятности  $3s$ -электрона атома натрия, из которого видно проникновение  $3s$ -электрона во внутренние  $K$ - и  $L$ -слои атома. Эффект проникновения увеличивает прочность связи электрона с ядром.

Эффекты экранирования и проникновения можно рассматривать с единой точки зрения, так как формально они являются способом учета взаимного влияния электронов друг на друга.

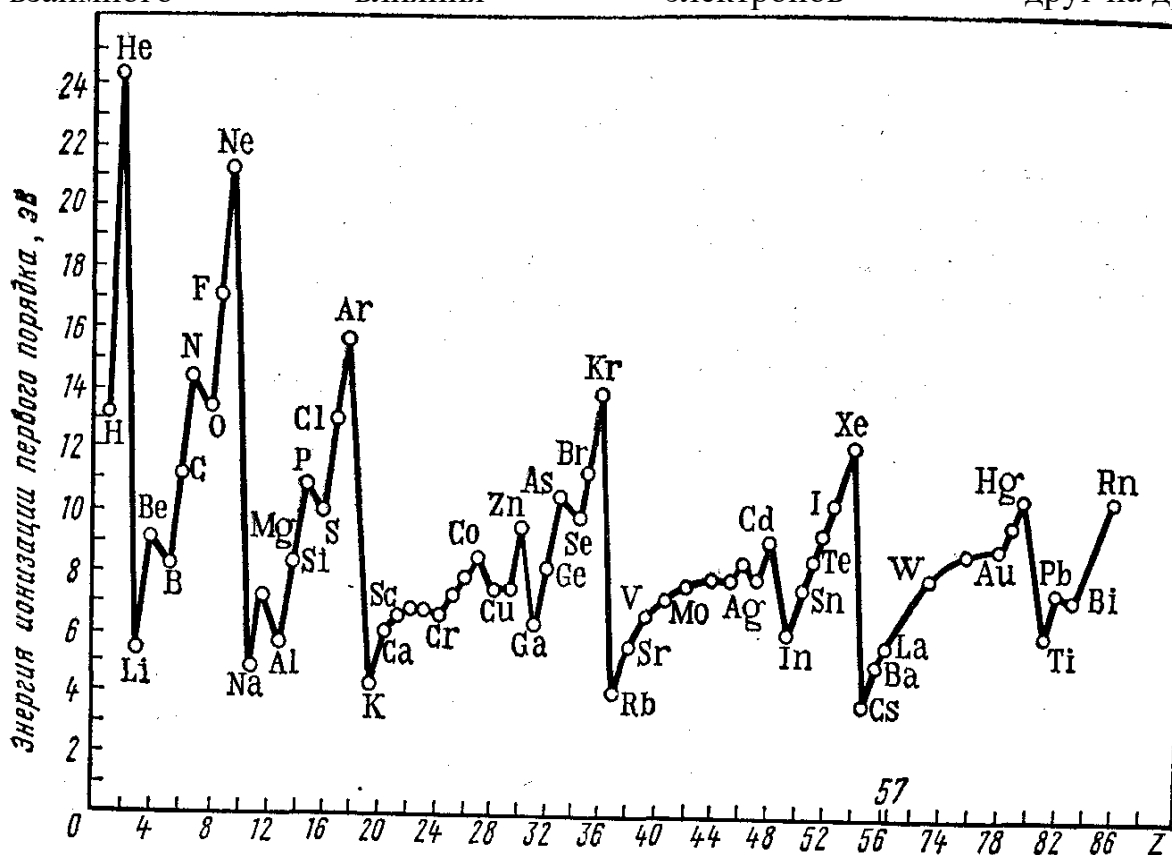


Рисунок 3.2 –Периодическая зависимость ионизационных потенциалов атомов от порядкового номера элемента

Наибольшим проникающим эффектом обладают *s*-электроны, меньшим — *p*-электроны и еще меньшим — *d*- и *f*-электроны. Последние (точнее 4*f*-электроны) практически не имеют эффекта проникновения.

Кроме того, эффект проникновения более характерен для тяжелых атомов с большим числом электронов во внутренних слоях, сквозь которые и проникает внешний электрон. Наконец, проникновение внешних электронов во внутрь атома исключительно сильно выражено для *d*-элементов Периодической системы.

Однако с увеличением числа электронных слоев сильно возрастает расстояние внешнего электрона от ядра, что уменьшает энергию ионизации. Например, для щелочных металлов это играет доминирующую роль по сравнению с увеличением эффекта проникновения. Поэтому в направлении сверху вниз для щелочных металлов наблюдается слабое уменьшение (из-за проникновения внешнего электрона) энергий ионизации первого порядка.

Вследствие ярко выраженного эффекта проникновения *d*-элементов энергии ионизации для металлов вставных декад выше, чем у металлов главных подгрупп. В самих же вставных декадах ионизационные потенциалы сравнительно мало изменяются при переходе от одного элемента к другому. Среди *d*-элементов сравнительно большими значениями энергий ионизации характеризуются металлы, следующие за лантаноидами. Объясняется это проникновением электронов 6*s*-оболочки под Двойной «экран» из 5*d*- и 4*f*-электронов.

Периодически изменяется и сродство к электрону. Под последним понимают энергию, которая выделяется или поглощается при присоединении электрона к нейтральному атому, т. е. энергию процесса  $\text{Э} + e^- = \text{Э}^-$ . Наибольшим сродством к электрону характеризуются *p*-элементы VII группы. Наименьшие (и даже отрицательные величины) сродства к электрону имеют атомы с конфигурацией внешних электронов *ns*<sup>2</sup> и благородные газы.

**Радиусы атомов и ионов.** С точки зрения квантовой механики изолированный атом не имеет строго определенного размера, так как электронная плотность теоретически обращается в нуль лишь на бесконечно большом расстоянии от ядра. В то же время электронное облако практически становится очень размытым уже на отрезке в несколько ангстрем от ядра. Поэтому определять абсолютные размеры атомов невозможно.

Первоначально сложилось представление об эффективных радиусах атомов, проявляющихся в их действиях, т. е. в химических соединениях. Эффективные радиусы\* определяли из экспериментальных данных по межъядерным расстояниям в молекулах и кристаллах. При этом предполагалось, что атомы представляют собой несжимаемые шары, которые соприкасаются своими поверхностями в соединениях. При определении значения эффективного радиуса из межъядерных расстояний в ковалентных молекулах подразумевали ковалентные радиусы, при вычислении их из данных металлических кристаллов — металлические радиусы. Наконец, эффективные радиусы, найденные из кристаллов с преимущественно ионной

связью назывались ионными радиусами. Металлические радиусы получены делением пополам расстояния между центрами двух смежных атомов в кристаллических решетках металлов. Ковалентные радиусы неметаллов также вычислены как половина межъядерного расстояния в молекулах или кристаллах соответствующих простых веществ. Для одного и того же элемента эффективные радиусы (ковалентный, металлический и ионный) далеко не совпадают между собой. Это свидетельствует о зависимости эффективных радиусов не только от природы атомов, но и характера химической связи, координационного числа и других факторов. Изменение эффективных радиусов атомов носит периодический характер (рисунке 3.3).

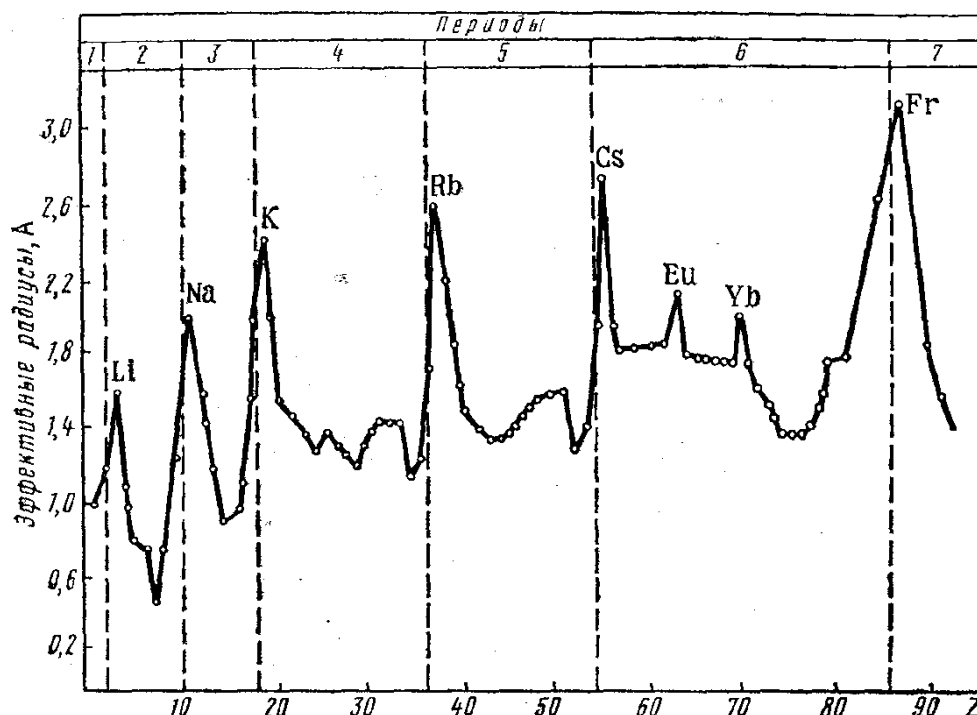


Рисунок 3.3 – Зависимость эффективных радиусов атомов от порядкового номера элемента

В периодах по мере роста заряда ядра эффективные радиусы атомов уменьшаются, так как происходит стяжение электронных слоев к ядру (при их постоянстве для данного периода). Наибольшее уменьшение характерно для *s*- и *p*-элементов. В больших периодах для *d*- и *f*-элементов наблюдается более плавное уменьшение эффективных радиусов, называемое соответственно *d*- и *f*-сжатием. Эффективные радиусы атомов благородных газов, которыми заканчиваются периоды Системы, значительно больше эффективных радиусов предшествующих им *p*-элементов. Значения эффективных радиусов благородных газов получены из межъядерных расстояний в кристаллах этих веществ, существующих при низких температурах. А в кристаллах благородных газов действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса в отличие, например, от молекул галогенов, в которых имеются

прочные ковалентные связи.

В подгруппах Периодической системы эффективные радиусы атомов в целом увеличиваются из-за роста числа электронных слоев. При этом в подгруппах *s*- и *p*-элементов рост эффективных радиусов происходит в большей мере по сравнению с подгруппами из *d*-элементов. Так, например, ниже приведен рост эффективных радиусов атомов в подгруппах германия и хрома:

|                                     |      |      |      |
|-------------------------------------|------|------|------|
| Подгруппа <i>p</i> -элементов ..... | Ge   | Sn   | Pb   |
| Эффективные радиусы атомов, Å       | 1,39 | 1,58 | 1,75 |
| Подгруппа <i>d</i> -элементов ..... | Cr   | Mo   | W    |
| Эффективные радиусы атомов, Å       | 1,27 | 1,39 | 1,40 |

Обращают на себя внимание практически совпадающие значения атомных радиусов для молибдена и вольфрама, хотя эти элементы являются представителями разных периодов Системы. Оказывается, эффективные атомные радиусы *d*-элементов V и VI периодов данной подгруппы примерно одинаковы. Обусловлено это тем, что увеличение радиусов в результате возрастания числа электронных слоев при переходе от V к VI периоду компенсируется *4f*-сжатием при заполнении *f*-оболочки у лантаноидов. Поскольку лантаноиды вклиниваются в самом начале *d*-элементов VI периода, последующие за ними элементы вставной декады характеризуются аномально низкими величинами эффективных атомных радиусов. *4f*-сжатие лантаноидов называется лантаноидной контракцией.

В последнее время в связи с бурным развитием электронно-вычислительной техники получило определенное распространение понятие об орбитальных радиусах атомов. Действительно, за истинный радиус атома условно можно принять геометрическое место точек (относительно ядра) максимума плотности его внешней электронной орбитали. Эти расстояния от ядра до наиболее удаленного от него максимума электронной плотности и представляют собой орбитальные радиусы атомов. Для любого атома может быть только один орбитальный радиус для нормального состояния и сколько угодно значений орбитального радиуса для возбужденных состояний.

Подобно эффективным радиусам орбитальные радиусы атомов также обнаруживают явную периодичность в зависимости от порядкового номера элемента (рисунок 4.4). В пределах каждого периода наибольшим орбитальным радиусом обладает щелочной металл, а наименьшим — атомы благородных газов. В отличие от эффективных радиусов орбитальные радиусы инертных газов хорошо укладываются в общую закономерность уменьшения размеров атомов по мере увеличения заряда ядра внутри данного периода.

Для металлических элементов характерно удовлетворительное совпадение значений эффективных и орбитальных радиусов, чего нельзя сказать относительно типических неметаллов. Из самого понятия орбитального радиуса следует, что он ближе к истинному размеру атома, чем эффективный радиус.

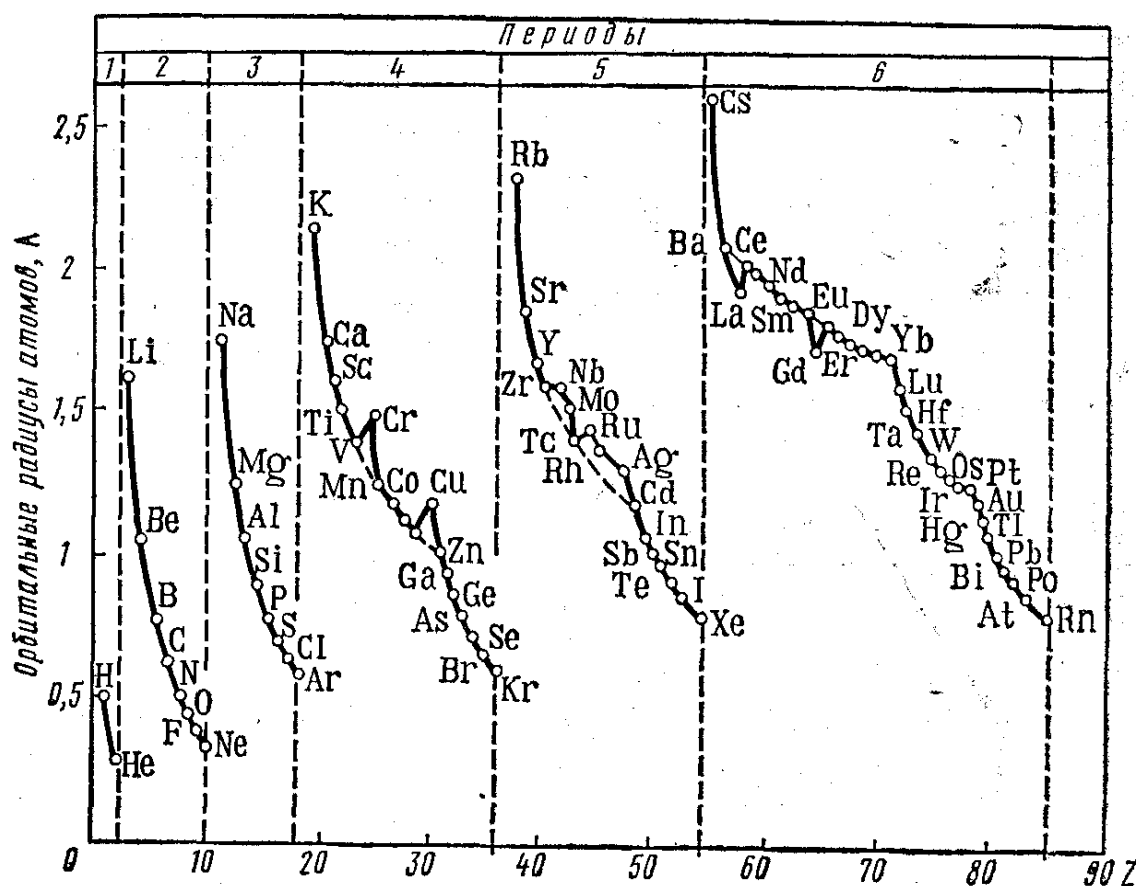


Рисунок 3.4 — Зависимость орбитальных радиусов атомов от порядкового номера элемента

В отличие от эффективного орбитальный радиус является характеристикой нейтрального атома или иона и не зависит от природы химической связи и других факторов. Для предсказания межатомных расстояний в молекулах и кристаллах необходимо знание орбитальных радиусов атомов не только в нормальном, но и в возбужденных состояниях.

Однако даже в настоящее время функционирования мощных компьютеров задача вычисления орбитальных радиусов для возбужденных состояний атомов еще не решена.

По сравнению с возбужденными состояниями легче производится расчет орбитальных радиусов ионов. Для катиона натрия, например, его орбитальный радиус определяется расстоянием от ядра до максимума электронной плотности  $2p$ -электронов ( $L$ -слой на рисунке), так как у  $\text{Na}^+$  отсутствует  $3s$ -электрон. Теоретический расчет орбитальных радиусов анионов аналогичен расчету соответствующих радиусов нормальных состояний.

Переход нейтрального атома в катион (например,  $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+$  со снятием внешнего электронного слоя) сопровождается резким уменьшением орбитального радиуса. Этот факт согласуется как с теорией Бора, так и с выводами квантовой механики. В то же время анионизация ( $\text{F} \rightarrow \text{F}^-$  и т. д.)

почти не изменяет орбитальный радиус нейтрального атома. Это и понятно, поскольку образование аниона, как правило, не связано с возникновением новых электронных слоев и оболочек. Например, при образовании аниона  $\text{Cl}^-$  лишний электрон заполняет внешнюю  $3p$ -оболочку, на которой у атома хлора было 5 электронов. Поэтому орбитальный атомный и ионный радиусы хлора практически не отличаются друг от друга и соответственно равны 0,73 и 0,74 Å.

Таким образом, эффективные радиусы катионов и анионов оказываются в несколько раз превосходящими их орбитальные радиусы. Это указывает на возможное отсутствие в молекулах и кристаллах самостоятельных ионов вообще. Об этом же свидетельствует тот факт, что затрата энергии на отрыв одного электрона от атомов металлов всегда больше, чем выделение ее при присоединении одного электрона к таким атомам, как F, Cl, O, S и др.

**Окислительное число элементов.** Среди формальных понятий химии важнейшим является понятие окислительного числа. Степень окисления, или окислительное число, — воображаемый заряд атома-элемента в соединении, который определяется из предположения ионного строения вещества. Определение степеней окисления элементов основано на следующих положениях:

1. Степень окисления кислорода принимается равной -2. Исключение составляют перекисные соединения ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ), где степень окисления кислорода -1. А в надперекисях ( $\text{KO}_2$ ) и озонидах ( $\text{KO}_3$ ) окислительное число кислорода соответственно  $-1/2$  и  $-1/3$ . Наконец, во фторидах кислорода степень окисления кислорода положительна, например в  $\text{OF}_2$  она равна +2.

2. Водород имеет степень окисления +1. Только в солеобразных гидридах типа  $\text{NaNH}$  его окислительное число равно -1.

3. Окислительное число щелочных металлов равно +1.

4. Окислительное число атомов, входящих в состав простых веществ, равно нулю.

5. В любом ионе алгебраическая сумма всех окислительных чисел равна заряду иона, а в нейтральных молекулах эта сумма равна нулю.

Важность окислительного числа прежде всего заключается в том, что номер группы Периодической системы указывает на высшую положительную степень окисления, которую могут иметь элементы данной группы в своих соединениях. Исключением являются металлы подгруппы меди, кислород, фтор, бром, металлы семейства железа и некоторые другие элементы VIII группы. Кроме того, понятие степени окисления полезно при классификации химических соединений, а также при составлении химических уравнений окислительно-восстановительных реакций. Кривая изменения максимальной положительной степени окисления имеет периодический характер в зависимости от порядкового номера элемента (рисунок 3.5). При этом в пределах каждого периода эта зависимость представляется сложной и своеобразной.

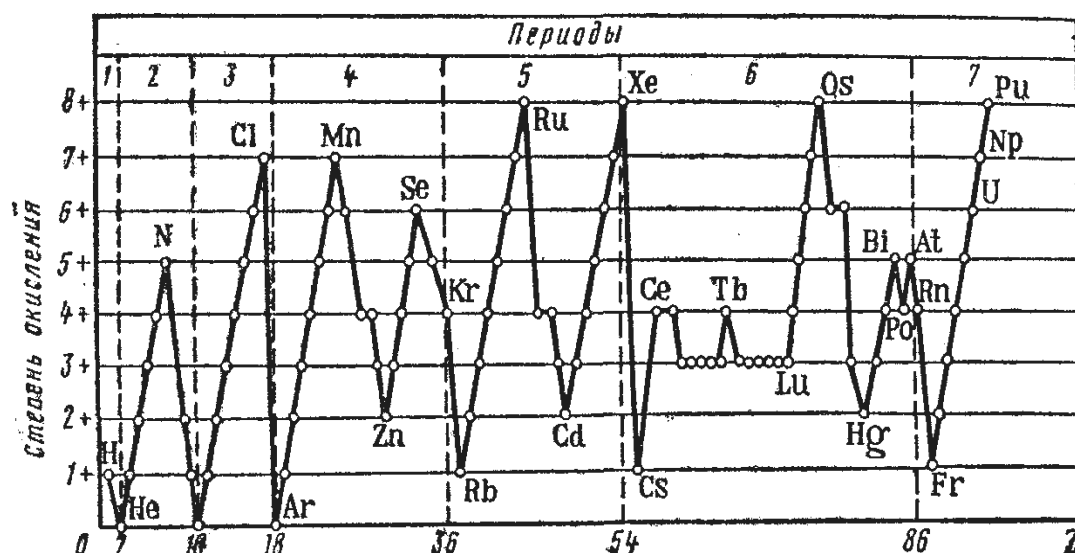


Рисунок 3.5 – Зависимость максимальной положительной степени окисления от порядкового номера элемента

Несмотря на широкое применение в химии понятия степени окисления, оно является сугубо формальным. Во-первых, в настоящее время экспериментально определяемые истинные заряды атомов в соединениях не имеют ничего общего с окислительными числами этих элементов. Так, действительные заряды атомов водорода и хлора в молекуле  $\text{HCl}$  соответственно равны  $+0,17$  и  $-0,17$  (а степени окисления  $+1$  и  $-1$ ). В кристаллах сульфида цинка  $\text{ZnS}$  заряды атомов цинка и серы равны  $+0,86$  и  $-0,86$  вместо формальных степеней окисления  $+2$  и  $-2$ .

Во-вторых, нельзя отождествлять степень окисления с валентностью элемента, если даже абсолютные их значения совпадают. Валентность атома, определяемая как число химических связей, которыми данный атом соединен с другими атомами, не может иметь знака (+ или -) и равняться нулю. Поэтому особенно неудачны выражения «положительная и отрицательная валентность» и тем более «нулевая валентность», бытующие поныне в химической литературе. Рассмотрим пример метана  $\text{CH}_4$ , метилового спирта  $\text{CH}_3\text{OH}$ , формальдегида  $\text{HCHO}$ , муравьиной кислоты  $\text{HCOOH}$  и двуокиси углерода  $\text{CO}_2$ , в которых валентность углерода равна четырем, а степени окисления его равны соответственно  $-4$ ,  $-2$ ,  $0$ ,  $+2$  и  $+4$ . Кроме того, для установления валентности атома требуется знание химического строения соединения, а определение степени окисления производится в отрыве от строения вещества, т.е. формально.

#### Лекция 4: Химическая связь и межмолекулярное взаимодействие атомов различных элементов.

1. Основные типы химической связи. Ковалентная связь.
2. Свойства ковалентной связи и их количественные характеристики.
3. Гибридизация АО. Типы гибридизации и геометрия молекул

Учение о химической связи - центральная проблема современной химии. Это учение развивается давно. Было выделено несколько типов химической связи: ионная, ковалентная (полярная и неполярная), металлическая и водородная связи.

Химическая связь между двумя атомами образуется только в том случае, если при сближении атомов полная энергия системы (т.е. сумма кинетической и потенциальной энергии) уменьшается.

Рассмотрим систему из двух атомов водорода, находящихся на очень большом расстоянии друг от друга, при этом один атом водорода (H) поместим в начало координат. По оси абсцисс на графике (рис. 4.1) отложено расстояние между центрами (т.е. ядрами) атомов водорода (оно обозначено  $r$ ). По оси ординат отложена потенциальная энергия системы  $E$ .

По мере сближения двух атомов H между ними возникают электростатические силы двух типов: во-первых, силы притяжения между положительным ядром одного атома и отрицательным электроном другого атома; во-вторых, силы отталкивания между ядрами разных атомов и между электронами разных атомов. При сближении атомов, у которых электроны с параллельными спинами ( $\uparrow\uparrow$ ) (см. кривую «а»), силы отталкивания всегда преобладают и энергия системы при сближении атомов все время увеличивается (т.е. кривая идет вверх). Поэтому для сближения атомов необходимо затрачивать энергию, а это энергетически невыгодно, поэтому в этом случае молекула  $H_2$  из двух атомов H при их сближении не образуется.

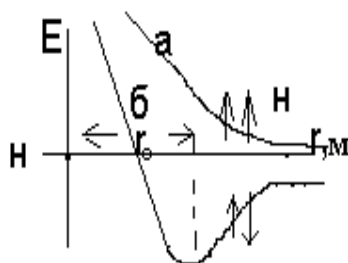


Рисунок 4.1 – Потенциальная энергия системы, состоящей из двух атомов H: а – при параллельных спинах двух электронов; б – при противоположно направленных спинах (антипараллельных) двух электронов.



Если же сближаются атомы Н, у которых электроны с антипараллельными спинами  $\uparrow\downarrow$  (см. кривую «б»), то при сближении атомов вначале преобладают силы притяжения (т.е. кривая идет вниз), а затем преобладают силы отталкивания (кривая идет вверх). Поэтому вначале наблюдается уменьшение потенциальной энергии (т.е. энергия выделяется) и при  $r = r_0 = 0,74 \cdot 10^{-10}$  м система из двух атомов Н обладает наименьшей энергией, т.е. находится в самом устойчивом состоянии. И вот эта устойчивая система из двух атомов Н и будет представлять собой молекулу  $H_2$ .

При дальнейшем сближении атомов энергия возрастает, поэтому сближения атомов Н на расстояние меньше, чем  $r_0$  не происходит.

Таким образом, молекула  $H_2$  образуется при сближении двух атомов Н, имеющих неспаренные электроны с противоположно направленными спинами ( $\uparrow\downarrow$ ).

Схематически механизм образования молекулы  $H_2$  из двух атомов Н можно так показать: образование связи между атомами Н в молекуле  $H_2$  происходит за счет неспаренных электронов двух атомов Н, причем эти электроны с точки зрения квантовой механики представлены в виде  $1s$  – электронных облаков.

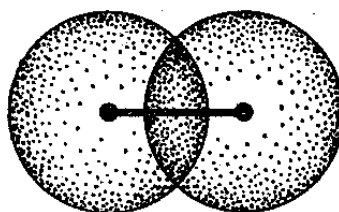


Рисунок 4.2– Схема перекрывания атомных  $1s$  – электронных облаков при образовании молекулы  $H_2$ .

Радиус атома водорода (размер электронного облака) равен  $0,53 \cdot 10^{-10}$  м, а расстояние между ядрами в молекуле  $H_2$  (ядра показаны точками) равно  $0,74 \cdot 10^{-10}$  м, т.е. меньше, чем сумма двух радиусов двух свободных атомов Н (равное  $2 \cdot 0,53 \cdot 10^{-10} = 1,06 \cdot 10^{-10}$  м).

Таким образом, при сближении двух атомов Н и образовании между ними химической связи (т.е. образовании молекулы  $H_2$ ) происходит перекрывание электронных облаков двух связанных атомов, поэтому в пространстве между ядрами в месте перекрывания электронная плотность больше, т.е. вероятность нахождения электронов между ядрами больше. Поэтому возрастает притяжение между положительными ядрами и отрицательной электронной плотностью в месте перекрывания, в результате чего ядра сближаются, т.е. образуется химическая связь в молекуле  $H_2$ . При этом выделяется большое количество энергии при образовании молекулы  $H_2$  из двух атомов, т.е. молекула  $H_2$  более устойчива, чем два отдельных атома Н.

Таким образом, ковалентная связь образуется при перекрывании электронных облаков двух связываемых атомов и чем больше степень перекрывания электронных облаков, тем больше выделяется энергии, а значит образуется более прочная химическая связь.

Мерой прочности химической связи является энергия связи – это есть энергия, которую нужно затратить для разрыва связи. За энергию связи можно также считать энергию, которая выделяется при образовании связи. Энергия связи измеряется в Дж, кДж. Чем больше энергия связи, тем прочнее связь. Энергия связи зависит от природы атомов, образующих связь; от кратности связи между атомами.

Пример:  $\text{H} - \text{H}$   $E = 436$  кДж/моль;  $\text{H} - \text{Cl}$   $E = 431$  кДж/моль;  $\text{Cl} - \text{Cl}$   $E = 242$  кДж/моль.

Длина химической связи - это расстояние между центрами атомов, образующих химическую связь между собой, т.е. расстояние между ядрами двух атомов. Длина связи зависит от природы атомов, образующих между собой связь и от кратности связи между атомами. Как правило, с увеличением энергии связи длина связи уменьшается (в однотипных соединениях), с увеличением кратности связи длина связи уменьшается.

$\text{H} - \text{H}$  ( $0,74 \cdot 10^{-10}$  м);  $\equiv \text{C} - \text{C} \equiv$  ( $1,54 \cdot 10^{-10}$  м);  $= \text{C} = \text{C} =$  ( $1,34 \cdot 10^{-10}$  м);  $- \text{C} \equiv \text{C} -$  ( $1,20 \cdot 10^{-10}$  м).

#### **$\sigma$ - и $\pi$ - связи.**

Химическая связь образуется при перекрывании электронных облаков атомов, причем это перекрывание может происходить разными способами.

Если перекрывание электронных облаков (атомных орбиталей) происходит по общей линии, соединяющей центры двух атомов, то образуется  **$\sigma$  - связь**, например (рисунок 5.3).

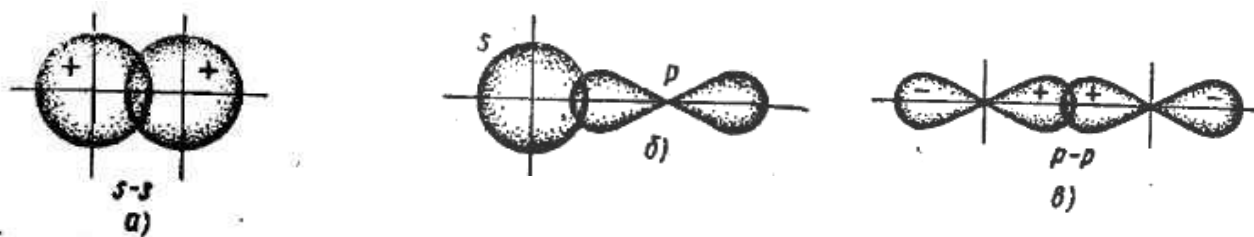


Рисунок 4.3 – Образование  $\sigma$  - связи.

Если перекрывание атомных орбиталей (электронных облаков) происходит по обе стороны от линии, соединяющей центры атомов (т.е. вверху и внизу от этой линии), то образуется  $\pi$  - связь (рисунок 4.4).

Отметим, что S-электронные облака образуют только  $\sigma$  - связи, а p- и d-электронные облака могут при перекрывании образовывать как  $\sigma$  -, так и  $\pi$ -связи.

Кратность или порядок связи – это есть число связей между двумя атомами в молекуле. Кратность связи может выражаться целыми и дробными числами: 1, 2,  $1\frac{1}{3}$  и т.д. Молекул, в которых кратность связи больше единицы,

много. Например, в молекуле  $N_2$  содержится тройная связь, т.е. кратность связи равна трем, причем одна связь  $\sigma$ -типа и две другие связи  $\pi$ -типа:  $N \equiv N$ . С увеличением кратности связи, как правило, энергия связи увеличивается, а длина связи уменьшается.



Рисунок 4.4 – Образование  $\pi$ -связи.

Для образования химической связи ( $\sigma$  - или  $\pi$  - связи) необходимо, чтобы волновые функции  $\psi$  в месте перекрывания имели одинаковый знак (или обе с +, или обе с минусом).

#### **Основные положения метода валентных связей.**

Для объяснения образования химической связи применяются 2 метода:

- 1) метод валентных связей (ВС);
- 2) метод молекулярных орбиталей (МО).

Метод ВС исходит из положения, что каждая пара атомов (два атома) в молекуле образуют между собой связь при помощи общих электронных пар.

1) Ковалентная связь образуется при помощи общих электронных пар, образованных из атомов, имеющих неспаренные электроны с противоположно направленными спинами.

2) Ковалентная связь тем прочнее, чем больше степень перекрывания электронных облаков.

3) Ковалентная связь образуется в направлении максимального перекрывания электронных облаков (тогда образуется самая прочная связь).

Таким образом, химическая связь образуется по методу ВС за счет общей пары электронов, и эта связь локализована (расположена) между двумя атомами, т.е. она двухэлектронная и двухцентровая. Поэтому метод ВС еще называется методом локализованных электронных пар (ЛЭП).

Ковалентная связь обладает свойствами насыщенности, направленности и поляризуемости.

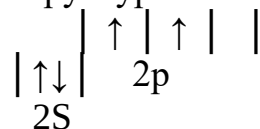
Насыщенность ковалентной связи – это есть число ковалентных связей, которые способен образовать данный атом с другими атомами. Она определяется природой атома и его валентной структурой. Благодаря насыщенности связи молекулы имеют определенный состав ( $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $H_3N$ ,  $H_2S$  и др.).

Разберем это свойство для некоторых атомов.

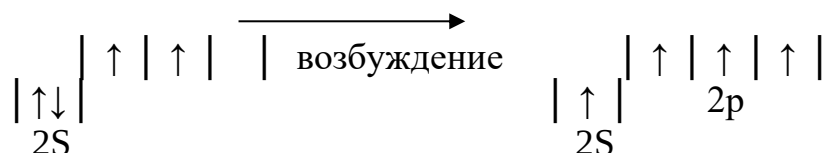
1) Возьмем атом водорода Н, у которого на 1S-орбитали находится один неспаренный валентный электрон ( $\uparrow$ ), за счет которого атом Н может образовать одну ковалентную связь, т.е. ковалентность будет равна 1

(Н – Н, Н – Cl).

2) Возьмем атом углерода. Его электронная формула  $1S^2 2S^2 2p^2$ , а электронно-структурная схема валентного уровня будет:

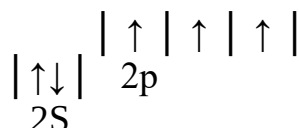


т.е. имеет 2 неспаренных электрона, за счет которых может образовать 2 ковалентные связи. Но для углерода (С) характерно образование четырех ковалентных связей. Поэтому атом «С» переходит в возбужденное состояние, т.е. один из двух 2S-электронов переходит на свободную орбиталь 2p-подуровня и тогда станет 4 неспаренных электрона, за счет которых атом С может образовать 4 ковалентные связи, т.е. ковалентность будет равна 4 ( $CH_4$ ,  $CO_2$  и др.).

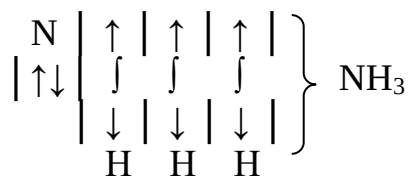


Таким образом, максимальная ковалентность атома углерода равна числу валентных орбиталей и равна 4.

3) Возьмем атом азота, у которого на 4 валентных орбиталях находятся 5 валентных электрона, три из которых неспаренные:



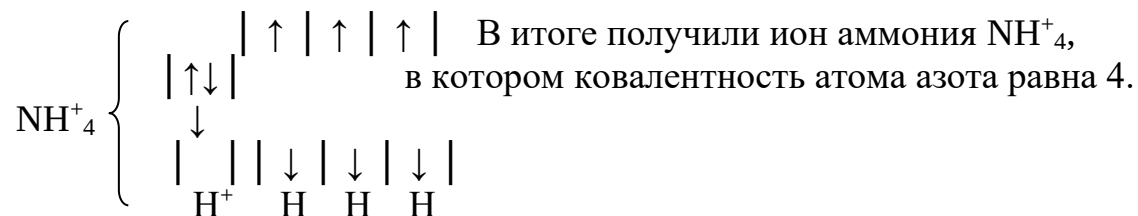
За счет трех неспаренных электронов атом N образует 3 ковалентные связи с тремя атомами водорода, у которых по одному неспаренному электрону, при этом образуется молекула  $NH_3$ :



Кроме того, у атома N осталась еще неподделенная электронная пара, поэтому за счет этой пары электронов азот может образовать с ионом  $H^+$  еще одну (четвертую) ковалентную связь. При этом на образование этой связи атом азота отдаст два электрона (электронную пару), а ион водорода ( $\square^{H+}$ ) примет эту пару электронов на свою свободную валентную орбиталь. Такая

ковалентная связь называется донорно-акцепторной связью, причем азот будет называться донором электронной пары, а ион  $H^+$  называется акцептором электронной пары.

Таким образом, атом N в итоге образовал 4 ковалентные связи: три из них за счет 3 неспаренных электронов и одну связь - по донорно-акцепторному механизму.



Таким образом, максимальная ковалентность атома азота равна числу его валентных орбиталей и равна 4.

Ковалентная связь обладает свойством направленности. Орбитали p- и d-типа направлены по координатным осям. В соответствии с направленностью атомных орбиталей происходит и их перекрывание при образовании ковалентной связи, поэтому и ковалентная связь обладает свойством направленности.

Пример 1.  $H - Cl$  При образовании молекулы  $HCl$  образуется ковалентная связь при перекрывании s-электронного облака атома H и p-электронного облака атома хлора, образуется линейная молекула:

Пример 2. Рассмотрим молекулу  $H_2S$ . У атома серы два неспаренных p-электрона. В молекуле  $H_2S$  образуется две  $\sigma$ -связи за счет перекрывания p-орбиталей атома серы, на которых неспаренные электроны, с s-электронными облаками двух атомов H. Так как p-орбитали атома серы расположены под углом  $90^\circ$  относительно друг друга, то и валентный угол (это угол между двумя ковалентными связями) тоже должен быть равен  $90^\circ$ . Однако он равен  $92^\circ$ . Это можно объяснить отталкиванием одноименных зарядов  $\delta^+$  двух атомов H (т.к. связь S-H полярна), поэтому валентный угол увеличивается с  $90^\circ$  до  $92^\circ$ . Направленность ковалентной связи зависит также от типа гибридизации валентных орбиталей атома (см. ниже).

### **Гибридизация атомных орбиталей.**

Гибридизация – это процесс смешивания (сложения) различных по форме и энергии атомных орбиталей с образованием такого же количества новых, но уже одинаковых по форме и энергии гибридных орбиталей. Гибридная орбиталь имеет большую вытянутость по одну сторону от ядра, чем по другую, поэтому степень ее перекрывания с орбиталью другого атома больше, а значит гибридная орбиталь образует более прочную связь по сравнению с негибридными орбиталями.

Существуют следующие типы гибридизации:

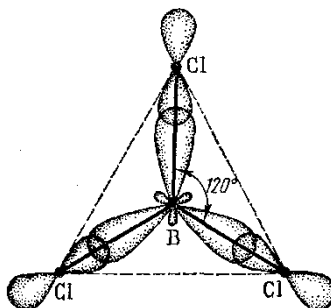
1)  $Sp$  – гибридизация орбиталей – это гибридизация (смешивание) одной s- и одной p-орбитали, при этом образуются две  $Sp$  – гибридные

орбитали, расположенные симметрично под углом  $180^\circ$ . Поэтому и связи, образуемые с участием этих орбиталей, тоже располагаются под углом  $180^\circ$ . Например,  $sp$ -гибридизация орбиталей наблюдается у атома бериллия в молекуле  $BeCl_2$ , поэтому эта молекула имеет линейную форму:

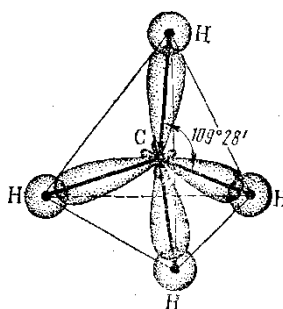


2)  $sp^2$ -гибридизация – это смешивание одной  $S$ -орбитали и двух  $p$ -орбиталей с образованием трех одинаковых  $sp^2$ -гибридных орбиталей, расположенных под углом  $120^\circ$  относительно друг друга:

Например,  $sp^2$ -гибридизация валентных орбиталей атома бора в молекуле  $BCl_3$ , поэтому эта молекула имеет форму треугольника:



3)  $sp^3$ -гибридизация – это смешивание одной  $S$  - и трех  $p$  - орбиталей с образованием четырех гибридных  $sp^3$ -орбиталей, причем эти гибридные орбитали направлены к четырем вершинам тетраэдра под углом  $109^\circ 28'$  (сто девять градусов двадцать восемь минут). Такая гибридизация наблюдается в молекулах  $CCl_4$ ,  $CH_4$  и др.



Если химическая связь образуется между атомами равных размеров и одинаковой электроотрицательностью, то образуется неполярная ковалентная связь ( $H : H$ ,  $\ddot{F} : \ddot{F} :$ ). Если электроотрицательности атомов различны, но не сильно отличаются друг от друга, то происходит смещение электронной плотности (общей электронной пары) к более электроотрицательному атому и образуется полярная ковалентная связь, например в  $HCl$ .  $H^{\delta+} - Cl^{\delta-}$ .

Полярность связи количественно выражается дипольным моментом  $M = l \cdot \delta$ , где  $M$  – дипольный момент связи,  $l$  – длина связи,  $\delta$  – абсолютная величина эффективного заряда атома. Дипольный момент выражается в единицах Дебая (Д) или в системе СГС в Кл · м (кулон · метр).  $M(\text{HCl}) = 1,08 \text{ Д}$  или  $0,347 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ . Чем больше значение  $M$ , тем связь более полярная. Дипольный момент связи зависит от разности электроотрицательностей двух атомов, образующих между собой связь.

Поляризуемость связи – это есть способность ковалентной связи поляризоваться (деформироваться) в результате действия на молекулу внешнего электрического поля (или при действии иона и полярной молекулы). При этом неполярная связь становится полярной, а полярная связь становится более полярной. Поляризуемость связи зависит от заряда атомов, образующих связь, от размера атомов и формы орбиталей.

### **Лекция 5: Метод молекулярных орбиталей (ММО).**

1. Метод МО ЛКАО.
2.  $\sigma$  - и  $\pi$  -Молекулярные орбитали как линейные комбинации s- и р- атомных орбиталей.
3. Энергетические диаграммы двухатомных молекул и ионов, образованных элементами I и II периодов. Метод молекулярных орбиталей.

До сих пор рассматривался метод валентных связей, по которому ковалентная связь образуется за счет общих электронных пар, которые связывают два атома ( $\text{H:H}$ ,  $\text{H:Cl}$  и др.), т.е. ковалентная связь двухэлектронная и двухцентровая.

Сейчас широко применяется другой метод, объясняющий образование химических связей – метод молекулярных орбиталей. Этот метод все закономерности распределения электронов в атоме формально переносит на молекулу. Только в атоме электроны распределялись по атомным орбиталям (S-, p-, d- и f-орбитали), тогда как в молекуле электроны распределяются по молекулярным орбиталям (они бывают  $\sigma$  – типа,  $\pi$  – типа и др.).

Молекулярные орбитали (МО) образуются (согласно метода молекулярных орбиталей) из атомных орбиталей путем сложения и вычитания атомных орбиталей. При сложении атомных орбиталей (АО) образуется связывающая МО, у которой энергия меньше, чем у исходных АО, т.е. связывающая МО образуется из АО с выделением энергии, а это энергетически выгодно.

При вычитании атомных орбиталей образуется разрыхляющая МО, у которой энергия больше, чем у исходных АО, т.е. она образуется с поглощением энергии, поэтому электроны, находящиеся на этой орбитали ослабляют (разрушают или разрыхляют) связь между атомами.

Отметим, что из  $n$ -ого количества атомных орбиталей образуется  $n$ -ое количество МО, причем половина из них (т.е.  $n/2$ ) будут связывающие МО, а половина ( $n/2$ ) будут разрыхляющие МО. Образование МО из атомных орбиталей (АО) изображают в виде энергетической диаграммы, на которой по вертикали схематически откладывают значение энергии  $E$  системы.

Например, энергетическая диаграмма образования молекулы  $H_2$  из двух атомов H.

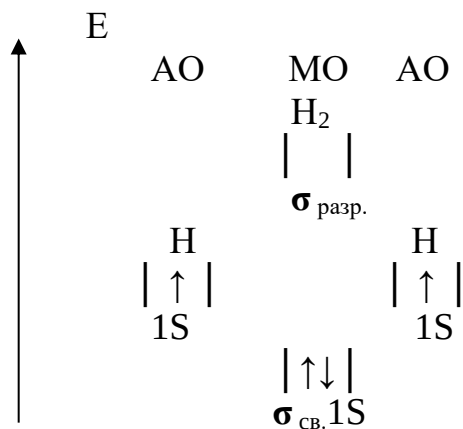


Рисунок 5.1 – Энергетическая диаграмма образования молекулы  $H_2$

Здесь  $\sigma_{sv.1S}$  – это молекулярная связывающая орбиталь  $\sigma$  – типа, образованная при сложении  $1S$  атомных орбиталей двух атомов H (ее энергия меньше, чем у исходных атомных  $1S$  – орбиталей, поэтому она ниже).

$\sigma_{razr.1S}$  – это разрыхляющая МО  $\sigma$  – типа, образованная при вычитании  $1S$ -атомных орбиталей двух атомов H (ее энергия больше, чем  $1S$ -атомных орбиталей, поэтому она выше). Таким образом, из двух АО двух атомов H образовались две МО. Оба электрона в молекуле  $H_2$  заполняют связывающую МО ( $|\uparrow\downarrow| \sigma_{sv.1S}$ ). Порядок связи, т.е. число связей (или кратность связи) по методу молекулярных орбиталей равен числу связывающих электронов (которые находятся на связывающих МО) минус число разрыхляющих электронов (они находятся на разрыхляющих МО), деленное на два. Поэтому кратность связи в молекуле водорода  $Kp(H_2) = (2-0)/2 = 1$ , т.е. равна 1.

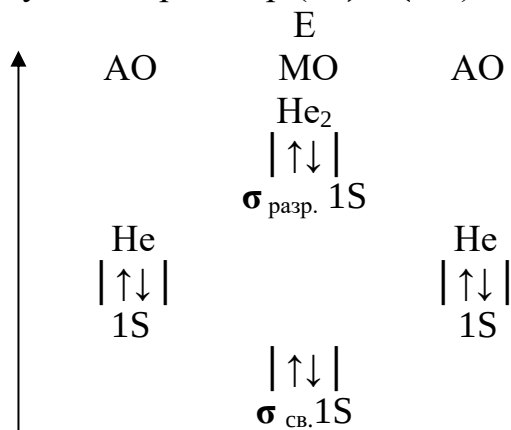


Рисунок 5.2 – Энергетическая диаграмма образования молекулы  $He_2$



$Kp (He_2) = (2-2)/2 = 0$ , т.е. два связывающих электрона ( $|\uparrow\downarrow| \sigma_{св.} 1S$ ) и два разрыхляющих электрона ( $|\uparrow\downarrow| \sigma_{разр.} 1S$ ), поэтому кратность связи (число связей) равна 0, а значит молекула  $He_2$  не образуется.

Для сравнения ММО и МВС рассмотрим молекулу азота, обсужденную ранее с позиций МВС. На рисунке 11 показаны энергетическая схема и заселенность орбиталей в молекуле азота. Заполненные полностью  $1s$ -орбитали атомов азота практически не участвуют в образовании связей. Поэтому на два атома азота приходится всего 10 валентных электронов при  $n = 2$  ( $2s^2 2p^3$ ).  $2s$ -Электроны полностью заселяют  $\sigma_{2s}$  и  $\sigma_{2s}^*$ -МО. Они не вносят вклада в образование связи, так как число электронов на СМО точно равно числу электронов на РМО. Шесть  $p$ -электронов размещаются на МО так: два электрона на  $\sigma_{2p}$ -МО, а четыре на двух вырожденных  $\pi_{2p}$ -МО.

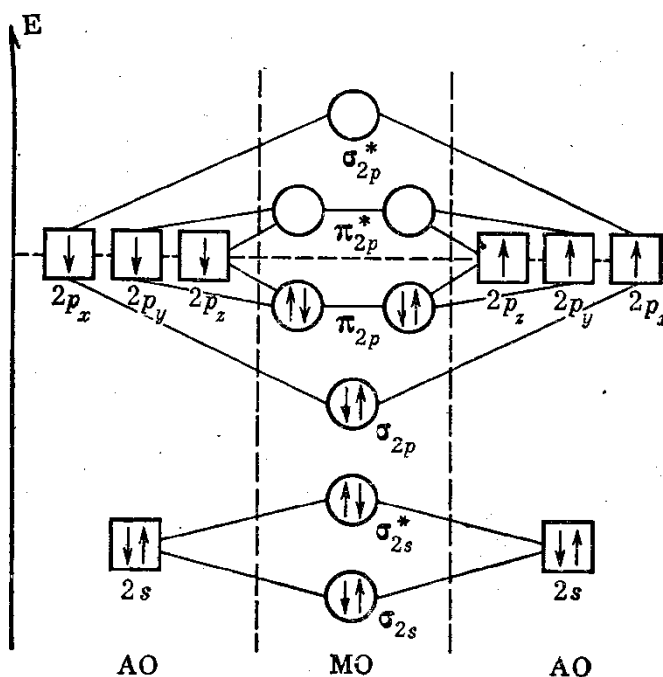


Рисунок 5.3 – Энергетическая схема образования молекулы азота.

Следовательно, в молекуле азота имеются восемь связывающих на два разрыхляющих электрона, т. е. порядок связи равен трем. В действительности собственно валентных электронов у атома азота всего 3 ( $2p^3$ ), так как  $2s^2$ , по существу, не участвуют в образовании химических связей. Поэтому можно считать, что в молекуле азота на СМО находятся 6 электронов, а на РМО Нет ни одного. Этим и объясняется большая энергия диссоциации  $N_2$  на атомы и диамагнетизм молекулы азота.

Из гетероатомных молекул на молекулу азота весьма похожа по химическому строению и свойствам окись углерода. Заселенность молекулярных орбиталей в  $CO$  точно такая же, как и в молекуле азота. Разница заключается только в структуре АО: со стороны углерода участвуют в образовании МО четыре электрона, а кислорода — 6. Порядок связи равен трем, т. е. соответствует кратности связи в  $CO$  согласно МВС.

По сравнению с молекулой азота в молекуле кислорода имеется на 2 электрона больше. Энергетическая диаграмма и заселенность МО молекулы кислорода показаны на рис. 6.4. Во-первых, порядок связи в  $O_2$  равен двум. Во-вторых, на двух вырожденных  $\pi^*_{2p}$ -РМО находятся по одному неспаренному (согласно правилу Гунда) электрону. Они и являются «виновниками» парамагнетизма молекулы кислорода. Таким образом, в ММО парамагнетизм  $O_2$  обоснован строго научно и нет необходимости в постулировании трехэлектронной связи, как это было в МВС. Молекулярный ион кислорода  $O_2^+$  (диоксигенил-катион) по сравнению с молекулой кислорода имеет на один электрон меньше. Это значит,  $\pi^*_{2p}$ -РМО будет находиться всего один электрон (рисунок 6.4). Порядок связи в  $O_2^+$  равен 2,5. И большая величина порядка связи и меньшее число электронов на РМО у  $O_2^+$  приводят к тому, что он прочней молекулы кислорода. Энергия диссоциации молекулы кислорода на атомы равна 497,4 кДж/моль (119 ккал/моль), а для  $O_2^+$  она достигает значения 643,7 кДж/моль (154 ккал/г-ион). Диоксигенил-катиону изоэлектронна гетероатомная молекула окиси азота с энергией диссоциации на атомы 627 кДж/моль (150 ккал/моль). Следовательно, высокую прочность молекулы NO и ее парамагнетизм можно предсказать на основе ММО (рисунок 6.4). Это еще одно убедительное доказательство того, что такие молекулы, как  $O_2$ , NO и др., в принципе нельзя и, самое главное, не нужно пытаться интерпретировать с точки зрения МВС. Тогда отпадает необходимость прибегать к формальным представлениям о типах трехэлектронной связи.

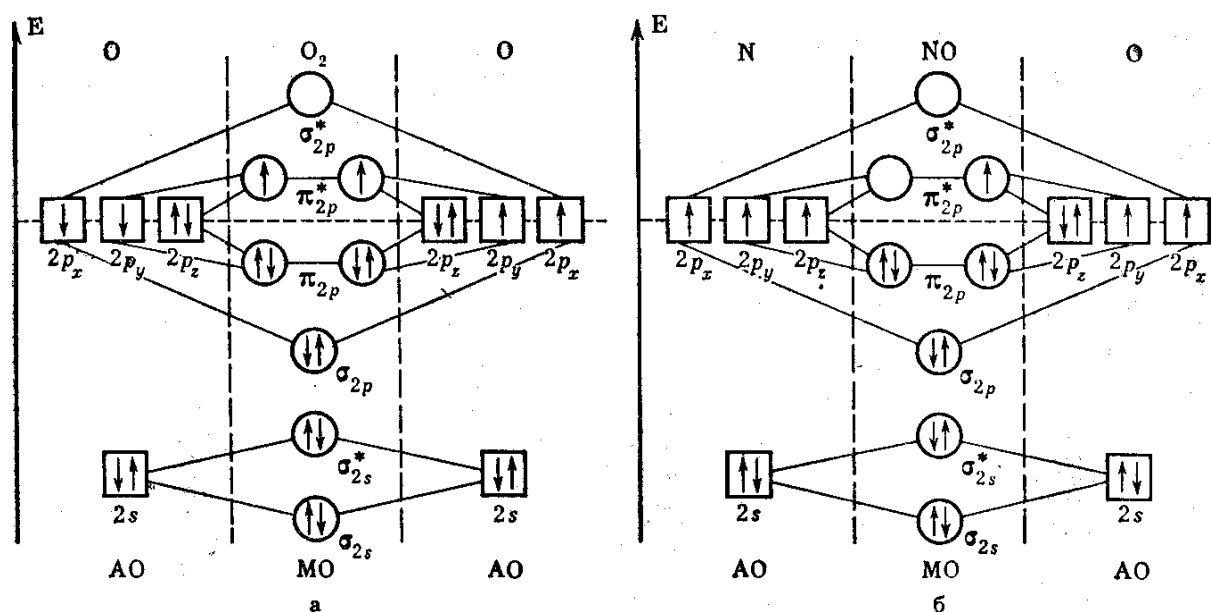


Рисунок 5.4 – Энергетическая диаграмма и заселенность орбиталей электронами в молекуле кислорода (а) и окиси азота (б)

Таким образом, в ММО отчетливо проявляется принцип изоэлектронности, согласно которому молекулы с одинаковым числом

электронов обладают аналогичной картиной заселенности МО и, следовательно, имеют сходную электронную структуру и близкие физико-химические характеристики.

Таким образом, МВС и ММО – это квантовомеханические методы. Для них характерны следующие общие черты в подходе к описанию химической связи:

1. Оба метода являются приближенными.
2. Для данной молекулы они приводят к сходному результирующему распределению электронов.
3. В обоих методах наиболее существенно обобществление электронной плотности связывающих электронов между ядрами и концентрирование плотности электронного облака между ними. При этом необходимым условием служит перекрывание электронных облаков взаимодействующих атомов.
4.  $\sigma$ - и  $\pi$ -Связи отличаются друг от друга как по характеру перекрывания электронных облаков, так и по свойствам симметрии.

Эта общность методов наблюдается лишь для двухцентровых связей, так как МВС в отличие от ММО не может в принципе рассматривать многоцентровые связи. Каждый из обсуждаемых методов обладает своими преимуществами и недостатками. Метод МО – более общий и универсальный. Его представления о полностью делокализованных молекулярных орбиталях, охватывающих все ядра системы, прогрессивны и физически адекватны. Кроме того, ММО также объясняет стехиометрию и геометрию молекулы. Стехиометрия обусловлена квантовомеханическим характером электронных состояний, который проявляется не только в дискретности их энергий, но и в прерывности пространственного распределения электронного заряда. Геометрия же молекулы определяется не гибридизацией АО (как в МВС), а положением минимума на энергетической поверхности при изменении межатомных расстояний, углов и т. п.

Однако эти представления, а также основная идея ММО о делокализованных орбиталях непривычны обычному химическому мышлению о локализации химической связи, т. е. об одной, двух или трех парах электронов, связывающих только два атома и не участвующих в связывании других атомов той же молекулы. Кроме того, ММО трактует молекулу в целом, тогда как для химии более важны характеристики ее отдельных атомных сочетаний: валентных связей и фрагментов молекулы. В то же время ММО автоматически учитывает возбужденные состояния молекул, чего нельзя сказать относительно МВС.

В настоящее время надо полагать, что обсуждаемые методы (МВС и ММО) не исключают один другого, а взаимно дополняют. Основные идеи ММО были высказаны почти одновременно с концепциями МВС в 20-х годах нашего века. Однако долгое время ММО находился в забвении только потому, что он далек от языка химических структурных формул. Между тем успешное решение практических задач химии по синтезу новых веществ с заданными

свойствами целиком и полностью основывается на сведениях о строении искоемых веществ. Поэтому и поныне теоретической основой химической практики остается МВС, наглядным выражением которого являются химическое и кристаллохимическое строение веществ. В целом и МВС и ММО – квантовохимическое обоснование и дальнейшее развитие теории химического строения А. М. Бутлерова.

**Водородная связь** – это связь, которая образуется в молекулах (между молекулами), имеющих атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным атомом, имеющим неподеленные электронные пары: F, O, N и реже Cl, S.

Образование водородной связи покажем на примере молекулы HF. Связь H – F в этой молекуле сильно полярна, т.к. фтор – сильно электроотрицательный элемент. Поэтому на атоме фтора образуется значительный отрицательный заряд  $\delta^-$ , а на атоме водорода – такой же по величине положительный заряд  $\delta^+$ . В результате между атомом F одной молекулы HF и атомом H другой молекулы HF возникает электростатическое притяжение, которое и приводит к образованию водородной связи, которая обозначается тремя точками:  $H^{\delta+} - F^{\delta-} \dots H^{\delta+} - F^{\delta-}$

Энергия водородной связи невелика (8 – 40 кДж/моль), т.е. она менее прочная, чем обычная ковалентная связь. В то же время образование водородной связи увеличивает температуру кипения вещества (HF, H<sub>2</sub>O и др.). Если бы между молекулами H<sub>2</sub>O не было водородных связей, то температура кипения воды была бы меньше нуля, а не 100°C, т.е. при обычных условиях (25°C, 1 атм) вода была бы в виде водяного пара. Водородная связь содержится в белках. Молекулы нуклеиновых кислот (в том числе и ДНК) тоже содержат водородную связь. Таким образом, водородная связь имеет большое биологическое значение.

**Межмолекулярное взаимодействие.** Это взаимодействие молекул подразделяется на ориентационное, индукционное и дисперсионное.

1) Ориентационное (или диполь-дипольное) взаимодействие проявляется между полярными молекулами (постоянными диполями), например, HCl, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S и другие.

Полярные молекулы при сближении друг с другом ориентируются друг относительно друга противоположными полюсами диполей, вследствие чего наблюдается их взаимное электростатическое притяжение.

Энергия взаимодействия двух полярных молекул прямо пропорциональна произведению их дипольных моментов ( $M_1$  и  $M_2$ ) и обратно пропорциональна шестой степени расстояния между ними:

$$E_{\text{ориент.}} = -2/3 \cdot (M_1^2 \cdot M_2^2 / \Gamma^6) \cdot N_A / RT, \quad (5.1)$$

где  $N_A$  – постоянная Авогадро,

R – универсальная газовая постоянная,

T – температура, °K.

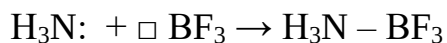
Из формулы следует, что чем более полярны молекулы, тем сильнее они притягиваются и тем самым больше ориентационное взаимодействие. Повышение температуры уменьшает энергию ориентационного взаимодействия.

1. Индукционное взаимодействие – такое взаимодействие происходит, когда встречаются полярная молекула (HCl) и неполярная молекула (CO<sub>2</sub>). Под действием полярной молекулы неполярная молекула (CO<sub>2</sub>) поляризуется (деформируется) и становится полярной, т.е. в ней возникает (индуцируется) диполь, который в свою очередь увеличивает полярность полярной молекулы (т.е. делает ее более полярной). Индуцированный диполь притягивается к полярной молекуле.

Энергия индукционного взаимодействия, т.е. взаимодействия полярной и неполярной молекул, практически не зависит от температуры, а зависит от дипольного момента молекулы (M) и поляризуемости (α) молекул:  $E_{\text{индукц.}} = - (2 \cdot \alpha \cdot M^2) / r^6$ . Поляризуемость (α) характеризует способность молекул к деформации (поляризации).

2. Дисперсионное взаимодействие обусловлено взаимодействием молекул друг с другом за счет их мгновенных микродиполей. Это взаимодействие универсально, т.е. действует между всеми атомами и молекулами независимо от их строения. Оно практически полностью определяет взаимное притяжение молекул в веществах неполярных и со слабо поляризуемыми молекулами (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He). Чем более полярна или поляризуема молекула, тем сильнее будут проявляться ориентационное и индукционное взаимодействия.

Силы межмолекулярного взаимодействия называются силами Ван-дер-Ваальса, они гораздо слабее ковалентных и ионных связей и находятся в пределах 0 ÷ 20 кДж/моль. Эти силы обуславливают агрегацию вещества – превращение газообразного вещества в жидкое и далее в твердое состояние. Они обуславливают также явление адсорбции и имеют большое значение в каталитических процессах. Рассмотренные три вида межмолекулярного взаимодействия относятся к электростатическому взаимодействию молекул. Кроме того, между молекулами может осуществляться донорно-акцепторное взаимодействие.



донор акцептор

Энергия межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия колеблется в широком интервале значений: от 5 кДж/моль до 250 кДж/моль, т.е. может быть близка как к энергии Ван-дер-Ваальсова взаимодействия, так и к энергии обычных межатомных ковалентных связей.

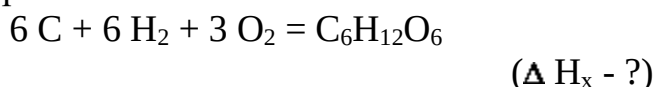
## Лекция 6: Тепловые эффекты химических реакций.

1. Теплоты образования химических соединений. Закон Гесса и следствия из него.
2. Понятие функции состояния. Изменение внутренней энергии системы. Энтальпия.
3. Энтропия. Законы термодинамики. Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса).

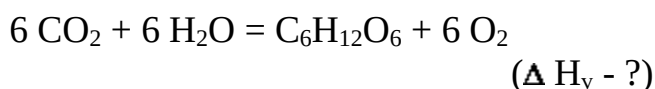
### 1. Понятия и определения химической термодинамики.

*Химическая термодинамика* – наука о зависимости направления и пределов превращений веществ от условий, в которых эти вещества находятся. Термин предложил в 1851 г. Англ. Уильям Томсон (лорд Кельвин с 1892) (1824-1907), когда сформулировал второе начало. Рудольф Юлиус Эмануэль Клаузиус (1822-1888) – нем., называл новую науку «механической теорией тепла». В отличие от других разделов физической химии (строение вещества и химическая кинетика), химическую термодинамику можно применять, ничего не зная о молекулярном строении вещества. Такое описание требует значительно меньше исходных данных.

Пример: энтальпию образования глюкозы нельзя определить прямым экспериментом:



такая реакция невозможна



реакция идет в зеленых листьях, но вместе с другими процессами.

Пользуясь законом Гесса, достаточно скомбинировать три уравнения сжигания:

1.  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$   
 $H_1 = -394 \text{ кДж}$
2.  $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$   
 $H_2 = -242 \text{ кДж}$
3.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ O}_2 = 6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$   
 $H_3 = -2816 \text{ кДж}$

Складываем уравнения, «разворачивая» третье, тогда

$$H_x = 6 H_1 + 6 H_2 - H_3 = 6(-394) + 6(-242) - (-2816) = -1000 \text{ кДж/моль}$$

При решении не использованы никакие данные по строению глюкозы; не рассматривался также механизм ее горения.

Конкретный объект термодинамического исследования называют термодинамической системой или просто системой, выделенной из окружающего мира реально существующими или воображаемыми

поверхностями. Системой может быть газ в сосуде, раствор реагентов в колбе, кристалл вещества или даже мысленно выделенная часть этих объектов.

Для того, чтобы систему можно было описать термодинамически, она должна состоять из большого числа частиц – соответствовать законам статистики. Если в системе есть реальные *поверхности раздела*, отделяющие друг от друга части системы, различающиеся по свойствам, то система называется гетерогенной (насыщенный раствор с осадком), если таких поверхностей нет, система называется гомогенной (истинный раствор). Гетерогенные системы содержат не менее двух фаз. Фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу и по всем физическим и химическим свойствам (не зависящим от количества вещества) и отграниченных от других частей системы поверхностью раздела. Внутри одной фазы свойства могут изменяться непрерывно, но на поверхности раздела между фазами свойства меняются скачком. Пример двухфазной системы – поверхность реки в ледоход. Компонентами называют вещества, минимально необходимые для составления данной системы (минимум один). Число компонентов в системе равно числу веществ в ней присутствующих, минус число связывающих эти вещества независимых уравнений. По уровням взаимодействия с окружающей средой термодинамические системы принято делить на:

- открытые – обмениваются с окружающей средой веществом и энергией (например, живые объекты);
- закрытые – обмениваются только энергией (например, реакция в закрытой колбе или колбе с обратным холодильником), наиболее частый объект химической термодинамики;
- изолированные – не обмениваются ни веществом, ни энергией и сохраняют постоянный объем (приближение – реакция в термостате).

Свойства системы разделяют на экстенсивные (суммирующиеся) – например, общий объем, масса, и интенсивные (выравнивающиеся) – давление, температура, концентрация и т.п. Совокупность свойств системы определяет ее состояние. Многие свойства взаимосвязаны, поэтому для гомогенной однокомпонентной системы с известным количеством вещества достаточно выбрать для характеристики состояния *два из трех* свойств: температуру  $T$ , давление  $p$  и объем  $V$ . Связывающее свойства уравнение называют уравнением состояния, для идеального газа это:  $pV = nRT$ . Наиболее важны для расчетов – функции состояния – такие термодинамические функции, значения которых зависят только от состояния системы и не зависят от пути перехода между состояниями. Процесс в термодинамике – это не развитие события во времени, а последовательность равновесных состояний системы, ведущих от начального набора термодинамических переменных к конечному. Термодинамика позволяет полностью решить поставленную задачу, если исследуемый процесс в целом описывается совокупностью равновесных стадий. Например, работа реактивного двигателя – это последовательность почти равновесных процессов в каждом малом сечении

двигателя (быстрые реакции быстро устанавливают равновесие). В расчетах используют численные данные (табличные) о термодинамических свойствах веществ. Даже небольшие наборы таких данных позволяют рассчитывать множество различных процессов. Для расчета равновесного состава не требуется записывать уравнения возможных химических реакций, достаточно учесть все вещества, которые могут в принципе составлять равновесную смесь. Таким образом, химическая термодинамика не дает чисто расчетного (неэмпирического) ответа на вопрос «почему?» и тем более «как?»; она решает задачи по принципу «если ..., то ...».

## 2. Изменение энтальпии в химических реакциях.

В большинстве курсов химической термодинамики рассматривается три закона. Однако для строгого определения термического равновесия в 1931 г. Англ. Р. Фаулер сформулировал закон, который называют **нулевым**: *Две системы, находящиеся в термическом равновесии с третьей системой, состоят в термическом равновесии друг с другом.*

**Первый закон термодинамики** – одна из форм закона сохранения энергии.

Его формулировки: *Энергия не создается и не уничтожается. Вечный двигатель (perpetuum mobile) первого рода невозможен. В любой изолированной системе общее количество энергии постоянно.*

Энергетический эффект химической реакции может проявляться как чисто тепловой, связанный с изменением внутренней энергии системы, например реакция нейтрализации в разбавленном растворе:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + 57 \text{ кДж}$

Для этого случая можно записать, что весь тепловой эффект  $Q$  при постоянном объеме равен изменению внутренней энергии

$$U: Q_v = U$$

Однако если смешать в пробирке водные растворы карбоната натрия и соляной кислоты и быстро закрыть пробирку пробкой, то через некоторое время система совершит механическую работу, «выстрелив» пробкой. При этом температура растворов после реакции практически не изменяется. Работа совершается, когда повышенное давление в закрытой пробирке уравнивается с атмосферным после вылетания пробки. Таким образом, можно описать работу, как работу расширения газа, совершенную при постоянном давлении (*изобарный* процесс):  $p \, V$

В общем случае, работа, совершаемая химической реакцией при постоянном давлении, состоит из изменения внутренней энергии и работы расширения:  $Q_p = U + p \, V$

Для большинства химических реакций, проводимых в открытых сосудах, удобно использовать *функцию состояния, приращение которой равно теплоте, полученной системой в изобарном процессе*. Эта функция называется энтальпия (от греч. «энтальпо» – нагреваю):

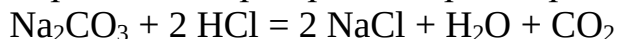


$$Q_p = H = U + p V$$

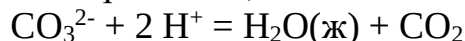
Другое определение: *разность энтальпий в двух состояниях системы равна тепловому эффекту изобарного процесса.*

Существуют обширные таблицы, содержащие данные по стандартным энтальпиям образования веществ  $H^\circ_{298}$ . Индексы означают, что для химических соединений приведены энтальпии образования 1 моль их из простых веществ, взятых в наиболее устойчивой модификации (кроме белого фосфора – не самой устойчивой, а самой воспроизводимой формы фосфора) при 1 атм ( $1,01325 \cdot 10^5$  Па или 760 мм.рт.ст) и 298,15 К (25°C). Если речь идет об ионах в растворе, то стандартной является концентрация 1 М (1 моль/л). В принципе, можно попытаться вычислить абсолютные значения энтальпий для химии (тепловой эффект образования 1 моль соединения из бесконечно удаленных атомов, взятых при 0°K) или для физики (исходя из элементарных частиц, взятых при 0°K), но для реальных расчетов общепринятый произвольный уровень отсчета вполне удобен. Знак энтальпии определяется «с точки зрения» самой системы: при выделении теплоты изменение энтальпии отрицательно, при поглощении теплоты изменение энтальпии положительно.

Вернемся теперь к реакции раствора соды с раствором соляной кислоты:



Для такой записи мы скорее всего не найдем нужных табличных данных – есть значения  $H^\circ_{298}$  для твердых солей и газообразного хлороводорода, а наша реакция происходила при сливании двух растворов. Чтобы произвести правильный расчет, нужно определить, что на самом деле реагирует:



$H^\circ_{298}$ , кДж/моль    -677        0        -286        -394

По закону Гесса получаем для реакции  $H^\circ_{298} = -3$  кДж.

### 3. Изменение энтропии в химических реакциях.

Вполне очевидно, что реакции с суммарным уменьшением энтальпии (экзотермические) могут идти самопроизвольно, как катящийся с горы камень. Однако хорошо известно, что самопроизвольно идут также некоторые реакции, сопровождающиеся увеличением энтальпии и охлаждением реактора (эндотермические).

Для характеристики эндотермических процессов и определения условий их самопроизвольного осуществления была введена новая функция состояния – энтропия (от греч. «эн» – «в», «внутри» и «тропе» – «поворот», «превращение»). Изменение энтропии равно (по определению) минимальной теплоте, подводимой к системе в обратимом (все промежуточные состояния равновесны) изотермическом процессе, деленной на абсолютную температуру процесса:

$$S = Q_{\text{мин.}}/T$$

На данном этапе изучения термодинамики следует принять как постулат, что *существует некоторое экстенсивное свойство системы  $S$ , называемое энтропией, изменение которого так связано с процессами в системе:*

В самопроизвольном процессе  $S > Q_{\text{мин.}}/T$

В равновесном процессе  $S = Q_{\text{мин.}}/T$

В несамопроизвольном процессе  $S < Q_{\text{мин.}}/T$

Для изолированной системы, где  $dQ = 0$ , получим:

В самопроизвольном процессе  $S > 0$

В равновесном процессе  $S = 0$

В несамопроизвольном процессе  $S < 0$

В общем случае *энтропия изолированной системы или увеличивается, или остается постоянной:*

Понятие энтропии возникло из полученных ранее формулировок второго закона (начала) термодинамики. Энтропия – свойство системы в целом, а не отдельной частицы. Второе начало по У. Томсону (1851): «в природе невозможен процесс, единственным результатом которого была бы механическая работа, совершенная за счет охлаждения теплового резервуара». По Р. Клаузиусу (1850): «*теплота сама по себе не может перейти от более холодного тела к более теплomu*» или: «невозможно сконструировать машину, которая, действуя посредством кругового процесса, будет только переносить теплоту с более холодного тела на более теплое».

Самая ранняя формулировка второго начала термодинамики появилась раньше первого начала, на основании работы фр. С. Карно (1824) и ее математической интерпретации фр. Э. Клапейроном (1834) как КПД идеальной тепловой машины:

$$\text{КПД} = (T_1 - T_2)/T_1$$

Карно и Клапейрон сформулировали закон сохранения *теплорода* – невесомой неуничтожимой жидкости, содержание которой определяет температуру тела. Теория теплорода господствовала в термодинамике до середины XIX века, при этом законы и соотношения, выведенные на основе представлений о теплороде, оказались действительными и в рамках молекулярно-кинетической теории теплоты. В 1911 г. Макс Планк предложил следующий постулат: *энтропия правильно сформированного кристалла чистого вещества при абсолютном нуле равна нулю*. Этот постулат может быть объяснен статистической термодинамикой, согласно которой энтропия есть мера беспорядочности системы на микроуровне:  $S = k_b \ln W$  «уравнение Больцмана», выведено М. Планком в 1900 г.  $W$  – число различных состояний системы, доступное ей при данных условиях, или термодинамическая вероятность макросостояния системы.  $k_b = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/град – постоянная Больцмана. В 1872 г. Л. Больцман предложил статистическую формулировку второго закона термодинамики: *изолированная система эволюционирует преимущественно в направлении большей термодинамической вероятности*.

Следует всегда помнить, что второй закон термодинамики не является абсолютным; он теряет смысл для систем, содержащих малое число частиц, и для систем космического масштаба. Второй закон, особенно в статистической формулировке, неприменим к живым объектам, которые представляют собой открытые системы и постоянно уменьшают энтропию, создавая идеально упорядоченные молекулы, например, за счет энергии солнечного света. Введение энтропии дало возможность установить критерии, позволяющие определить направление и глубину протекания любого химического процесса (для большого числа частиц в равновесии). Макроскопические системы достигают равновесия, когда изменение энергии компенсируется энтропийной составляющей:

При постоянном объеме и температуре:

$U_v = T S_v$  или  $(U-TS) F = 0$  энергия Гельмгольца или изохорно-изотермический потенциал

При постоянном давлении и температуре:

$H_p = T S_p$  или  $(H-TS) G = 0$  энергия Гиббса или свободная энергия Гиббса или изобарно-изотермический потенциал

Изменение энергии Гиббса как критерий возможности химической реакции

Для данной температуры  $G = H - T S$

При  $G < 0$  реакция возможна;

при  $G > 0$  реакция невозможна;

при  $G = 0$  система находится в равновесии.

Возможность самопроизвольной реакции в изолированной системе определяется сочетанием знаков энергетического (энтальпийного) и энтропийного факторов:

|                                      |     |    |                                |   |
|--------------------------------------|-----|----|--------------------------------|---|
| Знак H                               | +   | -  | -                              | + |
| Знак S                               | -   | +  | -                              | + |
| Возможность самопроизвольной реакции | Нет | Да | Зависит от соотношения H и T S |   |

Имеются обширные табличные данные по стандартным значениям  $G^0$  и  $S^0$  (для энтропии по третьему закону есть нулевой уровень отсчета и соответственно абсолютные значения), позволяющие вычислить  $G^0$  реакции.

В случае, если температура отличается от 298 К и концентрации реагентов – от 1 М, для процесса в общем виде:



$$G = G^0 + RT \ln([C]^c[D]^d/[A]^a[B]^b)$$

В положении равновесия  $G = 0$  и  $G^0 = -RT \ln K_p$ , где

$$K_p = [C]_{\text{равн}}^c [D]_{\text{равн}}^d / [A]_{\text{равн}}^a [B]_{\text{равн}}^b \text{ константа равновесия}$$

$$K_p = \exp(-G^0/RT)$$

Пользуясь приведенными формулами, можно определить температуру, начиная с которой эндотермическая реакция, при которой возрастает энтропия, становится легко осуществимой. Температура определяется из условия:

$$G^0 = H^0 - T S^0 = 0; T = H^0 / S^0$$

Следует учесть, что для точных расчетов при температурах, заметно отличающихся от 298 К, необходимо использовать для всех термодинамических функций их зависимости от температуры. Например, для реакции:  $2 \text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2$

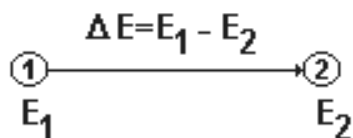
В первом приближении  $H^0 = 48,3$  ккал/моль  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; во втором приближении  $H_T = 46370 + 6,47T$  кал/моль.

Почти все химические реакции протекают с выделением или поглощением энергии в виде тепла, света, электричества, механической энергии (взрыв) и др. Поглощение или выделение энергии связано с тем, что при протекании реакций одни связи разрываются (в исходных молекулах), на что необходимо затратить энергию. Другие связи образуются (в образующихся молекулах), при этом энергия выделяется. Реакции, протекающие с выделением энергии, называются *экзотермическими* (например,  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + Q$ ). Реакции, при протекании которых энергия поглощается, называются *эндотермическими* (например,  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO} - Q$ ).

*Система* – это тело или группа тел, связанных между собой и мысленно или физически выделенных из окружающей среды.

*Внутренняя энергия системы* ( $E$ ) – это общий запас энергии системы, включая сюда все виды энергии молекул, атомов, электронов и энергию внутри ядра (кроме потенциальной и кинетической энергии системы в целом).

Внутренняя энергия тела (или системы) зависит от природы тела (водород, вода), массы тела и условий существования данного тела (температура, давление). Абсолютное значение « $E$ » тела измерить пока нельзя. Обычно измеряют изменение внутренней энергии  $\Delta E$ , происходящее в процессе перехода системы из первого состояния во второе, например:



Энтальпия ( $H$ ) связана с внутренней энергией ( $E$ ) соотношением:

$$H = E + pV, \quad (6.1)$$

где  $p$  – давление,

$V$  – объем системы.

Абсолютное значение  $H$  (как и  $E$ ) измерить нельзя, а измеряют только изменение  $\Delta H = H_2 - H_1$  для какого-либо процесса (аналогично  $\Delta E$ ).

$H$  и  $E$  – это функции, характеризующие состояние системы, поэтому  $\Delta H$  и  $\Delta E$  не зависят от пути процесса, а зависят только от начального ( $H_1$  и  $E_1$ ) и конечного ( $H_2$  и  $E_2$ ) состояний системы.

Единицы измерения  $\Delta H$  и  $\Delta E$  – это Дж, кДж, кал и ккал.

Для эндотермических процессов  $\Delta H > 0$ , а для экзотермических процессов  $\Delta H < 0$ .

#### Тепловые эффекты химических реакций.

Почти все химические реакции сопровождаются тепловым эффектом. *Тепловой эффект* – это количество выделяемого или поглощаемого тепла в реакции, протекающей при определенных условиях. Тепловой эффект приводится обычно для одного моля основного вещества и измеряется в Дж, кДж, килокалориях (ккал), причем  $1 \text{ ккал} = 4,184 \text{ кДж}$ .

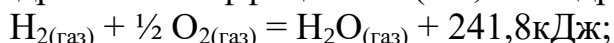
Раздел химии, изучающий тепловые эффекты реакций, называется термохимией.

Обычно все процессы проводятся или в закрытом сосуде, т.е. при постоянном объеме (изохорные процессы, когда  $V = \text{const}$ ) или в открытом сосуде, т.е. при постоянном давлении (изобарные процессы, когда  $p = \text{const}$ ). При этом тепловой эффект изохорно-изотермического процесса (когда  $V$  и  $T$  постоянны) равен изменению внутренней энергии, т.е.  $Q_v = -\Delta E$ , а изобарно-изотермического процесса (когда  $p$  и  $T$  постоянны) тепловой эффект равен изменению энтальпии, т.е.  $Q_p = -\Delta H$ .

Тепловые эффекты реакций можно включать в уравнения реакций.

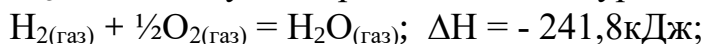
Химические уравнения, записанные с указанием теплового эффекта, называются *термохимическими*.

Величина теплового эффекта указывается обычно в правой части уравнения со знаком плюс для экзотермической реакции и со знаком минус для эндотермической реакции, причем термохимические уравнения могут иметь дробные коэффициенты ( $1/2$ ,  $3/2$  и др.), например:



Тепловые эффекты в приведенных примерах записаны термохимическим способом и обозначаются  $Q$ , т.е. для первой реакции  $Q = +241,8 \text{ кДж}$ , а для второй реакции  $Q = -180,8 \text{ кДж}$ .

Тепловые эффекты реакций можно выражать через  $\Delta H$ , причем  $\Delta H = -Q$ . В этом случае термохимические уравнения записывают так:



#### Закон Гесса.

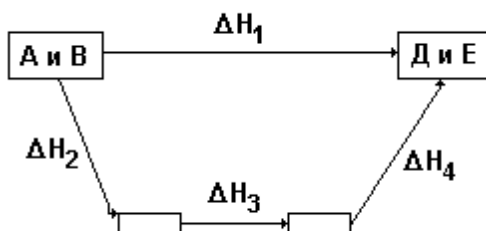
Для расчетов тепловых эффектов различных процессов используется закон, установленный русским ученым Гессом в 1840 году:

Тепловой эффект реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит только от начального и конечного состояния веществ, участвующих в реакции.

Это основной закон термохимии. Закон Гесса выполняется только для процессов, протекающих при следующих условиях:

- а)  $T = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$  (т.е. изохорно-изотермический процесс);
- б)  $T = \text{const}$ ,  $p = \text{const}$  (т.е. изобарно-изотермический процесс).

Пример использования закона Гесса: из исходных веществ А и В можно получить конечные продукты Д и Е двумя путями: 1 путь – сразу по одной реакции из А и В получают продукты Д и Е, причем тепловой эффект этой реакции равен  $\Delta H_1$ ; 2 путь – вещества Д и Е получают из А и В в несколько реакций, тепловые эффекты которых равны  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$  и  $\Delta H_4$ .



Закон Гесса утверждает, что тепловые эффекты будут связаны таким соотношением:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 \quad (6.2)$$

При расчетах тепловых эффектов химических реакций на основе закона Гесса используются энтальпии образования и энтальпии сгорания веществ.

Энтальпия образования вещества – это изменение энтальпии реакции образования одного моля вещества из простых веществ, например:



т.е. энтальпия образования газообразной воды при стандартных условиях равна -241,8 кДж на 1 моль воды. Для различных веществ энтальпии образования приводятся в справочниках при стандартных условиях (т.е. при температуре 298 К и давлении 1 атм. Или  $1,013 \cdot 10^5$  Па) и обозначается как  $\Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр.}}$ . Отметим, что энтальпии образования простых веществ ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и др.) равны нулю.

*Энтальпия сгорания вещества* – это изменение энтальпии реакции окисления одного моля вещества кислородом до образования его конечных продуктов окисления. Стандартные энтальпии сгорания (т.е. при 298 К и 1 атм.) обозначаются  $\Delta H^{\circ}_{298 \text{ сгор.}}$ . И приводятся для различных веществ в справочниках.

Если известны энтальпии образования веществ, участвующих в реакции, то на основании закона Гесса можно рассчитывать тепловой эффект этой реакции следующим образом:

**Изменение энтальпии реакции (т.е. тепловой эффект реакции) равно сумме энтальпий образования продуктов реакции минус сумма**

**энтальпий образований исходных веществ (при этом учитываются коэффициенты в уравнении реакции).**

Например, для реакции  $aA + bB \rightarrow dD + eE$  получаем:

$$\Delta H^{\circ}_{298 \text{ реакции}} = (d \cdot \Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр. (D)}} + e \cdot \Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр. (E)}}) - (a \cdot \Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр. (A)}} + b \cdot \Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр. (B)}}).$$

Подставляя численные значения энтальпий образования продуктов реакции D и E и исходных веществ A и B, найденные в справочнике, определяем тепловой эффект этой реакции  $\Delta H^{\circ}_{298 \text{ реакции}}$  (при стандартных условиях).

Тепловой эффект реакции можно определить и по энтальпиям сгорания веществ, а именно:

Изменение энтальпии реакции равно сумме энтальпий сгорания исходных веществ минус сумма энтальпий сгорания продуктов реакции (при этом учитываются коэффициенты в уравнении реакции).

**Например, для реакции  $aA + bB \rightarrow dD + eE$  получаем:**

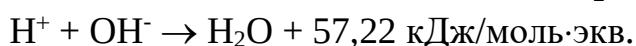
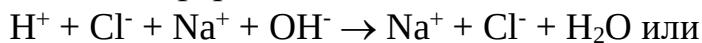
$$\Delta H^{\circ}_{298 \text{ р-ции}} = (a \Delta H^{\circ}_{298 \text{ сгор. (A)}} + b \Delta H^{\circ}_{298 \text{ сгор. (B)}}) - (d \Delta H^{\circ}_{298 \text{ сгор. (D)}} + e \Delta H^{\circ}_{298 \text{ сгор. (E)}}).$$

Это есть тепловой эффект реакции нейтрализации 1 моля эквивалента кислоты 1 молем эквивалента основания.

Если взять сильную кислоту HCl и сильное основание NaOH, то уравнение реакции нейтрализации имеет вид:



В ионной форме:



Таким образом, реакция нейтрализации сильной кислоты и сильного основания сводится к образованию  $\text{H}_2\text{O}$  из ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  и тепловой эффект этой реакции постоянный и равен 57,22 кДж/моль·экв., а изменение энтальпии  $\Delta H^{\circ}_{298} = -57,22 \text{ кДж/моль} \cdot \text{экв.}$

Таким образом, энтальпия нейтрализации сильных кислот и сильных оснований (рассчитанная на 1 моль эквивалента кислоты и основания) постоянная и равна  $\Delta H^{\circ}_{298} = -57,22 \text{ кДж/моль} \cdot \text{экв.}$  (или  $-13,75 \text{ ккал/моль} \cdot \text{экв.}$ ).

При нейтрализации слабых кислот ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$  и др.) и слабых оснований ( $\text{NH}_3$  и др.) энтальпия нейтрализации меньше (по абсолютной величине), так как при этом затрачивается энергия на ионизацию кислоты или основания.

Энтропия есть мера неупорядоченности (беспорядка) системы. Чем больше беспорядок системы, тем больше численное значение энтропии, а значит, это состояние системы будет наиболее вероятным. Поэтому, все процессы, связанные с увеличением беспорядка в системе, сопровождаются возрастанием энтропии: расширение газа, растворение твердых веществ в жидкости, плавление твердого вещества, кипение жидкости. И, наоборот, все процессы, связанные с увеличением в системе упорядоченности (т.е.

уменьшением беспорядочности) сопровождаются уменьшением энтропии: охлаждение газа, сжатие газа, кристаллизация и др.

Энтропия рассчитывается по уравнению Больцмана:

$$S = K \cdot \ln W, \quad (6.3)$$

где  $S$  – энтропия системы;

$K$  – постоянная Больцмана ( $K = R/N_0$ , где  $R$  – газовая постоянная, а  $N_0$  – число Авагадро);

$W$  – вероятность состояния системы ( $W$  обычно имеет очень большие значения).

Энтропия имеет размерность энергии, деленной на температуру, и обычно она относится к 1 молю вещества, поэтому выражается в Дж/моль·К. В справочниках приведены стандартные энтропии веществ, то есть при 298 К и давлении 1 атм. Или  $1,013 \cdot 10^5$  Па (обозначается  $S^\circ_{298}$ ). Энтропия простых веществ ( $H_2$ ,  $O_2$  и др.) не равна нулю и тоже приводится в справочниках.

Отметим, что энтропия вещества в газообразном состоянии значительно больше, чем в жидком состоянии, а в жидком состоянии больше, чем в твердом состоянии (во всех случаях берем 1 моль данного вещества). Например,

$$S_{H_2O(газ)} \gg S_{H_2O(ж)} > S_{H_2O(тв)}$$

**Изменение энтропии реакции ( $\Delta S^\circ_{298}$  реакции) равно сумме энтропий продуктов реакции минус сумма энтропий исходных веществ (с учетом коэффициентов в уравнении реакции).**

Например, для реакции  $aA + bB \rightarrow dD + eE$  получаем:

$$\Delta S^\circ_{298 \text{ реакции}} = (d \cdot \Delta S^\circ_{298 (D)} + e \cdot \Delta S^\circ_{298 (E)}) - (a \cdot \Delta S^\circ_{298 (A)} + b \cdot \Delta S^\circ_{298 (B)}).$$

Стандартные энтропии веществ  $S^\circ_{298 (D)}$ ,  $S^\circ_{298 (E)}$  и так далее находят в справочниках.

Для определения возможности и направления протекания химической реакции существуют два фактора: энтальпийный фактор ( $\Delta H$ ) и энтропийный фактор ( $\Delta S$ ). Если изменение энтальпии химической реакции  $\Delta H < 0$ , то энтальпийный фактор способствует самопроизвольному протеканию реакции в прямом направлении, то есть слева направо ( $\rightarrow$ ), а если  $\Delta H > 0$ , то энтальпийный фактор способствует протеканию реакции в обратном направлении ( $\leftarrow$ ).

Если изменение энтропии химической реакции  $\Delta S > 0$ , то энтропийный фактор способствует самопроизвольному протеканию реакции в прямом направлении ( $\rightarrow$ ), а если  $\Delta S < 0$ , то энтропийный фактор способствует протеканию реакции в обратном направлении ( $\leftarrow$ ).

Влияние обоих факторов (то есть  $\Delta H$  и  $\Delta S$ ) на направление протекания химических реакций учитывает изменение энергии Гиббса  $\Delta G$ , которое равно:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (6.4)$$



где  $\Delta G$  – изменение энергии Гиббса химической реакции;

$\Delta H$  и  $\Delta S$  – это изменение энтальпии и энтропии химической реакции;

$T$  – температура в °K.

Изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  служит критерием самопроизвольного протекания изобарно-изотермических реакций (то есть реакций при постоянной температуре и постоянном давлении), а именно:

При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором энергия Гиббса уменьшается, то есть изменение энергии Гиббса реакции  $\Delta G < 0$ .

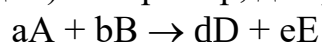
1) Если  $\Delta G < 0$ , то реакция возможна в прямом направлении ( $\rightarrow$ ).  
2) Если  $\Delta G > 0$ , то реакция возможна в обратном направлении ( $\leftarrow$ ).

3) Если  $\Delta G = 0$ , то наступило состояние термодинамического равновесия.

Таким образом, чтобы определить направление реакции, надо рассчитать изменение энергии Гиббса этой реакции ( $\Delta G_{\text{реакции}}$ ). Для расчета  $\Delta G_{\text{реакции}}$  используются энергии Гиббса образования веществ при стандартных условиях  $\Delta G^{\circ}_{298}$ , которые приводятся в справочниках.

**Энергия Гиббса образования вещества** – это изменение энергии Гиббса в реакции образования одного моля вещества из простых веществ. Обозначается  $\Delta G^{\circ}_{298}$  и относится к 1 молю вещества при стандартных условиях; обычно выражается в кДж/моль. При этом для простых веществ  $\Delta G^{\circ}_{298}$  равно нулю.

Изменение энергии Гиббса химической реакции ( $\Delta G^{\circ}_{298 \text{ реакции}}$ ) равно сумме энергий Гиббса образования продуктов реакции минус сумма энергий Гиббса образования исходных веществ (с учетом коэффициентов в уравнении реакции). Например, для реакции:



$$\Delta G^{\circ}_{298 \text{ реакции}} = (d \cdot \Delta G^{\circ}_{298 (D)} + e \cdot \Delta G^{\circ}_{298 (E)}) - (a \cdot \Delta G^{\circ}_{298 (A)} + b \cdot \Delta G^{\circ}_{298 (B)}).$$

Изменение энергии Гиббса реакции можно рассчитать также, определив изменение энтальпии реакции ( $\Delta H_{\text{реакции}}$ ) и изменение энтропии реакции ( $\Delta S_{\text{реакции}}$ ), то есть  $\Delta G_{\text{реакции}} = \Delta H_{\text{реакции}} - T \cdot \Delta S_{\text{реакции}}$ .

Пример. Рассчитать при 298 К изменение энтальпии, энтропии и изменение энергии Гиббса реакции  $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ , если даны энтальпии образования и энтропии веществ, участвующих в данной реакции.

| Вещество             | $\Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр.}}$ , кДж/моль | $S^{\circ}_{298}$ , Дж/моль·К |
|----------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------|
| $\text{NO}_2$        | 33,5                                             | 240,2                         |
| $\text{N}_2\text{O}$ | 9,6                                              | 303,8                         |

$$\Delta H^{\circ}_{298 \text{ реакции}} = \Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр.}} (\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \cdot \Delta H^{\circ}_{298 \text{ обр.}} (\text{NO}_2) = 9,6 - 2 \cdot 33,5 = -57,4 \text{ кДж} (-57400 \text{ Дж});$$

$$\Delta S^{\circ}_{298 \text{ реакции}} = S^{\circ}_{298}(\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \cdot S^{\circ}_{298}(\text{NO}_2) = 303,8 - 2 \cdot 240,2 = -176,6 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta G^{\circ}_{298 \text{ реакции}} = \Delta H^{\circ}_{298 \text{ реакции}} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{298 \text{ реакции}} = -57400 \text{ Дж} - 298 \text{ К} \cdot (-176,6 \text{ Дж/К}) = -4773,2 \text{ Дж}.$$

Так как  $\Delta G^{\circ}_{298 \text{ реакции}} < 0$ , то при 298 К данная реакция возможна в прямом направлении.

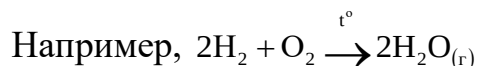
## Лекция 7: Скорость химической реакции.

1. Факторы, влияющие на скорость химических реакций. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.
2. Закон действующих масс (ЗДМ).
3. Зависимость скорости реакции от температуры. Температурный коэффициент скорости реакции, правило Вант-Гоффа.

### 1. Основные понятия химической кинетики.

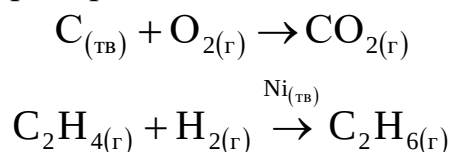
Реакции бывают гомогенные и гетерогенные.

*Гомогенная реакция* – это реакция, протекающая в пределах одной фазы. Примером гомогенной реакции является любая реакция, протекающая в растворе (например, реакция нейтрализации между кислотой и щелочью) и когда все компоненты находятся в газообразном состоянии.



Гомогенная реакция протекает во всем объеме системы и ее скорость зависит от объема системы.

*Гетерогенная реакция* – это реакция, протекающая на поверхности раздела фаз, то есть когда реагирующие вещества находятся в разных агрегатных состояниях или же любая реакция, протекающая на поверхности твердого катализатора. Например,



Скорость гетерогенной реакции зависит от площади поверхности раздела фаз.

Скоростью химической реакции называется число актов химического взаимодействия, происходящих в единицу времени в единице объема системы (это для гомогенных реакций) или на единице поверхности раздела фаз (это для гетерогенных реакций):

$$v_{\text{гомог.}} = \pm \frac{\Delta v}{V \cdot \Delta t} \quad \text{и} \quad v_{\text{гетер.}} = \pm \frac{\Delta v}{S \cdot \Delta t},$$

где  $\Delta v$  - изменение числа молей исходного вещества или продукта реакции за время  $\Delta t$ ;

$V$  – объем гомогенной системы;

$S$  – площадь поверхности раздела фаз для гетерогенной системы.

В случае гомогенной реакции  $\frac{\Delta v}{V} = \Delta c$ , поэтому  $v_{\text{гомог.}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$ , то есть скорость гомогенной реакции равна изменению концентрации ( $\Delta c$ ) исходного вещества или продукта реакции в единицу времени ( $\Delta t$ ).

Есть средняя и мгновенная скорости реакции.

*Средняя скорость* реакции, равная  $v_{\text{средняя}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$ , это

скорость реакции за данный промежуток времени  $\Delta t = t_2 - t_1$  и ее значение зависит от промежутка времени  $\Delta t$ . Чем меньше значение  $\Delta t$ , тем точнее определена средняя скорость.

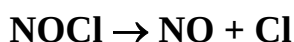
*Мгновенная или истинная скорость реакции* – это скорость реакции в данный момент времени, когда  $\Delta t$  стремится к нулю, то есть:

$$v_{\text{мгновенная}} = \pm \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad \text{или} \quad v_{\text{мгновенная}} = \pm \frac{dc}{dt}$$

Химические реакции по сложности делятся на простые и сложные.

*Простые реакции* – это реакции, протекающие в одну стадию. Они еще называются одностадийными, элементарными или изолированными реакциями. Уравнение этой стадии совпадает с уравнением реакции в целом.

Примеры простых реакций:



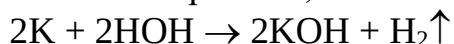
Но простых реакций очень мало. Большинство химических реакций являются сложными.

*Сложные реакции* – это реакции, протекающие в две и более стадий, то есть они состоят из двух и большего числа простых реакций, которые связаны между собой. Таких реакций большинство. К сложным реакциям относятся параллельные, последовательные, сопряженные и другие реакции.

Скорость химических реакций зависит от многих факторов.

Скорость реакции зависит:

1) от природы реагирующих веществ. Например, металлический калий с водой реагирует с большей скоростью, чем металлический натрий:



2) от концентрации реагирующих веществ. С повышением концентрации веществ скорость реакции увеличивается (см. ниже);

3) от давления (для реакций с участием газообразных веществ). С повышением давления в системе путем сжатия газов концентрация

газообразных веществ увеличивается, а значит скорость реакции тоже увеличивается.

4) от температуры. Для большинства реакций при увеличении температуры скорость реакции увеличивается (см. ниже);

5) от присутствия катализатора. Положительные катализаторы увеличивают скорость реакции;

6) от степени измельчения (степени дисперсности) твердых веществ. С увеличением степени измельчения твердого вещества скорость реакции увеличивается. Например, порошок мела ( $\text{CaCO}_3$ ) реагирует с соляной кислотой с более высокой скоростью, чем кусочек мела по реакции:



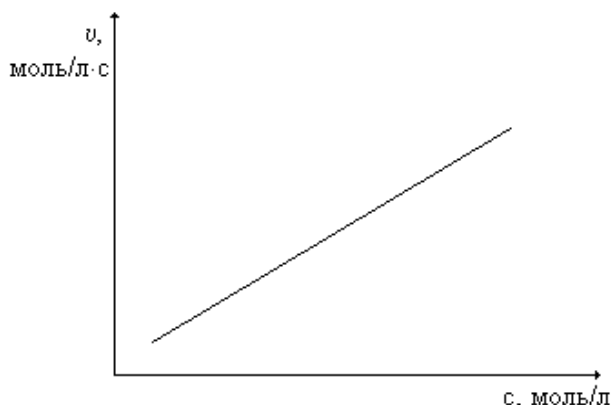
7) от природы растворителя, в котором проводится данная реакция (если реакция протекает в растворе);

8) от интенсивности света (для фотохимических реакций, идущих под действием света);

9) от формы и размера сосуда, в котором проводится реакция (для цепных реакций).

## 2. Зависимость скорости реакции от концентрации веществ.

Скорость реакции возрастает с увеличением числа столкновений реагирующих веществ в единицу времени и в единице объема системы, в которой проводится реакция. Поэтому, чем больше концентрация реагирующих веществ, тем больше число таких столкновений, а, следовательно, больше будет скорость реакции. Таким образом, с повышением концентрации реагирующих веществ ( $c$ , моль/л) скорость реакции ( $v$ ) будет увеличиваться.



Закон, выражающий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих (то есть исходных) веществ, называется *законом действующих масс* (установлен в 1867 г.), который формулируется так:

При постоянной температуре скорость гомогенной реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ

(причем концентрации берутся в степенях, равных коэффициентам перед формулами веществ в уравнении реакции).

Например, для гомогенной реакции:



закон действующих масс (то есть выражение скорости реакции) имеет вид:

$$v = k \cdot C_A^n \cdot C_B^m \quad \text{или} \quad v = K \cdot [A]^n \cdot [B]^m, \quad (7.1)$$

где  $v$  - скорость гомогенной реакции,

$C_A$  и  $C_B$  – концентрации веществ А и В (моль/л),

$k$  – коэффициент пропорциональности, он называется константой скорости реакции, которая характеризует реакционную способность реагирующих веществ.

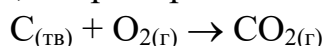
Из уравнения  $v = k \cdot C_A^n \cdot C_B^m$  следует, что если  $C_A = C_B = 1$  моль/л, то  $k = v$ , то есть константа скорости реакции ( $k$ ) численно равна скорости реакции ( $v$ ), когда концентрации реагирующих веществ равны 1 моль/л.

Величина константы скорости  $k$  *зависит*:

- 1) от природы реагирующих веществ;
- 2) от температуры (с повышением температуры значение  $k$  увеличивается);
- 3) от присутствия катализатора.

Величина константы скорости  $k$  *не зависит* от концентрации реагирующих веществ.

Для гетерогенной реакции, например:



выражение скорости реакции будет иметь вид:

$$v = k \cdot c_{O_2}$$

При этом концентрация твердого углерода будет практически постоянной величиной, поэтому на скорость реакции влиять не будет и поэтому в выражение скорости реакции не входит.

### 3. Зависимость скорости реакции от температуры. Энергия активации.

При повышении температуры скорость большинства реакций увеличивается. Зависимость скорости реакции от температуры можно изобразить на графике:



Однако некоторые реакции с увеличением температуры замедляются, например, реакции с участием ферментов. При повышении температуры фермент уменьшает свою каталитическую активность, поэтому скорость реакции тоже уменьшается.

Зависимость скорости реакции от температуры можно выразить с помощью приближенного **правила Вант-Гоффа** (1884 г.), которое гласит:

**При повышении температуры на каждые 10° скорость большинства реакций увеличивается в 2 – 4 раза, то есть:**

$$\frac{v_{t+10}}{v_t} = \gamma, \quad (7.2)$$

где  $v_t$  – скорость реакции при температуре  $t$ ;

$v_{t+10}$  – скорость реакции при температуре  $t + 10$ , то есть на 10° больше;

$\gamma$  – температурный коэффициент скорости реакции (он показывает во сколько раз возрастает скорость реакции (или константа скорости) при повышении температуры на 10°).

Если температура повысилась не на 10°, а изменилась с  $t_1$  до  $t_2$ , то правило Вант-Гоффа записывается так:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^n, \text{ где } n = \frac{t_2 - t_1}{10}$$

Отсюда:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Правило Вант-Гоффа – приближенное правило. Точную зависимость константы скорости реакции ( $k$ ) от температуры ( $T$ ) выражает **уравнение Аррениуса** (1889 г.):

$$k = A \cdot e^{-E/RT}, \quad (7.3)$$

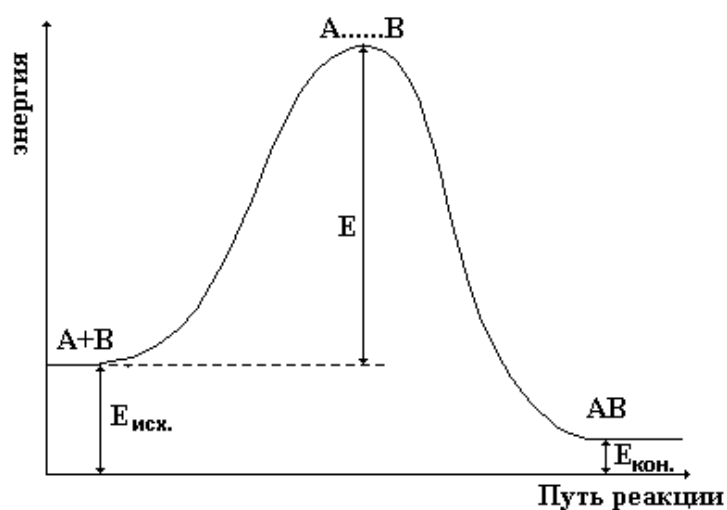
где  $A$  – постоянная величина для данной реакции;  
 $e$  – основание натурального логарифма;  
 $R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$  – газовая постоянная;  
 $E$  – энергия активации реакции.

**Уравнение Аррениуса можно записать в логарифмической форме:**

$$\ln k = \frac{a}{T} + b, \text{ где } a = -\frac{E}{R}, a \quad b = \ln A$$

Из уравнения Аррениуса следует, что с увеличением температуры ( $T$ ) значение константы скорости ( $k$ ) увеличивается. И, наоборот, чем больше энергия активации реакции ( $E$ ), то есть, чем выше энергетический барьер, тем меньше значение  $k$ .

В 1889 г. Аррениус создал теорию активных (эффективных) столкновений (соударений). По этой теории к химическому взаимодействию будут приводить лишь столкновения активных частиц, то есть частиц (молекул, ионов и др.), которые в момент столкновения друг с другом обладают некоторым избытком энергии по сравнению со средней энергией всех исходных частиц реагирующих веществ. Этот избыток энергии активных частиц (по сравнению со средней энергией всех частиц) называется энергией активации, которая входила в уравнение Аррениуса (см. выше).



На рисунке на оси ординат отложена потенциальная энергия системы, а по оси абсцисс отложен путь реакции, то есть превращение исходных веществ  $A$  и  $B$  в продукты реакции  $AB$ .

$E_{\text{исх.}}$  – средняя энергия всех исходных частиц  $A$  и  $B$ ;

$E_{\text{кон.}}$  – средняя энергия частиц  $AB$ , то есть продукта реакции;

$E$  – энергия активации реакции.

Из рисунка видно, что превращение исходных веществ  $A$  и  $B$  в продукт реакции  $AB$  протекает через энергетический барьер. Только те молекулы  $A$  и  $B$  могут перейти в продукт  $AB$ , которые в состоянии преодолеть этот

энергетический барьер, то есть обладают избытком энергии, равной или большей, чем энергия активации.

Таким образом, энергия активации (E) – это энергетический барьер, который отделяет исходные вещества А и В от продукта реакции АВ.

Чем больше энергия активации (E) реакции, то есть больше высота энергетического барьера, тем меньше скорость реакции и константа скорости реакции (это следует и из уравнения Аррениуса).

Энергия активации различных реакций различна. Ее величина как раз и показывает влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции. Энергия активации молекулярных реакций ( $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  и др.) обычно велика. Поэтому скорость таких реакций при низких температурах, как правило, мала и для протекания таких реакций требуется нагревание, иногда очень сильное нагревание. В то же время энергия активации ионных реакций (с участием ионов, например,  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ ) и радикальных реакций (с участием радикалов) обычно невелика и такие реакции протекают очень быстро, то есть скорости этих реакций большие.

## **Лекция 8: Понятие об активных молекулах и энергии активации процесса.**

1. Молекулярность и порядок реакции.
2. Механизмы химических реакций.
3. Катализ.

Молекулярность реакции – это число молекул (или частиц), участвующих в элементарном (одностадийном) акте химического взаимодействия.

### **Особенности:**

- Молекулярность всегда **целое число** (1, 2, редко 3).
- Характеризует только **элементарные реакции** (простые, без промежуточных стадий).
- Не зависит от внешних условий (температуры, концентрации).

### **Примеры:**

- **Мономолекулярные** (1 молекула):  
 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$
- **Бимолекулярные** (2 молекулы):  
 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$
- **Тримолекулярные** (3 молекулы, редкие):  
 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

## **2. Порядок реакции**

Порядок реакции – это сумма показателей степеней концентраций реагентов в кинетическом уравнении. Определяется экспериментально и может быть **дробным, нулевым или отрицательным**.

### **Особенности:**



- Зависит от **механизма реакции** (может не совпадать с молекулярностью для сложных реакций).
- Зависит от условий (температуры, катализаторов).

#### Примеры:

- **Первый порядок** (скорость зависит от концентрации одного вещества):  
 $v = k[A]$   
 Пример: радиоактивный распад.
- **Второй порядок** (скорость зависит от произведения концентраций):  
 $v = k[A]^2$  или  $v = k[A][B]$   
 Пример: бимолекулярные реакции.
- **Нулевой порядок** (скорость постоянна и не зависит от концентрации):  
 $v = k$   
 Пример: каталитические реакции на поверхности.

#### *Сравнение молекулярности и порядка реакции*

| Критерий    | Молекулярность                                        | Порядок реакции                                             |
|-------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Определение | Число частиц в элементарном акте                      | Сумма показателей степеней в кинетическом уравнении         |
| Значения    | Только 1, 2, 3                                        | Любое (0, 0.5, 1, 2 и др.)                                  |
| Зависимость | От механизма элементарной стадии                      | От экспериментальных данных                                 |
| Пример      | Бимолекулярная реакция: $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ | Для сложной реакции $H_2 + Br_2$ порядок может быть дробным |

Химические реакции редко проходят в одну стадию. Чаще всего они состоят из последовательности элементарных стадий, совокупность которых называют механизмом реакции. Понимание механизмов позволяет предсказывать кинетику, выход продуктов и условия оптимизации процессов.

#### **Классификация механизмов реакций**

##### **1.1. Простые (одностадийные) реакции**

Протекают в одну элементарную стадию.

Их молекулярность совпадает с порядком реакции.

#### Примеры:

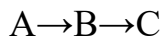
- Мономолекулярный распад:  
 $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$
- Бимолекулярное взаимодействие:  
 $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$

## 1.2. Сложные (многостадийные) реакции

Включают несколько промежуточных стадий с образованием неустойчивых частиц (радикалов, ионов, комплексов).

### *А. Последовательные реакции*

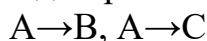
Реагенты превращаются в продукты через промежуточные соединения:



**Пример:** Гидролиз сложных эфиров.

### *Б. Параллельные реакции*

Один реагент образует несколько продуктов по разным путям:

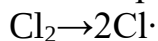


**Пример:** Разложение пероксида водорода (образование воды и кислорода).

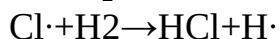
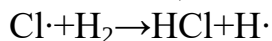
### *В. Цепные реакции*

Включают стадии **инициирования, развития цепи и обрыва:**

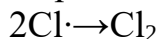
1. Инициирование:



2. Развитие цепи:



3. Обрыв цепи:



**Примеры:** Горение, полимеризация, ядерные реакции.

### *Г. Каталитические реакции*

Протекают с участием катализатора, который ускоряет реакцию, не расходуясь.

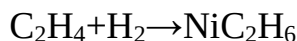
**Механизм:**

1. Адсорбция реагента на катализаторе.

2. Активация комплекса.

3. Десорбция продукта.

**Пример:** Гидрирование этилена на никеле:

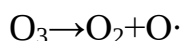


## Кинетика и механизмы

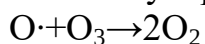
Скорость реакции определяется **лимитирующей стадией** (самой медленной).

**Пример:** Разложение озона

1. Мономолекулярная стадия:



2. Бимолекулярная стадия:



**Общий порядок:** Экспериментально определяется как 1.5 (дробный).

1. **Кинетические методы:**

- Анализ зависимости скорости от концентраций.
- Определение энергии активации.

2. **Спектроскопия:**

- ИК- и УФ-спектроскопия для обнаружения промежуточных частиц.

### 3. Меченые атомы:

- Использование изотопов (например,  $^{18}\text{O}$ ) для отслеживания пути реакции.

### 4. Квантово-химические расчеты:

- Моделирование переходных состояний.

Катализ – это процесс ускорения химической реакции за счет участия катализатора – вещества, которое не расходуется в ходе реакции, но изменяет ее механизм, снижая энергию активации.

Катализатор – вещество, ускоряющее реакцию, но не входящее в состав конечных продуктов.

Ингибитор – вещество, замедляющее реакцию.

Автокатализ – случай, когда один из продуктов реакции действует как катализатор (например, гидролиз эфиров в кислой среде).

Энергия активации ( $E_a$ ) – минимальная энергия, необходимая для протекания реакции. Катализатор снижает  $E_a$ , но не влияет на термодинамику ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ).

#### Виды катализа

##### 2.1. Гомогенный катализ

Катализатор и реагенты находятся в **одной фазе** (обычно жидкой или газовой).

#### Примеры:

##### 1. Кислотно-основной катализ

- Реакция этерификации:  

$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow (\text{H}^+) \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$$
 Ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  ускоряют реакцию.

##### 2. Ферментативный катализ

- Действие ферментов (например, гидролиз сахарозы катализируется **инвертазой**).

##### 3. Катализ комплексами металлов

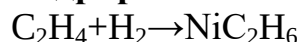
- Окисление  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  в процессе контактного метода (катализатор:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ).

##### 2.2. Гетерогенный катализ

Катализатор и реагенты находятся в **разных фазах** (обычно твердый катализатор + газ/жидкость).

#### Примеры:

##### 1. Гидрирование алкенов на никеле или платине:



Водород и этилен адсорбируются на поверхности металла, где происходит разрыв  $\pi$ -связи и образование  $\sigma$ -связей.

##### 2. Каталитический крекинг нефти (цеолиты, алюмосиликаты).

##### 3. Окисление CO в выхлопных газах (катализаторы на основе Pt, Pd, Rh).

### 2.3. Ферментативный катализ

Ферменты – биологические катализаторы с высокой **селективностью** и эффективностью.

#### Особенности:

- Работают при мягких условиях (низкие температуры, нормальное давление).
- Имеют **активный центр**, комплементарный субстрату (модель "ключ-замок").

#### Пример:

- Действие **каталазы** на перекись водорода:  
 $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow (\text{каталаза}) 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

## Лекция 9: Химическое равновесие

1. Необратимые и обратимые процессы.
2. Химическое равновесие. Константа химического равновесия.
3. Принцип Ле Шателье.

### 1. Понятие о химическом равновесии. Константа химического равновесия.

Все химические реакции делятся на необратимые и обратимые.

*Необратимые химические реакции* – это реакции, которые протекают в одном направлении ( $\rightarrow$ ) и протекают до конца, то есть до полного израсходования одного из исходных реагирующих веществ.

Пример:  $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$

Эта реакция протекает или до полного израсходования цинка (Zn), или до полного израсходования соляной кислоты (HCl).

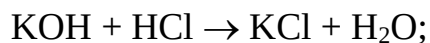
*Обратимые химические реакции* – это реакции, которые одновременно протекают и в прямом, и в обратном направлениях ( $\leftrightarrow$ ). Обратимые реакции протекают не до конца и ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью. Обратимая реакция заканчивается установлением химического равновесия.

Примеры обратимых реакций:

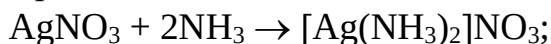
- а)  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow^{\text{t}^\circ} 2\text{NH}_3$  (синтез аммиака)
- б)  $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$  (ионизация кислоты)
- в)  $\text{KCN} + \text{HON} \leftrightarrow \text{KOH} + \text{HCN}$  (гидролиз соли)

Признаки необратимости химической реакции:

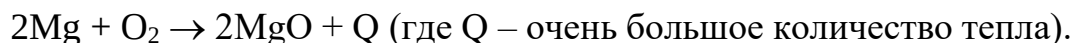
- 1) Образование нерастворимого осадка:  
 $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{KNO}_3;$
- 2) Выделение газа:  
 $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O};$
- 3) Образование слабого электролита ( $\text{H}_2\text{O}$  и др.):



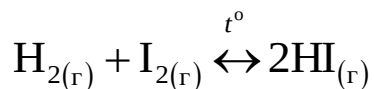
- 4) Образование прочных комплексов:



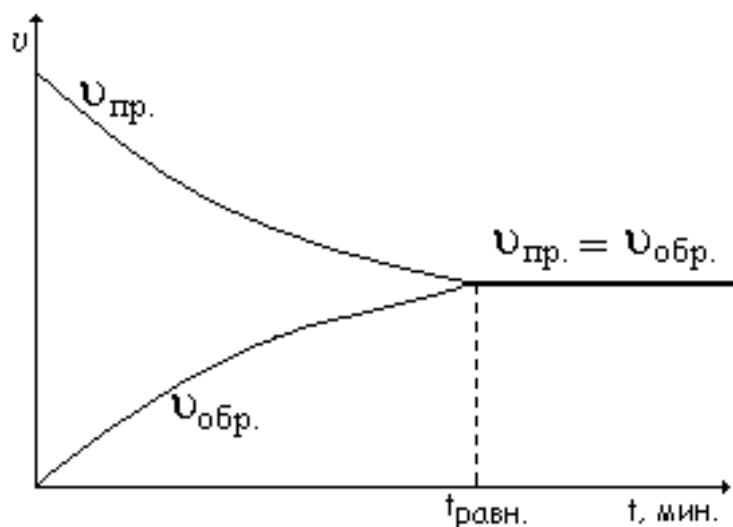
- 5) Выделение большого количества тепла:



Рассмотрим гомогенную обратимую реакцию:



На рисунке показано изменение скорости прямой реакции и обратной реакции с течением времени обратимой реакции.



В начальный момент времени при смешении в сосуде исходных веществ ( $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$ ) скорость прямой реакции определяется начальными концентрациями этих веществ и будет большой, а скорость обратной реакции ( $v_{\text{обр.}}$ ) равна нулю, так как концентрация продукта реакции  $\text{HI}$  в начальный момент времени равна нулю. По мере протекания прямой реакции исходные вещества  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  расходуются и поэтому их концентрации уменьшаются, в результате этого уменьшается и скорость прямой реакции ( $v_{\text{пр.}}$ ). По мере протекания прямой реакции в сосуде образуется продукт реакции  $\text{HI}$ , концентрация которого с течением времени увеличивается, поэтому и скорость обратной реакции ( $v_{\text{обр.}}$ ) тоже увеличивается. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными (в момент времени  $t_{\text{равн.}}$ ), наступает (устанавливается) химическое равновесие между водородом  $\text{H}_2$ , йодом  $\text{I}_2$  и  $\text{HI}$ , то есть число образуемых и распавшихся молекул  $\text{HI}$  в единицу времени становятся одинаковыми, поэтому концентрации  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  и  $\text{HI}$  с течением времени не изменяются, то есть постоянны во времени.

По закону действующих масс, скорости прямой и обратной реакций выражаются следующим образом:

$$v_{\text{пр.}} = k_{\text{пр.}} \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2},$$

$$v_{\text{обр.}} = k_{\text{обр.}} \cdot c_{\text{HI}}^2$$

При наступлении химического равновесия  $v_{\text{пр.}} = v_{\text{обр.}}$ , откуда получаем

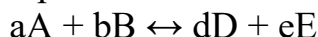
$$k_{\text{пр.}} \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2} = k_{\text{обр.}} \cdot c_{\text{HI}}^2 \quad \text{или}$$

$$\frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{обр.}}} = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}}$$

Так как константы скорости  $k_{\text{пр.}}$  и  $k_{\text{обр.}}$  при данной температуре постоянны, то и их отношение  $k_{\text{пр.}}/k_{\text{обр.}}$  тоже будет постоянной величиной и называется константой химического равновесия данной реакции (обозначается большой буквой K).

Таким образом, 
$$K = \frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{обр.}}} = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}}$$

Для гомогенной обратимой реакции в общем виде:



константа равновесия будет равна:

$$K = \frac{c_D^d \cdot c_E^e}{c_A^a \cdot c_B^b} \quad \text{или}$$

$$K = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad - \quad \text{закон химического равновесия или закон}$$

**действующих масс для обратимой реакции.**

Таким образом, константа химического равновесия обратимой реакции равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ (при этом концентрации веществ берутся в степенях, равных коэффициентам в уравнении обратимой реакции).

Константа равновесия (K) характеризует степень протекания прямой и обратной реакций, показывает, куда смещено химическое равновесие (влево или вправо) и характеризует выход продуктов реакции. Если K намного больше единицы (например,  $10^3$ ), то равновесие смещено вправо ( $\rightarrow$ ) и выход продуктов реакции (веществ D и E) будет большим. И, наоборот, если константа равновесия намного меньше единицы (например,  $10^{-3}$ ), то равновесие смещено влево в сторону исходных веществ ( $\leftarrow$ ), поэтому выход продуктов реакции будет мал.

Константа равновесия (K) зависит:

- 1) от природы реагирующих веществ;

2) от температуры.

Константа равновесия (K) не зависит:

1) от концентрации веществ;

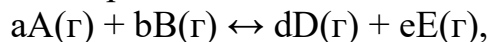
2) от присутствия катализатора.

Константы равновесия можно выражать через концентрации (обозначается  $K_c$ ), через давления (обозначается  $K_p$ ) и через активности (обозначается  $K_a$ ).

Если обратимая реакция протекает в растворе, то константу равновесия этой реакции выражаем через равновесные концентрации веществ, то есть

$$K_c = \frac{c_D^d \cdot c_E^e}{c_A^a \cdot c_B^b} \quad (\text{см. выше})$$

Если протекает обратимая реакция:



причем все вещества (A, B, D и E) находятся в газообразном состоянии, то константу равновесия можно выразить через парциальные давления газов:

$$K_p = \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b},$$

где  $p_D$ ,  $p_E$ ,  $p_A$  и  $p_B$  – равновесные парциальные давления газообразных веществ D, E, A и B соответственно.

Для неидеальных газов (когда парциальные давления газов велики) и растворов высоких концентраций (когда концентрации «с» веществ большие) константу равновесия обратимых реакций выражают через активные концентрации веществ:

$$K_a = \frac{a_D^d \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b},$$

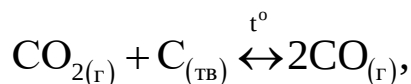
где  $a$  – активность или активная концентрация вещества, которая равна:

$$a = f \cdot c,$$

где  $c$  – истинная концентрация вещества,

$f$  – коэффициент активности.

Если рассмотрим гетерогенную обратимую реакцию, например:

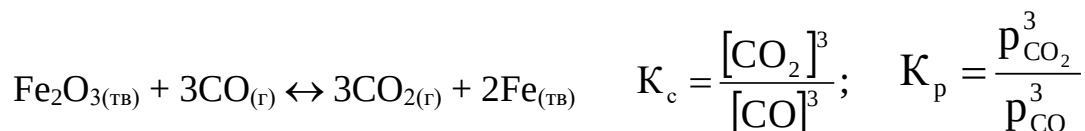
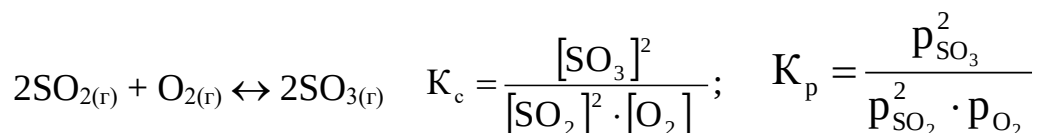
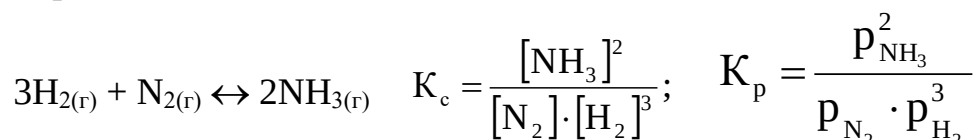


то константа равновесия будет в этом случае равна:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$

Концентрация твердого углерода  $C_{(тв)}$  будет практически постоянной величиной и поэтому не входит в выражение константы равновесия.

Примеры:



По численному значению константы равновесия реакции можно сказать, куда сдвинуто равновесие обратимой реакции, то есть указать преобладающее (преимущественное) направление реакции (в прямом или обратном направлениях).

О направлении реакции можно сказать и по изменению энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$ . Поэтому  $\Delta G^\circ$  и константа равновесия связаны между собой соотношением:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p,$$

где  $\Delta G^\circ$  - стандартное изменение энергии Гиббса реакции;

$T$  – абсолютная температура в градусах Кельвина;

$R$  – газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К).

**Из уравнения следует, что если  $\Delta G < 0$  (то есть имеет отрицательное значение), то  $K_p > 1$  и это означает, что реакция протекает преимущественно в прямом направлении ( $\rightarrow$ ). Если же  $\Delta G > 0$ , то  $K_p < 1$  и в этом случае реакция преимущественно протекает в обратном направлении ( $\leftarrow$ ).**

## **2. Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.**

Состояние химического равновесия при данных неизменных внешних условиях сохраняется длительное время. При изменении внешних условий (изменение температуры, давления или концентрации реагирующих веществ) состояние химического равновесия нарушается и происходит смещение химического равновесия или вправо ( $\rightarrow$ ), то есть в сторону прямой реакции; или влево ( $\leftarrow$ ), то есть в сторону исходных веществ.

Смещение химического равновесия при изменении внешних условий подчиняется принципу Ле-Шателье, который гласит:

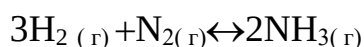
**если изменить внешние условия (изменить температуру, давление или концентрации веществ, то химическое равновесие обратимой**



**реакции смещается в том направлении, чтобы уменьшить внешнее воздействие.**

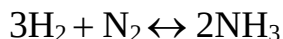
1) при повышении температуры (нагревании) равновесие обратимой реакции смещается в сторону эндотермической реакции; при понижении температуры (охлаждении) равновесие обратимой реакции смещается в сторону экзотермической реакции. Например, при нагревании равновесие обратимой реакции  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3 + Q$  смещается влево ( $\leftarrow$ ), а при охлаждении – вправо ( $\rightarrow$ ).

2) при повышении давления равновесие обратимой реакции смещается в сторону уменьшения числа молей газообразных веществ, а при уменьшении давления – в сторону увеличения числа молей газообразных веществ. Например, при повышении давления равновесие обратимой реакции:



смещается вправо ( $\rightarrow$ ), а при понижении давления – влево ( $\leftarrow$ ).

3) при увеличении концентрации какого-либо вещества (путем его добавления) равновесие обратимой реакции смещается в сторону реакции, по которой это вещество реагирует, то есть расходуется. При уменьшении концентрации какого-либо вещества равновесие обратимой реакции смещается в сторону реакции, по которой это вещество образуется. Например, для обратимой реакции:



увеличение концентрации исходных веществ ( $\text{H}_2$  или  $\text{N}_2$ ) будет смещать равновесие вправо ( $\rightarrow$ ), а при уменьшении концентрации этих веществ – влево ( $\leftarrow$ ). При увеличении концентрации продукта реакции ( $\text{NH}_3$ ) равновесие смещается влево ( $\leftarrow$ ), а при уменьшении концентрации  $\text{NH}_3$  – вправо ( $\rightarrow$ ).

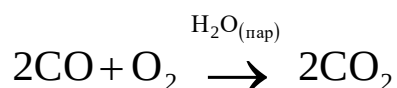
### **3. Энергия активации каталитических реакций и сущность действия катализатора.**

Для изменения скорости реакций используют катализаторы.

*Катализатор* – это вещество, которое изменяет (увеличивает или уменьшает) скорость реакции, участвуя в ней, но остающееся после реакции в неизменном состоянии и количестве.

Катализатор считается *положительным*, если он увеличивает скорость реакции, и *отрицательным*, если катализатор уменьшает скорость реакции. В качестве катализатора могут быть металлы, оксиды, основания, кислоты, соли, стенки реакционного сосуда и т.д.

В случае гомогенного катализа реагирующие вещества и катализатор образуют одну фазу (газ или раствор), при этом катализатор равномерно распределен в реакционном объеме. Например, пары воды (катализатор) ускоряют реакцию окисления CO:

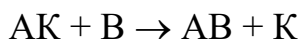
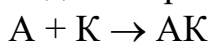


В случае гетерогенного катализа катализатор и реагирующие вещества находятся в разных агрегатных состояниях.

Например,  $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} \xrightarrow{\text{Ni}_{(\text{тв})}} \text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}$ . В этом случае реакция протекает на поверхности твердого катализатора (никеля).

Рассмотрим реакцию  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$  (без катализатора).

В присутствии катализатора (К) реакция идет по-другому: в этом случае катализатор сначала реагирует с исходным веществом А (или с веществом В), образуя с ним промежуточное реакционноспособное соединение АК, которое, взаимодействуя с другим исходным веществом В, образует продукт реакции АВ, выделяя при этом катализатор в прежнем виде:



Складывая эти два уравнения, получаем  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$ , то есть катализатор выделяется в свободном виде и в неизменном количестве.

В большинстве случаев действие катализатора объясняется тем, что он уменьшает энергию активации реакции. Так как энергия активации понижается, то некоторые неактивные молекулы, энергия которых была недостаточна для химического взаимодействия, теперь становятся активными, поэтому скорость реакции увеличивается.

Следует отметить, что катализатор не смещает химическое равновесие обратимой реакции, так как в одинаковой степени увеличивает скорость как прямой, так и обратной реакций, поэтому состояние химического равновесия не нарушается и выход продуктов реакции не изменяется. Катализатор лишь ускоряет наступление химического равновесия.

## Лекция 10: Состояние вещества. Дисперсные системы

1. Понятие агрегатного состояния вещества.
2. Понятие о промежуточных агрегатных состояниях.
3. Характеристика дисперсных систем и их классификация

В зависимости от условий окружающей среды одно и то же вещество может находиться в разных состояниях: твёрдом, жидком и газообразном. Такие состояния называются агрегатными.

Переходы из одного состояния в другое называют **фазовыми переходами**.

- твердые тела сохраняют объем и форму (несжимаемы), имеют кристаллическое строение, характеризуются плотной упаковкой и дальним порядком в расположении частиц;

- жидкости текучи, практически не сжимаются (сохраняют объем), принимают форму сосуда, характеризуются плотной упаковкой и ближним порядком в расположении частиц;
- газы легко сжимаются, полностью занимают весь предоставленный им объем, имеют малую плотность, характеризуются большими расстояниями и слабым взаимодействием частиц вещества.

Особенности свойств вещества в различных агрегатных состояниях широко используют для практических целей. Например, в металлургии плавят металлы и получают сплавы. В паровых котлах создают перегретый пар, который в дальнейшем приводит в действие паровые турбины, вырабатывающие электроэнергию. На циклическом сжижении и испарении специальных хладагентов основана работа холодильных установок, в том числе домашних холодильников.

В природе масштабы переходов между агрегатными состояниями значительны. Примером может служить испарение воды с поверхности океанов, морей, рек и других водоёмов с последующим охлаждением и конденсацией пара, что приводит к образованию облаков и туманов, выпадению росы.

Чтобы осознанно управлять фазовыми переходами, необходимо знать условия, при которых разные вещества находятся в том или ином состоянии, в частности сочетание температуры и давления, соответствующих каждому из агрегатных состояний. Не менее важно понимать, как устроены вещества, а также разбираться в закономерностях и механизмах фазовых переходов.

Следует помнить, что молекулы одного и того же вещества в разных состояниях одинаковы.

Агрегатное состояние определяется взаимным расположением молекул, тесно связанным с их взаимодействием и характером движения.

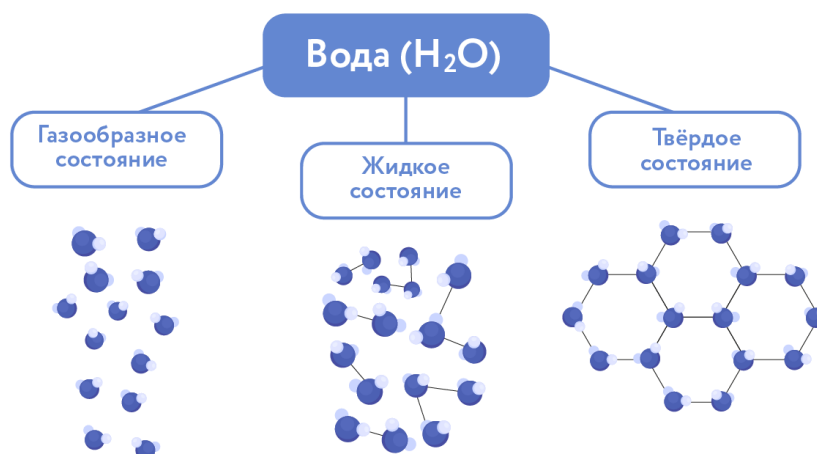


Рис.10.1 Характер взаимного расположения и взаимодействия молекул воды в разных агрегатных состояниях

На рис.10.1 показаны различия взаимного расположения молекул и преимущественных взаимодействий между ними (отражено тонкими линиями) в кристаллическом (твёрдом), жидком и газообразном состояниях. В кристаллах молекулы расположены строго упорядоченно вблизи мест своего равновесия, называемых узлами кристаллической решётки. Положения узлов определяются общим взаимодействием упорядоченно расположенных молекул. В равновесии взаимодействия с соседними молекулами – притяжение и отталкивание – компенсируют друг друга. При сближении молекул начинает доминировать отталкивание, при взаимном удалении – притяжение. Молекулы очень редко покидают свои положения равновесия. Движение каждой молекулы как целого главным образом имеет характер колебаний вблизи узлов решётки. Однако, вопреки нередко высказываемым утверждениям, развиваемые при таких колебаниях скорости молекул довольно велики – они существенно не отличаются от характерных скоростей движения тех же молекул в жидкостях или газах равной температуры.

У веществ в жидком состоянии, так же как и в твёрдом, расстояния между молекулами немногим больше размеров самих молекул, и поэтому жидкости тоже малосжимаемы. Однако отсутствие строгого порядка во взаимном расположении молекул жидкостей приводит к тому, что этим молекулам гораздо проще (сравнительно с молекулами кристаллов) изменять своё положение среди соседей. Поэтому они легко перемещаются при воздействии даже небольших сдвигающих сил, чем объясняется высокая текучесть жидкостей. Именно благодаря текучести жидкость способна оказывать давление на стенки сосуда, в отличие от твёрдых тел, создающих давление только на дно. Растекаясь, жидкость приобретает форму сосуда, в который её поместили.

В газах при атмосферном давлении расстояния между молекулами во много раз превышают размеры самих молекул, поэтому притяжения между ними почти нет, а отталкивание заметно только при столкновениях. Малое межмолекулярное притяжение позволяет газам занимать весь предоставленный им объём, а практическое отсутствие отталкивания делает их относительно легкосжимаемыми. Сопротивление, которое оказывают газы при сжатии, обязано своим происхождением вовсе не взаимному отталкиванию их молекул, а развиваемому ими давлению, которое возникает из-за хаотических ударов отдельных молекул.

Вещество может переходить из любого агрегатного состояния в любое другое. На рис. 10.2 представлена схема переходов между агрегатными состояниями и указаны названия соответствующих процессов. В природе чаще всего встречаются смеси различных веществ. Большинство веществ, находящихся в окружающем нас мире находится в раздробленном (диспергированном) состоянии, то есть состоит из дисперсных систем. Дисперсные системы широко распространены в природе и участвуют во многих технологических процессах.



Рис.10.2 Схематическое изображение переходов вещества из одного агрегатного состояния в другое и их названия

Прямой, без промежуточного образования жидкости, переход из твёрдого состояния в газообразное также называют возгонкой. Кроме того, есть и более общее название для перехода из жидкости в твёрдое тело – это отвердевание. В отличие от кристаллизации, отвердевание относится также и к превращению жидкостей в аморфные тела.

Дисперсная система – система, состоящая из двух или более веществ, причём одно из них в виде очень маленьких частиц равномерно распределено (диспергировано) в объёме другого.

Дисперсная фаза – вещество, которое присутствует в меньшем количестве и распределено в объёме другого вещества.

Дисперсная фаза может состоять из нескольких веществ.

Дисперсионная среда – вещество, присутствующее в большем количестве, в объёме которого распределена дисперсная фаза.

Между дисперсионной средой и частицами дисперсной фазы существует поверхность раздела, поэтому дисперсные системы являются гетерогенными (неоднородными). Обязательное условие получения дисперсных систем – взаимная нерастворимость веществ, образующих дисперсную фазу и дисперсионную среду.

Классификация дисперсных систем

По агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

И дисперсионную среду, и дисперсную фазу могут составлять вещества, находящиеся в различных агрегатных состояниях – твёрдом, жидком и газообразном. В зависимости от сочетания агрегатного состояния дисперсной среды и дисперсной фазы можно выделить следующие дисперсные системы.

## Типы дисперсных систем

| Дисперсионная среда | Дисперсная фаза, обозначение | Примеры некоторых природных и бытовых дисперсных систем                                                                                               |
|---------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Газ                 | Газ<br>г1/г2                 | <b>Всегда гомогенная смесь</b> (воздух, природный газ)                                                                                                |
|                     | Жидкость<br>ж/г              | Аэрозоли: туман, попутный газ с капельками нефти, карбюраторная смесь в двигателях автомобилей (капельки бензина в воздухе)                           |
|                     | Твёрдое вещество<br>т/г      | Аэрозоли: пыль в воздухе, дым, смог, самум (пыльные и песчаные бури)                                                                                  |
| Жидкость            | Газ<br>г/ж                   | Пены; шипучие напитки, взбитые сливки, взбитый куриный белок                                                                                          |
|                     | Жидкость<br>ж/ж              | Эмульсии: молоко, нефть, крем, жидкие среды организма (плазма крови, лимфа, пищеварительные соки), жидкое содержимое клеток (цитоплазма, кариоплазма) |
|                     | Твёрдое вещество<br>т/ж      | т/ж<br>Суспензии, золи, гели, пасты (кисели, студни, клеи), речной и морской ил, взвеси в воде; строительные растворы                                 |
| Твёрдое вещество    | Газ<br>г/т                   | Пемза, почва, снежный наст с пузырьками воздуха в нем, кирпич и керамика, поролон, пористый шоколад                                                   |
|                     | Жидкость<br>ж/т              | Влажная почва, медицинские и косметические средства (мази, тушь, помада и т. д.)                                                                      |
|                     | Твёрдое вещество<br>т/т      | Горные породы, цветные стекла, некоторые сплавы                                                                                                       |

*По размерам частиц дисперсной фазы различают*

- грубодисперсные системы, размер частиц  $> 10^{-7}$  м;
- мелкодисперсные (коллоидные), размер частиц  $10^{-7} - 10^{-9}$  м;
- истинные растворы, размер частиц менее  $10^{-9}$  м (менее 1 нм). Истинные растворы гомогенны (однородны), в них нет поверхности раздела между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды.

К грубодисперсным системам относятся суспензии и эмульсии.

Суспензии, или взвеси – грубодисперсные системы, в которых твёрдое вещество распределено в жидкости.

Эмульсии – грубодисперсные системы, в которых одна жидкость распределена в другой, нерастворяющей её жидкости.

Грубодисперсные системы гетерогенны. По внешнему виду они мутные. Частицы, входящие в состав грубодисперсных систем, не способны проходить через бумажный фильтр и ультрафильтры, их можно увидеть с помощью оптического микроскопа. Грубодисперсные системы неустойчивы: через

некоторое время твёрдые частицы суспензии оседают на дно сосуда, а эмульсии разделяются на отдельные фазы. Грубодисперсные системы можно разделить фильтрованием или центрифугированием.

К мелкодисперсным системам относятся золи, аэрозоли, пены, твёрдые коллоидные растворы.

Золи, или коллоидные растворы – мелкодисперсные системы, в которых твёрдое вещество распределено в жидкости. Слово «коллоид» образовано от греческого слова «колло», что означает клей. Коллоиды получили такое название потому, что при концентрировании этих растворов образуется студнеобразная клейковидная масса.

Аэрозоли – мелкодисперсные системы, в которых капли жидкости или твёрдые частицы распределены в газе. Если дисперсной фазой является жидкость, то аэрозоль называется туманом, если дисперсной фазой является твёрдое вещество – то дымом или пылью.

Пены – мелкодисперсные системы, в которых пузырьки газа распределены в жидкости. Примерами пены являются взбитые сливки, взбитый куриный белок.

Твёрдые дисперсные системы – мелкодисперсные системы, в которых газ, жидкость или твёрдое вещество распределены в другом твёрдом веществе. Примером твёрдой дисперсной системы, в которой дисперсной фазой является газ, являются пенопласты, пемза, безе, хлебобулочные изделия. Примером твёрдой дисперсной системы с жидкой дисперсной фазой является, например, природный жемчуг, представляющий собой карбонат кальция, в котором диспергирована вода. К твёрдым дисперсным системам, в которых дисперсной фазой является другое твёрдое вещество, относятся сплавы, драгоценные и полудрагоценные камни, цветные стёкла. Драгоценные и полудрагоценные камни могут представлять собой оксиды металлов, диспергированные в оксиде алюминия или оксиде кремния(IV).

Мелкодисперсные системы характеризуются очень большой площадью поверхности составляющих их частиц, что обуславливает их высокую реакционную способность. Например, известны случаи самовозгорания муки на мукомольных заводах, сахарной пудры на сахарных заводах, угольной пыли в шахтах.

### **Лекция 11: Растворы. Истинные растворы.**

1. Механизм процесса растворения.
2. Особенности воды как растворителя. Растворимость твердых веществ в воде.
3. Эбуллиоскопия и криоскопия. Осмос.

Растворение – это физико-химический процесс взаимодействия растворителя и растворенного вещества, приводящий к образованию

гомогенной системы (раствора). Процесс включает несколько стадий и зависит от природы веществ, температуры, давления и других факторов.

## **Основные стадии растворения**

### **1.1. Разрушение структуры растворяемого вещества**

Для **кристаллических** **веществ:**

Преодоление сил кристаллической решетки (ионной, молекулярной, металлической).

Энергия разрушения=Энергия кристаллической решетки (U)

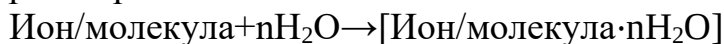
**Пример:**



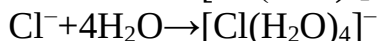
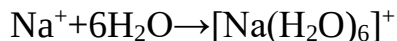
Для **жидкостей и газов:** ослабление межмолекулярных взаимодействий (водородные связи, ван-дер-ваальсовы силы).

### **1.2. Сольватация (гидратация, если растворитель – вода)**

Взаимодействие частиц растворенного вещества с молекулами растворителя:



**Пример гидратации ионов:**



### **1.3. Диффузия сольватированных частиц**

Равномерное распределение частиц в объеме растворителя.

## **Энергетика процесса растворения**

Растворение может быть:

- **Экзотермическим** (выделение тепла, например, растворение NaOH в воде).
- **Эндотермическим** (поглощение тепла, например, растворение  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ).

**Термодинамическое условие самопроизвольного растворения (11.1):**

$$\Delta G_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{раств}} - T\Delta S_{\text{раств}} < 0 \quad (11.1)$$

где:

$\Delta H_{\text{раств}}$  – энтальпия растворения,

$\Delta S_{\text{раств}}$  – изменение энтропии.

**Факторы, влияющие на  $\Delta H_{\text{раств}}$ :**

1. Энергия кристаллической решетки (U).
2. Энергия сольватации ( $H_{\text{сольв}}$ ).

**Уравнение Борна-Ланде (для ионных кристаллов):**

$$\Delta H_{\text{раств}} = U - H_{\text{сольв}} \quad (11.2)$$

## **3. Влияние природы веществ**

### **3.1. Правило "подобное растворяется в подобном"**

**Полярные вещества** (соли, спирты) растворяются в полярных растворителях (вода, спирты). **Неполярные вещества** (масла, бензол) – в неполярных (гексан,  $\text{CCl}_4$ ).

## **Кинетика растворения**

Скорость растворения зависит от:



1. **Температуры** (увеличивает скорость для большинства веществ, кроме газов).
2. **Поверхности контакта** (измельчение ускоряет процесс).
3. **Перемешивания**.
4. **Давления** (важно для растворения газов, описывается **законом Генри**).

**Закон Генри для газов (11.3):**

$$C = k_H \cdot P \quad (11.3)$$

где  $C$  – концентрация газа,  $P$  – давление,  $k_H$  – константа Генри.

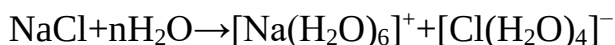
### **Особенности воды как растворителя**

Вода – универсальный растворитель, благодаря своей **полярности** и способности образовывать **водородные связи**. Ее уникальные свойства обусловлены:

1. **Полярностью молекулы** (угол  $104.5^\circ$ , дипольный момент).
2. **Высокой диэлектрической проницаемостью** ( $\epsilon \approx 80$ ), что ослабляет электростатические взаимодействия между ионами.
3. **Способностью к сольватации** (гидратации) ионов и полярных молекул.

### **Примеры:**

Растворение NaCl:



Растворение сахара (образование водородных связей с OH-группами).

### **Растворимость твердых веществ в воде**

#### **1. Факторы, влияющие на растворимость**

| Фактор           | Влияние на растворимость                                                                            | Примеры                                       |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Температура      | Для большинства твердых веществ $\uparrow$ при $\uparrow T$                                         | Растворимость $\text{KNO}_3$ растет с $T$     |
|                  | Для некоторых ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) $\downarrow$ при $\uparrow T$ | Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ падает |
| Природа вещества | Полярные и ионные соединения растворяются                                                           | NaCl, сахар – хорошо                          |
|                  | Неполярные (жиры, $\text{SiO}_2$ )                                                                  | Масло, кварц – нерастворимы                   |
| Давление         | Практически не влияет на твердые вещества                                                           | –                                             |

#### **2. Количественные характеристики**

**Растворимость (S)** – максимальное количество вещества (в г или моль), которое растворяется в 100 г воды при данных условиях.

**Произведение растворимости (ПР)** – для малорастворимых электролитов:

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \cdot 10^{-10} (\text{при } 25^\circ\text{C})$$

### 3. Классификация по растворимости

| Группа веществ            | Растворимость в воде | Примеры                                                                          |
|---------------------------|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Хорошо растворимые        | >1 г/100 г воды      | NaCl, KNO <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (глюкоза) |
| Малорастворимые           | 0.01–1 г/100 г воды  | CaSO <sub>4</sub> , AgCl                                                         |
| Практически нерастворимые | <0.01 г/100 г воды   | BaSO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub>                                             |

### 4. Термодинамика растворения

Энергетический баланс (11.4):

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{крис. решётки}} + \Delta H_{\text{гидратации}} \quad (11.4)$$

- Если  $\Delta H_{\text{раств}} < 0$  – процесс экзотермический (NaOH).
- Если  $\Delta H_{\text{раств}} > 0$  – процесс эндотермический (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>).

**Пример:**

Растворение KBr:

$$\Delta H_{\text{раств}} = 670 \text{ кДж/моль (разрушение решётки)} - 682 \text{ кДж/моль (гидратация)} = -12 \text{ кДж/моль}$$

#### Практическое значение

1. **Промышленность:** Приготовление растворов для химических процессов.
2. **Медицина:** Физиологические растворы (0.9% NaCl).
3. **Экология:** Растворение загрязнителей в природных водах.

Вода – идеальный растворитель для ионных и полярных соединений благодаря своей структуре и свойствам. Растворимость твердых веществ зависит от баланса энергии кристаллической решетки и гидратации.

#### 1. Эбуллиоскопия (эбуллиометрический метод)

**Определение:**

Метод изучения свойств растворов, основанный на измерении **повышения температуры кипения** раствора по сравнению с чистым растворителем.

**Закон Рауля для температуры кипения:**

$$\Delta T_b = K_b \cdot m \cdot i \quad (11.5)$$

где:

$\Delta T_b$  – повышение температуры кипения,  
 $K_b$  – эбуллиоскопическая константа растворителя ( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{кг/моль}$ ),  
 $m$  – моляльная концентрация раствора (моль/кг),  
 $i$  – изотонический коэффициент (учитывает диссоциацию).

**Примеры  $K_b$ :**

Вода:  $0.512^{\circ}\text{C} \cdot \text{кг/моль}$

Этанол:  $1.22^{\circ}\text{C} \cdot \text{кг/моль}$

**Применение:**

Определение молярной массы растворенного вещества.

Контроль концентрации растворов в промышленности.

## **2. Криоскопия (криометрический метод)**

**Определение:**

Метод, основанный на измерении **понижения температуры замерзания** раствора относительно чистого растворителя.

**Закон Рауля для температуры замерзания (11.6):**

$$\Delta T_f = K_f \cdot m \cdot i \quad (11.6)$$

где:

$\Delta T_f$  – понижение температуры замерзания,

$K_f$  – криоскопическая константа ( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{кг/моль}$ ).

**Примеры  $K_f$ :**

Вода:  $1.86^{\circ}\text{C} \cdot \text{кг/моль}$

Бензол:  $5.12^{\circ}\text{C} \cdot \text{кг/моль}$

**Применение:**

Определение молекулярной массы биополимеров (например, белков).

Исследование антифризов.

## **3. Осмос и осмотическое давление**

**Определение:**

Осмос – процесс односторонней диффузии молекул растворителя через полупроницаемую мембрану в сторону раствора с большей концентрацией.

**Осмотическое давление ( $\pi$ ) (11.7):**

$$\pi = i \cdot c \cdot R \cdot T \quad (11.7)$$

где:

$c$  – молярная концентрация (моль/л),

$R$  – газовая постоянная ( $8.314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$ ),

$T$  – температура (K).

**Примеры:**

Физиологические растворы (0.9% NaCl) изотоничны плазме крови.

Опреснение воды методом обратного осмоса.

### Сравнительная таблица методов

| Метод         | Измеряемый параметр             | Константа (КК)      | Формула                            | Применение                       |
|---------------|---------------------------------|---------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| Эбуллиоскопия | Повышение $T_{кип}$             | $K_b$ (вода: 0.512) | $\Delta T_b = K_b \cdot m \cdot i$ | Определение $M$ вещества         |
| Криоскопия    | Понижение $T_{зам}$             | $K_f$ (вода: 1.86)  | $\Delta T_f = K_f \cdot m \cdot i$ | Исследование растворов           |
| Осмоз         | Осмотическое давление ( $\pi$ ) | —                   | $\pi = i \cdot c \cdot R \cdot T$  | Медицина, биология, очистка воды |

#### Примеры расчетов

##### 1. Эбуллиоскопия:

Раствор 2 моль/кг сахарозы ( $i=1$ ) в воде:

$$\Delta T_b = 0.512 \cdot 2 \cdot 1 = 1.024 \text{ } ^\circ\text{C}$$

##### 2. Криоскопия:

Раствор 0.5 моль/кг NaCl ( $i=2$ ) в воде:

$$\Delta T_f = 1.86 \cdot 0.5 \cdot 2 = 1.86 \text{ } ^\circ\text{C}$$

##### 3. Осмос:

Раствор глюкозы ( $c=0.1$  моль/л,  $i=1$ ) при  $25^\circ\text{C}$ :

$$\pi = 1 \cdot 0.1 \cdot 8.314 \cdot 298 = 247.6 \text{ кПа}$$

**Эбуллиоскопия и криоскопия** используются для определения молекулярных масс и концентраций.

**Осмоз** критически важен для биологических систем (клеточный транспорт) и технологий (очистка воды).

Все методы основаны на **коллигативных свойствах** растворов (зависят от количества частиц, а не их природы).

#### Применение в науке и технике:

- Контроль качества лекарств.
- Создание морозостойких материалов.
- Производство бутилированной воды.

### Лекция 12: Растворы. Концентрация растворов.

1. Способы выражения содержания вещества в растворе.
2. Расчеты для приготовления растворов различной концентрации.
3. Определение молярной концентрации щелочи титрованием.

**Раствор** – это гомогенная система, состоящая из двух и более компонентов и продуктов их взаимодействия. Например, водный раствор KCl. Здесь 2 компонента: вода и хлорид калия.

Растворы могут находиться в трех агрегатных состояниях:

- 1) твердые растворы или сплавы – например, сплав серебра и золота;
- 2) газообразные растворы или смесь газов – например, смесь азота и кислорода;
- 3) жидкие растворы, например, водный раствор сахара, кровь, моча, желудочный сок.

Процесс растворения – это сложный физико-химический процесс, при котором наблюдается взаимодействие растворителя и растворенного вещества. Поэтому при растворении происходит как изменение энтальпии ( $\Delta H$ ), так и изменение энтропии ( $\Delta S$ ).

При растворении твердого вещества в воде  $\Delta H$  может быть как меньше нуля, так и больше нуля. Например, при растворении NaOH в воде тепло выделяется ( $\Delta H < 0$ ) и раствор нагревается. При растворении  $KNO_3$  в воде тепло поглощается ( $\Delta H > 0$ ) и раствор охлаждается.

При растворении газов в воде тепло как правило выделяется, то есть  $\Delta H < 0$ .

Изменение энтропии при растворении твердых веществ (сахар, NaCl) в воде увеличивается ( $\Delta S > 0$ ), так как при растворении беспорядок в системе увеличивается. При растворении газов в воде беспорядок в системе газ-вода уменьшается, поэтому энтропия тоже уменьшается ( $\Delta S < 0$ ).

Направление процесса растворения и возможность его протекания определяется по изменению энергии Гиббса  $\Delta G$ :

$$\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T \cdot \Delta S_{\text{растворения}}$$

Процесс растворения вещества возможен и протекает *самопроизвольно* (например, сахар растворяется в воде), когда  $\Delta G < 0$ . Численное значение  $\Delta G$  показывает, как глубоко идет процесс растворения: чем отрицательнее  $\Delta G$ , тем образуется более устойчивый раствор.

Если при растворении достигнуто состояние, когда  $\Delta G = 0$ , то наступает состояние равновесия и дальше вещество растворяться не будет, то есть образовался *насыщенный* раствор.

### **Растворимость веществ.**

Растворимость вещества – это способность вещества растворяться в том или ином растворителе до образования насыщенного раствора.

Количественно растворимость выражается *коэффициентом растворимости* – это есть масса вещества, способного растворяться в 100 граммах растворителя. Для *газов* иногда коэффициент растворимости выражают в мл газа, способного раствориться в 100 г растворителя (или в 1 литре растворителя) при данной температуре и давлении.

Растворимость веществ зависит от следующих факторов:

- 1) от *природы* растворенного вещества и природы растворителя. В этом случае полярные вещества (HCl, NaCl) лучше растворяются в полярных

растворителях (вода), а неполярные вещества лучше растворяются в неполярных или малополярных растворителях.

2) от *температуры*. С повышением температуры путем нагревания растворимость большинства твердых веществ, как правило, увеличивается. Растворимость газов ( $H_2$ ,  $O_2$ ) в воде с повышением температуры уменьшается.

3) от *давления* (для растворимости газов).

Влияние давления на растворимость газов в жидкости описывается **законом Генри**:

Растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна давлению этого газа над жидкостью, то есть  $c = K \cdot p$ , где  $p$  – давление газа (например,  $O_2$ ) над жидкостью (например, водой);  $c$  – растворимость газа, то есть число граммов газа в единице объема жидкости;  $K$  – коэффициент пропорциональности, называемый константой Генри. Он характеризует растворяющуюся способность данного газа: чем больше « $K$ », тем данный газ лучше растворяется в данной жидкости.

Зависимость растворимости газовой смеси (например,  $O_2$  и  $N_2$  воздуха) в жидкости от парциального давления газа в этой смеси выражает **закон Генри-Дальтона**:

**Растворимость каждого компонента газовой смеси прямо пропорциональна парциальному давлению этого компонента в газовой смеси**, то есть

$$c_i = K_i \cdot p_i,$$

где  $c_i$  – растворимость  $i$ -того компонента;

$p_i$  – парциальное давление  $i$ -того компонента в газовой смеси.

Например, если газовая смесь состоит из  $O_2$  и  $N_2$ , то можно написать:

$$c_{N_2} = K_{N_2} \cdot p_{N_2} \quad \text{и} \quad c_{O_2} = K_{O_2} \cdot p_{O_2}$$

Из закона Генри-Дальтона следует, что чем больше парциальное давление компонента в газовой смеси, тем больше его растворимость в жидкости (например, воде).

Присутствие электролита ( $NaCl$ ,  $NaOH$ ) в воде уменьшает растворимость газов. Зависимость растворимости газа от концентрации электролита в растворе выражает закон **И.М. Сеченова**:

**Растворимость газа в чистом растворителе больше, чем в растворе электролита**, то есть:

$$\lg \frac{N_0}{N} = K \cdot c, \quad (12.1)$$

где  $N_0$  – молярная доля газа в чистом растворителе (например,  $O_2$  в чистой воде);

$N$  – молярная доля газа в растворе электролита (например,  $O_2$  в водном растворе  $NaCl$ );

$c$  – концентрация электролита в растворе (например,  $NaCl$  в воде);

$K$  – коэффициент пропорциональности.

Из уравнения видно, что чем больше концентрация электролита в растворе (с), тем меньше газа растворяется в данном растворе (то есть меньше N).

Раствор состоит из растворителя и растворенного вещества. Если оба компонента раствора находятся в одинаковом агрегатном состоянии (например, смешали 20 г жидкого этанола и 50 г жидкого метанола), то растворителем будет тот компонент, масса которого больше (в нашем примере – метанол). Если же смешиваются компоненты в разных агрегатных состояниях (например, жидкая вода и твердый NaCl), то растворителем будет тот компонент, который находится в том же агрегатном состоянии, что и полученный раствор (то есть вода).

Среди многих растворителей особое место занимает вода – это универсальный растворитель, который растворяет многие вещества. Вода – самый распространенный растворитель в промышленности, сельском хозяйстве, быту, медицине и фармации, при проведении химических опытов. Многие биологические жидкости (кровь, моча, желудочный сок и т.д.) – это водные растворы, содержащие все необходимое для жизнедеятельности живых организмов.

#### **Способы выражения концентрации растворов.**

**Концентрация растворов** – это есть содержание растворенного вещества (в молях или граммах) в определенном объеме или массе раствора или растворителя.

Существуют следующие основные способы выражения концентрации растворов:

1) *Массовая доля* растворенного вещества – это есть отношение массы растворенного вещества к массе раствора, то есть:

$$\omega_{\text{(вещества)}} = \frac{m_{\text{(вещества)}}}{m_{\text{(раствора)}}} \cdot 100\% \quad (12.2)$$

Например, 5 г NaOH содержится в 50 г раствора.

$$\text{Тогда } \omega_{\text{(NaOH)}} = \frac{m_{\text{(NaOH)}}}{m_{\text{(раствора)}}} \cdot 100\% = \frac{5 \text{ г}}{50 \text{ г}} \cdot 100\% = 10\%$$

Необходимо помнить, что

$$m_{\text{(раствора)}} = m_{\text{(растворителя)}} + m_{\text{(растворенного вещества)}}$$

$$\rho_{\text{(раствора)}} = \frac{m_{\text{(раствора)}}}{V_{\text{(раствора)}}}, \quad (12.3)$$

где  $\rho$  - плотность раствора (г/мл),

V - объем раствора (мл)

2) *Молярная концентрация (или молярность)* – это отношение количества растворенного вещества (v) к объему раствора (V) или число молей растворенного вещества в 1 литре раствора. то есть:

$$c_M = \frac{v_{\text{(вещества)}}}{V_{\text{(раствора)}}} = \frac{m_{\text{(вещества)}}}{M_{\text{(вещества)}} \cdot V_{\text{(раствора)}}},$$

где  $m$  – масса растворенного вещества

$M$  – молярная масса растворенного вещества (г/моль)

$V$  – объем раствора (л)

Например, в 500 мл раствора содержится 19,6 г  $H_2SO_4$ .

$$\text{Тогда } c_M(H_2SO_4) = \frac{19,6 \text{ г}}{98 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л}} = 0,4 \text{ моль/л},$$

то есть в 1 литре раствора содержится 0,4 моль серной кислоты.

3) *Молярная концентрация эквивалента* растворенного вещества – это есть отношение количества эквивалентов (число молей эквивалентов) растворенного вещества к объему раствора (или число молей эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора), то есть:

$$c_H = \frac{v_{\text{экв. (вещества)}}}{V_{\text{(раствора)}}} = \frac{m_{\text{(вещества)}}}{M_{\text{э (вещества)}} \cdot V_{\text{(раствора)}}},$$

где  $M_{\text{э}}$  – молярная масса эквивалента растворенного вещества

Например, в 100 мл раствора содержится 9,8 г серной кислоты.

Тогда

$$c_H(H_2SO_4) = \frac{9,8 \text{ г}}{49 \frac{\text{г}}{\text{моль} \cdot \text{экв}} \cdot 0,1 \text{ л}} = 2 \frac{\text{моль} \cdot \text{экв}}{\text{л}} \text{ или } 2\text{н раствор } H_2SO_4;$$

то есть в 1 литре раствора содержится 2 моль эквивалентов серной кислоты, то есть получился двухнормальный раствор серной кислоты.

4) *Моляльная концентрация (или моляльность)* – это есть количество (число молей) растворенного вещества в 1 кг растворителя (или в 1000 г растворителя), то есть:

$$c_m = \frac{v_{\text{(вещества)}}}{m_{\text{(растворителя)}}} = \frac{m_{\text{(вещества)}}}{M_{\text{(вещества)}} \cdot m_{\text{(растворителя)}}}$$

Например, в 200 г воды (то есть растворителя) растворено 4 г NaOH.

Тогда  $c_m = \frac{4 \text{ г}}{40 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ кг}} = 0,5 \text{ моль/кг}$ , то есть в 1 кг воды содержится 0,5 моля NaOH.

5) *Молярная доля* растворенного вещества – это отношение количества (числа молей) растворенного вещества к сумме количеств (к сумме молей) всех веществ, составляющих раствор, то есть:

$$N_{\text{(вещества)}} = \frac{v_{\text{(вещества)}}}{v_{\text{(вещества)}} + v_{\text{(растворителя)}}}$$

Например, 8 г NaOH растворено в 14,4 г воды.



$$\text{Тогда } v_{(\text{NaOH})} = \frac{8 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 0,2 \text{ моль};$$

$$v_{(\text{H}_2\text{O})} = \frac{14,4 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,8 \text{ моль}.$$

$$\text{Отсюда } N_{(\text{NaOH})} = \frac{v_{(\text{NaOH})}}{v_{(\text{NaOH})} + v_{(\text{H}_2\text{O})}} = \frac{0,2 \text{ моль}}{0,2 \text{ моль} + 0,8 \text{ моль}} = 0,2 \text{ моль},$$

то есть молярная доля NaOH в растворе равна 0,2.

6) *Титр раствора (Т)* – это есть число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора, то есть:

$$T = \frac{m_{(\text{вещества})}}{V_{(\text{раствора})}}$$

Например, в 100 мл раствора содержится 5 г серной кислоты.

$$\text{Тогда } T = \frac{m_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}}{V_{(\text{раствора})}} = \frac{5 \text{ г}}{100 \text{ мл}} = 0,05 \text{ г/мл},$$

то есть в 1 мл раствора содержится 0,05 г серной кислоты.

### **Лекция 13: Растворы электролитов. Сильные и слабые электролиты**

1. Механизм диссоциации соединений с различным типом химической связи.
2. Качественные и количественные различия характера диссоциации слабых и сильных электролитов.
3. Представление о теории сильных электролитов

#### **1. Электролитическая ионизация. Степень ионизации. Константа ионизации.**

Изучение разбавленных растворов показало, что все их общие свойства (понижение давления пара, изменение температур замерзания и кипения, величина осмотического давления) изменяются пропорционально числу частиц растворенного вещества. Эта формулировка представляет собой обобщенный закон разбавленных растворов Рауля—Вант-Гоффа. Эта общая закономерность оказалась справедливой для растворов органических веществ в воде и для растворов в органических растворителях. При исследовании водных растворов солей, кислот, оснований было обнаружено, что изменение соответствующего свойства в зависимости от состава раствора значительно превышает ожидаемую величину. Например, понижение температуры

замерзания моляльного раствора NaCl превышает почти в два раза криоскопическую постоянную для воды ( $3,36^\circ$  вместо  $1,86^\circ$ ). Это свидетельствует о том, что число частиц в водных растворах кислот, оснований и солей не соответствует молярной концентрации раствора.

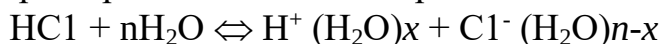
Кроме того, растворы, для которых характерны отклонения от законов разбавленных растворов, обладают значительной электропроводностью в отличие от водных растворов некоторых органических веществ. Это можно было объяснить наличием в растворе заряженных частиц. Растворы, проводящие электрический ток, были названы электролитами.

Свойства электролитов были рассмотрены и обобщены основоположником теории электролитической ионизации Аррениусом (1887) и развиты в трудах В. А. Кистяковского, И. А. Каблукова на основе химической (гидратной) теории растворения Д. И. Менделеева. Основные положения теории электролитической ионизации:

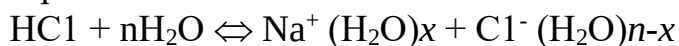
1) при растворении солей, кислот и оснований в воде происходит диссоциация этих веществ с образованием электрически заряженных частиц – катионов и анионов;

2) электропроводность таких растворов прямо пропорциональна общей концентрации ионов в растворе.

В работах И. А. Каблукова и В. А. Кистяковского отмечалось, что электролитическая ионизация вызывается взаимодействием полярных молекул растворителя с частицами растворяемого вещества (молекулами газов, атом-ионами при растворении кристаллов). Это взаимодействие приводит к поляризации даже преимущественно ковалентных связей, как, например, в хлористом водороде. При растворении этого газа в воде происходит образование ионов водорода и хлора за счет ослабления связи H–Cl в среде с большой диэлектрической постоянной. Переход ионов в раствор сопровождается их гидратацией:



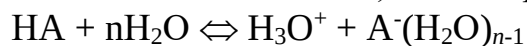
Такой же процесс наблюдается и при растворении ионно-ковалентных кристаллов (например, NaCl) в воде. Хотя в кристаллической решетке NaCl нет ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , однако взаимодействие с дипольными молекулами растворителя способствует поляризации связей в кристалле, их ослаблению и обеспечивает возможность перехода частиц в раствор с образованием гидратированных ионов:



Таким образом, в сильно полярных растворителях ионизируются не только вещества с преимущественно гетерополярной связью (соли), но и молекулы, характеризующиеся малой ионностью. С этой точки зрения известное правило «подобное растворяется в подобном» не является универсальным.

Процесс гидратации сильно экзотермичен и идет самопроизвольно с уменьшением энтальпии. Теплота гидратации заметно превышает энергию разрыва связи (теплоту диссоциации). Обычно степень гидратации, т. е.

количество молекул растворителя, окружающих каждый ион, очень велико ( $n$  и  $x$  – целые числа,  $n > 1$ ,  $x > 1$ ); лишь при ионизации кислоты  $x = 1$ :



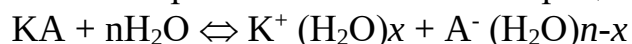
Это объясняется малым размером иона водорода (протона), который составляет  $\sim 10^{-4}$  от размера атома. При гидратации протон внедряется в сферу молекулы  $H_2O$  с образованием оксоний-иона  $H_3O^+$ . Новая ковалентная связь образуется по донорно-акцепторному механизму за счет свободной электронной пары кислорода и является насыщенной. Одной из количественных характеристик электролитической ионизации является степень ионизации, которая определяется как отношение диссоциированных молекул к общему числу растворенных молекул. Обычно степень ионизации выражают в долях единицы или в процентах:

$$\alpha = (n/n_0)100,$$

где  $n_0$  – число растворенных частиц;  $n$  – число частиц, подвергшихся электролитической ионизации.

По степени ионизации электролиты условно подразделяются на сильные ( $\alpha > 30\%$ ) и слабые ( $\alpha < 3\%$ ). Степень ионизации зависит от природы растворителя. Чем более полярна молекула растворителя, тем при прочих равных условиях выше степень ионизации растворенного вещества. Поскольку электролитическая ионизация сопровождается тепловым эффектом, то степень ионизации зависит от температуры, причем влияние температуры можно оценить по принципу Ле-Шателье: если электролитическая ионизация представляет собой эндотермический процесс, то с повышением температуры степень ионизации растет, в противоположном случае – уменьшается.

Сильно влияет на степень электролитической ионизации концентрация раствора. Если рассматривать электролитическую ионизацию как равновесный обратимый химический процесс



то в соответствии с принципом смещения равновесия разбавление водой увеличивает количество диссоциированных молекул, т. е. степень ионизации при разбавлении возрастает. В связи с этим деление электролитов по силе в соответствии с величиной степени ионизации условно и приведенная классификация справедлива только для 0,1 н. растворов.

Процесс электролитической ионизации удобнее характеризовать константой ионизации, применив к нему законы химического равновесия. Так, для реакции  $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$  константа ионизации  $K_i = [K^+][A^-]/[KA]$ . Здесь и далее символом обозначаются молярные концентрации компонентов. В отличие от степени ионизации константа электролитической ионизации зависит лишь от природы электролита и температуры. Чем больше величина  $K_i$ , тем сильнее электролит.

Между константой и степенью электролитической ионизации существует количественная связь. Действительно, пусть в рассмотренном процессе общее количество растворенного вещества  $KA$  равно  $C$ , а степень

ионизации равна  $\alpha$ . Тогда  $[K^+] = [A^-] = \alpha C$  и, соответственно, концентрация недиссоциированных частиц  $[KA] = (1 - \alpha)C$ . Подставив эти значения в выражение для константы ионизации, получим

$$K_{\text{и}} = \frac{\alpha C \alpha C}{(1 - \alpha) C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Полученное соотношение известно под названием закона разбавления Оствальда.

Для слабых электролитов, когда  $\alpha < 1$ ,  $K_{\text{и}} \approx \alpha^2 C$ . Отсюда

$$\alpha = \sqrt{K_{\text{и}} (1/C)}$$

$$\alpha = \sqrt{K_{\text{и}} V},$$

где  $V$  – разбавление.

Из формулы следует, что если, например, разбавить раствор в 100 раз, то степень ионизации возрастет в 10 раз.

С учетом степени электролитической ионизации можно применить законы разбавленных растворов и к растворам электролитов введением поправочного множителя  $i$ , называемого изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа. Тогда отношение соответствующего свойства (понижение давления пара, изменение температуры плавления и кипения, осмотическое давление) для электролита к аналогичному свойству раствора неэлектролита той же концентрации равно коэффициенту Вант-Гоффа, т.е.

$$\Delta P' / \Delta P = \Delta T'_3 / \Delta T_3 = \Delta T'_K / \Delta T_K = P'_{\text{осм}} / P_{\text{осм}} = i.$$

Очевидно, что для растворов электролитов всегда  $i > 1$ , а для растворов неэлектролитов  $i = 1$ . Законы разбавленных растворов могут быть легко трансформированы применительно к растворам электролитов:

$$P'_{\text{осм}} = iCRT, \quad \Delta T'_3 = iK_3 n_A, \quad \Delta T'_K = iK_K n_A, \quad P' = iP_A^\circ x_A.$$

Изотонический коэффициент можно связать со степенью ионизации раствора электролита. Пусть степень ионизации некоторого электролита с общим числом молекул в растворе  $C$  равна  $\alpha$ . Предположим, что при диссоциации каждая молекула электролита распадается на  $n$  ионов. Тогда число молекул электролита, распавшихся на ионы, равно  $\alpha C$ , число ионов в растворе –  $n\alpha C$ , а число молекул, не распавшихся на ионы, –  $(1 - \alpha)C$ . Общее число частиц в растворе равно  $(1 - \alpha)C + n\alpha C$ . Отношение общего числа частиц в растворе к числу растворенных молекул представляет собой изотонический коэффициент:

$$i = \frac{C(1 - \alpha + n\alpha)}{C}, \quad i = 1 - \alpha(1 - n).$$

$$\alpha = (i - 1) / (n - 1).$$

Данное соотношение позволяет определить степень ионизации электролита по отклонению его свойств от законов разбавленных растворов. В качестве примера найдем степень ионизации 0,1 н.  $K_2SO_4$ , который замерзает при  $-0,225^\circ C$  ( $\Delta T_3' = 0,225^\circ$ ). Для водных растворов неэлектролитов криоскопическая константа равна  $K_k = 1,86^\circ$ . Если бы  $K_2SO_4$  не распадался на ионы в водном растворе, то соответствующее понижение 0,1 н. раствора было бы равно  $0,093^\circ$ . Тогда изотонический коэффициент

$$i = \frac{\Delta T_3'}{\Delta T_3} = \frac{0,225^\circ}{0,093^\circ} = 2,42.$$

Поскольку каждая молекула  $K_2SO_4$  распадается на 3 иона:  $K_2SO_4 \Leftrightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$  ( $n = 3$ ), то

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} = \frac{2,42 - 1}{3 - 1} = \frac{1,42}{2} = 0,71 \text{ (71 \%)}$$

т.е.  $K_2SO_4$  в 0,1 н. растворе диссоциирован примерно на 71%.

## 2. Понятие о теории сильных электролитов. Активность.

Для сильных электролитов, когда степень ионизации велика, константа ионизации зависит от концентрации, так как при накоплении в растворе большого числа ионов сказывается их взаимное влияние.

Потенциально свойствами сильных электролитов обладают вещества, имеющие кристаллическую структуру координационного типа со значительной ионностью связи. Типичным примером подобных веществ являются многие соли. В их кристаллической решетке невозможно выделить отдельную молекулу. Поэтому при растворении таких веществ в полярных растворителях (вода) в раствор переходят отдельные сольватированные ионы, и, таким образом, процесс электролитической ионизации протекает полностью, т.е. недиссоциированные частицы в растворе отсутствуют. Отсюда следует, что для растворов сильных электролитов неприменимы представления о константе и степени ионизации, так как оба эти понятия учитывают присутствие в растворе некоторой доли недиссоциированных частиц.

При определенных условиях, например когда растворитель обладает малой диэлектрической проницаемостью, создаются условия для электростатического взаимодействия сольватированных ионов противоположного знака. При этом последние подходят друг к другу на близкое расстояние и образуют так называемую ионную пару — сложный агрегат, состоящий из двух противоположно заряженных ионов, окруженных молекулами растворителя, в котором электрические заряды взаимно компенсированы. Такой процесс называется ассоциацией. По своей природе и механизму образования ионные пары не тождественны недиссоциированным молекулам слабых электролитов.

Представление об образовании ионных пар в растворах сильных электролитов было введено Бьёррумом и Семенченко. В соответствии с этой

концепцией для каждого растворителя существует определенный параметр  $q$  (параметр Бьеррума), представляющий собой расстояние, на которое подходят друг к другу ионы в процессе образования ионной пары. Этот параметр определяется из соотношения

$$q = \frac{|z_+ z_-| e^2}{2DkT}$$

где  $z_+$ ,  $z_-$  – заряды катиона и аниона;  $e$  – заряд электрона =  $4,8 \cdot 10^{-10}$  эл. ст. ед. ( $\text{см}^{3/2} \cdot \text{г}^{1/2} \cdot \text{с}^{-1}$ );  $k$  – константа Больцмана =  $1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/град ( $\text{г} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{град}^{-1}$ );  $T$  – абсолютная температура, К;  $D$  – диэлектрическая проницаемость растворителя.

Из соотношения следует, что при увеличении заряда ионов расстояние, на котором они начинают взаимодействовать, увеличивается. Наоборот, при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя сила электростатического взаимодействия между ионами уменьшается в  $D$  раз. Поэтому полярные растворители, характеризующиеся большим значением диэлектрической проницаемости, способствуют образованию растворов, являющихся сильными электролитами с малой склонностью к образованию ионных пар. Даже на сравнительно малых расстояниях взаимодействием ионов можно пренебречь ( $q$  мало по величине), в силу чего ионы можно считать практически изолированными. При увеличении температуры, как следует из, параметр Бьеррума  $q$  уменьшается и взаимодействие между ионами ослабляется на меньших расстояниях, что объясняется возрастанием энергии теплового движения ионов. Параметр Бьеррума имеет вполне определенное значение для каждого растворителя при заданных температуре и заряде ионов. Например, для однозарядных ионов в воде ( $z_+ = z_- = 1$ ) при температуре  $25^\circ \text{C} = 298 \text{ K}$

$$q = \frac{(4,8 \cdot 10^{-10})^2}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 298 \cdot 81} = 3,57 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 3,57 \text{ \AA}$$

Если расстояние между ионами меньше этой величины, то молекулу можно считать недиссоциированной. Если же  $q > 3,57 \text{ \AA}$ , ионы рассматриваются как изолированные.

В разбавленных растворах сильных электролитов ионы находятся на расстояниях, значительно превышающих параметр Бьеррума, между собой не взаимодействуют и при этом электролит ионизирован полностью. При повышении концентрации раствора расстояния между ионами сокращаются, что усиливает межионное взаимодействие. Вследствие этого экспериментально определяемые свойства растворов сильных электролитов ( $\Delta P$ ,  $\Delta T_{\text{кип}}$ ,  $\Delta T_z$  и т.п.), зависящие от общего количества частиц в растворе, оказываются меньше рассчитанных в предположении полной ионизации. Так, при ионизации  $\text{K}_2\text{SO}_4$  теоретическое значение изотонического коэффициента должно быть равно 3 (поскольку каждая формульная единица  $\text{K}_2\text{SO}_4$  распадается в растворе на 3 иона). Экспериментальная величина изотонического коэффициента, определенная по понижению температуры замерзания

раствора, равна 2,42. Вследствие этого кажущаяся степень ионизации  $\alpha = 71\%$ . Создается впечатление, что ионизация прошла не полностью и в растворе имеется некоторое количество недиссоциированных частиц. На самом деле этот эффект обусловлен ассоциацией сольватированных ионов с образованием ионных пар. Именно поэтому степень ионизации в растворах сильных электролитов, определяемая экспериментально, является кажущейся. Таким образом, для растворов сильных электролитов законы идеальных растворов оказываются неприменимыми. Количественное описание поведения таких растворов осложняется многими факторами, определяющими общее число частиц в растворе.

Чтобы можно было пользоваться простыми соотношениями идеальных растворов для описания поведения реальных растворов, Льюис в 1907 г. ввел формальное представление об эффективной концентрации — активности. Активность связана с истинной концентрацией растворенного вещества соотношением

$$\alpha = \gamma C,$$

где  $\alpha$  – активность;

$C$  – концентрация;

$\gamma$  – коэффициент активности.

Активность измеряется в тех же единицах, что и концентрация, поскольку коэффициент активности – величина безразмерная. Он характеризует степень отклонения свойств данного раствора от свойств идеального раствора. Для бесконечно разбавленных растворов электролитов, где практически отсутствует взаимодействие ионов, активность становится равной концентрации и коэффициент активности равен единице:

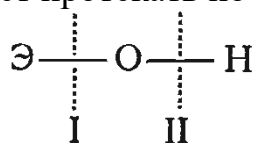
$$\gamma = \alpha/C = 1.$$

Если вместо концентрации в уравнения, отражающие законы Рауля, Генри, Вант-Гоффа и др., подставить экспериментально определённые значения активности, то эти уравнения остаются справедливыми и для реальных растворов, в частности для растворов сильных электролитов.

Введение понятия об активности позволяет, не выясняя сложной картины взаимодействия частиц в реальном растворе, оценить суммарный эффект этого взаимодействия, проявляющийся в отклонении свойств системы от идеальной, и применять законы идеальных растворов для анализа реальных систем.

### 3. Кислотно-основная ионизация.

Характер электролитической ионизации гидроокисей общей формулы ЭОН зависит от сравнительной прочности и полярности связей Э—О и О—Н и может протекать по двум типам:





Полярность связей, как известно, определяется разностью электроотрицательностей компонентов, размерами и эффективным зарядом атомов. Щелочные и щелочноземельные металлы, а также переходные элементы в низших степенях окисления образуют ионы относительно большого размера и с малым эффективным зарядом. Поэтому удельный заряд таких ионов невелик и их поляризующие свойства выражены слабо. При этом связь Э—О обладает сравнительно малой прочностью и диссоциация ЭОН идет преимущественно за счет отщепления гидроксила, т. е. по основному типу.

С ростом степени окисления увеличивается удельный заряд Э и преобладает диссоциация по кислотному типу с отщеплением иона водорода, так как связь Э—О упрочняется, а вследствие перераспределения электронной плотности у кислорода связь О—Н ослабевает. Таким образом, диссоциация по кислотному типу протекает, если  $E_{\text{O-H}} < E_{\text{Э-O}}$ , а по основному типу — если  $E_{\text{O-H}} > E_{\text{Э-O}}$ . При сравнимой прочности связей О—Н и Э—О диссоциация гидроокиси может одновременно протекать и по I, и по II типам с отщеплением как гидроксила, так и иона водорода. Электролиты, которые в растворе ионизируются одновременно по кислотному и основному типам, называются амфотерными. Амфотерность в той или иной степени является общим свойством гидроокисей.

Количественно ионизация по тому или иному типу характеризуется константой ионизации:



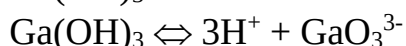
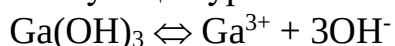
$$K_{\text{осн}} = [\text{R}^+][\text{OH}^-]/[\text{ROH}]$$

$$K_{\text{кисл}} = [\text{RO}^-][\text{H}^+]/[\text{ROH}]$$

Из уравнений следует, что отношение константы ионизации по основному типу  $K_{\text{осн}}$  к константе ионизации по кислотному типу  $K_{\text{кисл}}$  равно

$$K_{\text{осн}}/K_{\text{кисл}} = [\text{R}^+][\text{OH}^-]/[\text{RO}^-][\text{H}^+]$$

Если отношение  $K_{\text{осн}}/K_{\text{кисл}} > 1$ , то ионизация в растворе идет преимущественно по основному типу, т.е. концентрация ионов ОН во много раз превышает концентрацию гидратированных протонов  $\text{H}^+$ . Если же  $K_{\text{осн}}/K_{\text{кисл}} < 1$ , диссоциация протекает по кислотному типу. При  $K_{\text{осн}}/K_{\text{кисл}} \approx 1$  диссоциация одновременно и в равной мере протекает по обоим типам. Например, для гидроокиси галлия  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  константы ионизации, соответствующие уравнениям

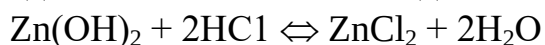


равны приблизительно  $10^{-12}$  (т. е.  $K_{\text{осн}} = K_{\text{кисл}}$ ). Следовательно, гидроокись галлия служит примером идеального амфолита (амфотерного электролита).

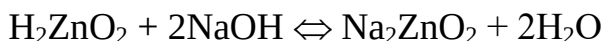
Применение принципа Ле-Шателье к кислотно-основному равновесию показывает, что с увеличением концентрации гидроксила возрастает



вероятность ионизации по кислотному типу, а увеличение концентрации иона водорода приводит к преимущественной диссоциации по основному типу. Таким образом, в кислой среде амфолит проявляет основной, а в щелочной среде — кислотный характер. Например, гидроокись цинка при взаимодействии с кислотами ведет себя как основание:



а при взаимодействии со щелочами — как кислота ( $\text{H}_2\text{ZnO}_2$  или  $\text{Zn(OH)}_2$ ):



Рассмотрим основные закономерности изменения характера ионизации гидроокиси в растворе в зависимости от положения элемента в Периодической системе. В ряду элементов III периода от натрия к хлору степень окисления растет, а эффективные ионные радиусы заметно уменьшаются. Ниже приведено изменение ионных радиусов элементов III периода в высшей степени окисления:

| Элемент           | Na   | Mg   | Al   | Si   | P    | S    | Cl   |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Степень окисления | +1   | +2   | +3   | +4   | +5   | +6   | +7   |
| Ионный радиус, Å  | 0,98 | 0,78 | 0,57 | 0,39 | 0,34 | 0,29 | 0,26 |

В этом ряду резко возрастает объемная плотность заряда. Поэтому поляризующее действие ионов элементов, приводящее к перераспределению электронной плотности между связями Э–О и О–Н, возрастает в том же направлении. Гидроокиси крайних членов рассматриваемого ряда обладают чрезвычайно резко выраженными основными ( $\text{NaOH}$ ) и кислотными ( $\text{HClO}_4$ ) свойствами. Гидроокись натрия принадлежит к классу сильных растворимых оснований и является одной из самых сильных щелочей. Хлорная кислота по силе превышает такие кислоты, как  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.

При переходе от натрия к магнию наблюдается некоторое ослабление основных свойств, однако  $\text{Mg(OH)}_2$  все же представляет собой довольно сильное основание. Гидроокись алюминия  $\text{Al(OH)}_3$  уже является амфолитом с некоторым преобладанием основных свойств, а гидроокись кремния  $\text{Si(OH)}_4$  — амфолит с резко преобладающими кислотными свойствами и образует в растворе кислородсодержащие анионы. Последующие члены ряда обладают ярко выраженной склонностью к образованию в растворе сложных анионов и соответствующие гидроокиси относятся к кислотам, причем их сила в ряду высших кислот  $\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HClO}_4$  возрастает.

Для переходных металлов, образующих гидроокиси с переменной степенью окисления, характерны те же закономерности в изменении свойств. С возрастанием степени окисления и уменьшением при этом эффективного радиуса ионов ослабевают основные и нарастают кислотные свойства. В качестве примера рассмотрим ряд гидроокисей марганца  $\text{Mn(OH)}_2$ ,  $\text{Mn(OH)}_3$ ,  $\text{Mn(OH)}_4$ ,  $\text{H}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{HMnO}_4$ , в котором степень окисления марганца меняется в последовательности +2, +3, +4, +6, +7. Первые две гидроокиси — основания, последние две — кислоты, а гидроокись  $\text{Mn(OH)}_4$  — амфолит с некоторым преобладанием кислотных свойств.

Таким образом, если элемент образует гидроокиси в нескольких степенях окисления, то его гидроокиси в низших степенях окисления обладают более основным (или менее кислотным) характером, а гидроокиси в высших степенях окисления – более кислотным (или менее основным) характером.

В качестве растворителя чаще всего применяют воду, поэтому рассмотрение кислот, оснований и солей ограничим только водными растворами, для которых целиком сохраняют справедливость определения кислот и оснований, вытекающего из теории электролитической диссоциации Аррениуса.

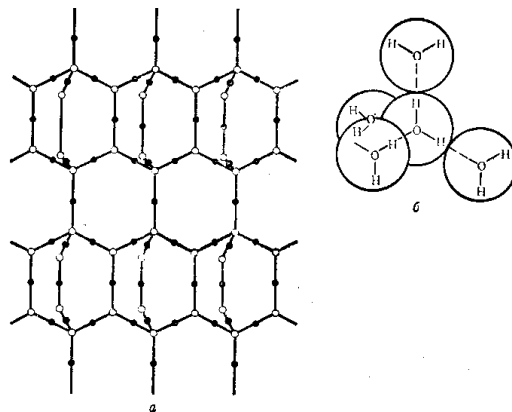
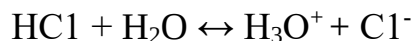
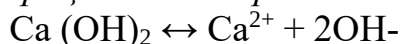


Рисунок 13.1 – Структура кристаллической решетки льда (а) и тетраэдрический элемент структуры (б)

*Кислота – электролит, диссоциирующий в водных растворах с образованием катионов гидроксония \* и не образующий никаких других положительно заряженных ионов*



*Основание – электролит, при электролитической диссоциации которого образуются отрицательно заряженные ионы гидроксидов и не образуются никаких других отрицательно заряженных ионов*

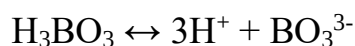


Взаимодействие кислот и оснований в водных растворах есть соединение ионов гидроксония и гидроксидов по уравнению

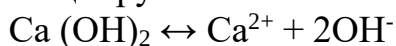


Позднее появившиеся теории Бренстеда, Льюиса, Усановича и другие учитывают более общие свойства кислот и оснований. В основе их представлений лежит тот факт, что реакция кислоты и основания в эквивалентных количествах приводит к исчезновению кислотных свойств кислоты и щелочных свойств основания.

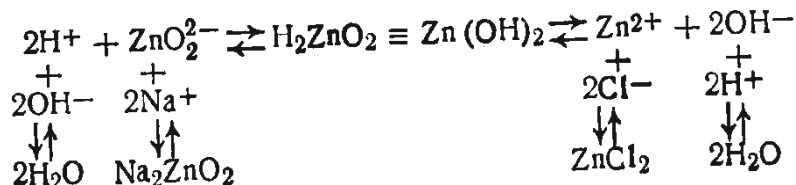
Продуктами взаимодействия кислот с основаниями являются соли — электролиты, для которых не характерно образование в растворе ионов гидроксония и гидроксидов, а образуются ионы, отличные от  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Принадлежность гидроксида к кислотам или основаниям определяется характером его электролитической диссоциации в водном растворе. Например, формулы гидроксидов бора и кальция сходны. Однако  $\text{B}(\text{OH})_3$  в водном растворе диссоциирует по типу кислоты



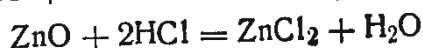
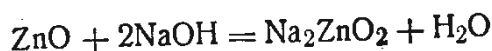
а гидроксид кальция диссоциирует как основание



Некоторые гидроксиды способны в зависимости от условий проявлять свойства и кислот, и оснований и называются *амфотерными*. Например, гидроксид цинка в водных растворах взаимодействует со щелочами, как кислота, а с кислотами, как основание:

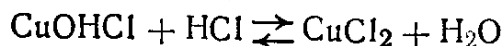
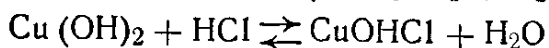
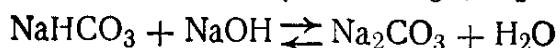
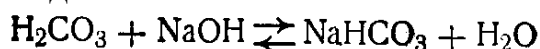


Оксиды, из которых получают амфотерные гидроксиды, также обладают амфотерными свойствами, т. е. способны реагировать как с кислотами, так и с основаниями:

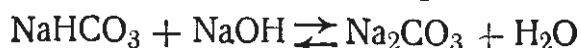


В большинстве случаев металлы, оксиды и гидроксиды которых амфотерны, способны растворяться в кислотах и основаниях (так, металлический цинк растворим и в кислотах и в основаниях). Кислоты бывают одноосновными и многоосновными, а основания—одно- и многокислотными. *Одноосновными и однокислотными называют такие, при электролитической диссоциации одной молекулы которых образуется не более 1 иона гидроксония или гидроксила* (HCl, KOH и т. п.).

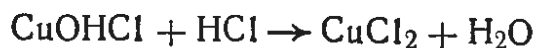
При электролитической диссоциации одной молекулы многокислотных оснований или многоосновных кислот может образоваться несколько ионов гидроксила или гидроксония, например  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Ступенчатый характер процесса электролитической диссоциации и различие констант диссоциации по отдельным стадиям приводит к их последовательному взаимодействию с основаниями или кислотами:



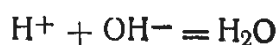
Соли, полученные в результате неполного замещения ионов  $\text{H}^+$  в кислотах на катионы металла (например,  $\text{NaHCO}_3$ ), называются *кислыми солями*. При неполном замещении ионов  $\text{OH}^-$  в основаниях на анионы кислот (например,  $\text{CuOHCl}$ ) получают *основные соли*. Присутствие ионов  $\text{H}^+$  в кислых солях и ионов  $\text{OH}^-$  в основных вызывает при соответствующих условиях проявление кислотных свойств у первых из них и основных — у вторых. Например,  $\text{NaHCO}_3$  по отношению к NaOH играет роль кислоты



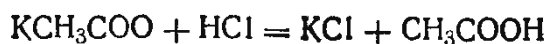
$\text{CuOHCl}$  по отношению к HCl играет роль основания



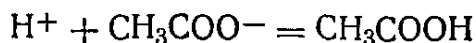
Многие свойства растворов электролитов определяются взаимодействием ионов. Так как при этом не требуется разрушения связей в молекулах сложных веществ, то реакция между ионами должна протекать легче, чем между молекулами. Направление процессов определяется энергетическими изменениями. Процесс самопроизвольно идет только в том случае, когда в системе уменьшается свободная энергия. Например, к понижению свободной энергии приводит образование слабодиссоциирующих веществ. Таким образом, *реакции в растворах электролитов будут всегда направлены в сторону образования наиболее слабого электролита, в форме которого удаляется часть ионов*. Суть процесса любой реакции нейтрализации состоит в образовании слабого электролита  $\text{H}_2\text{O}$  и выражается сокращенным ионным уравнением



Взаимодействие

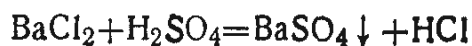


становится возможным потому, что при этом образуется слабая уксусная кислота

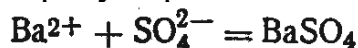


Реакции самопроизвольно протекают не только в тех случаях, когда образуются слабые электролиты, но и когда продукты реакции представляют собой труднорастворимые соединения.

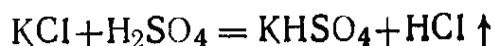
Реакция



идет самопроизвольно в сторону образования осадка сульфата бария

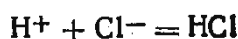


Энергия гидратации молекул газообразных веществ значительно ниже энергии гидратации ионов. Поэтому, если в результате столкновения ионов образуется газ, сумма энергий теплового движения и гидратации понижается. Свободная энергия системы падает. При действии серной кислоты на хлорид калия выделяется газообразный хлористый водород. Реакция смещается слева направо:



из-за взаимодействия

ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$



Если в результате реакции обмена образуются комплексные ионы, то их энергия гидратации ниже суммарной энергии гидратации простых ионов. Донорно-акцепторные и ковалентные связи комплексного иона отличаются высокой прочностью. Поэтому свободная энергия ионов в комплексе ниже, чем до объединения. Например,



равновесия процесса диссоциации воды слева направо. Содержание ионов  $\text{OH}^-$  в растворе нарастает. Раствор приобретает щелочную реакцию. В ионном виде процесс изображается уравнением



В момент достижения равновесия применение закона действия масс приводит к выражению

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

Н  $[\text{H}_2\text{O}]$  в разбавленных растворах – величина постоянная, поэтому произведение  $K[\text{H}_2\text{O}]$  – тоже константа. Ее называют константой гидролиза  $K_{\text{гидр}}$ :

$$K_{\text{гидр}} = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Константу гидролиза можно выразить через ионное произведение воды и константу диссоциации кислоты. Для этого умножим числитель и знаменатель на  $[\text{H}^+]$  и запишем:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_W}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

В результате гидролиза число образующихся молекул слабой кислоты равно числу оставшихся от молекул воды несвязанных ионов  $[\text{OH}^-]$ :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$$

Концентрация ионов соли практически равна концентрации этой соли, так как сильные электролиты диссоциируют полностью:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{CH}_3\text{COOK}}$$

где  $C_{\text{CH}_3\text{COOK}}$  – концентрация соли в растворе.

Подставляем для  $K_{\text{гидр}}$ :

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{CH}_3\text{COOK}}}$$

откуда

$$[\text{OH}^-] = (K_{\text{гидр}} C_{\text{CH}_3\text{COOK}})^{1/2}$$

Концентрация ионов гидроксила в растворе соли слабой одноосновной кислоты и сильного однокислотного основания равна квадратному корню из произведения константы гидролиза соли на ее концентрацию. Так как

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_W}{K_{\text{кисл}}}, \text{ то } [\text{OH}^-] = \left( \frac{K_W}{K_{\text{кисл}}} C_{\text{соль}} \right)^{1/2}$$

В тех случаях, когда константа диссоциации кислоты очень мала, нельзя пренебрегать в расчете частью ее анионов, связавшейся в недиссоциированные молекулы. В этом случае расчет ведут по более точному выражению

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_W}{K_{\text{кисл}}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{соль}} - [\text{OH}^-]}$$

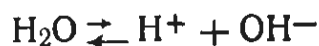
откуда

$$[\text{OH}^-] = -K_{\text{гидр}}/2 + (K_{\text{гидр}}^2/4 + K_{\text{гидр}}C_{\text{соль}})^{1/2}.$$

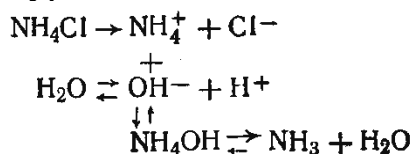
**II. Соли сильной одноосновной кислоты и слабого однокислотного основания.** Примером такой соля является хлорид аммония. Он сильный электролит и диссоциирует полностью



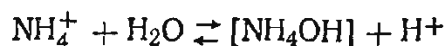
Вода также частично диссоциирует



Столкновение ионов  $\text{NH}_4^+$  с ионами  $\text{OH}^-$  приводит к образованию соединения  $\text{NH}_4\text{OH}$ , легко превращающееся в аммиак и воду. Общую схему процесса можно представить уравнением



или в ионной форме



Связывание ионов  $\text{OH}^-$  из раствора вызывает сдвиг диссоциации воды слева направо. Концентрация ионов  $\text{H}^+$  в растворе растет. Таким образом, гидролиз солей слабых однокислотных оснований и сильных одноосновных кислот создает кислую среду.

Рассуждая аналогично I случаю, получим

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}.$$

Подставим вместо  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  равную ей концентрацию ионов  $[\text{H}^+]$ , а вместо  $[\text{NH}_4^+]$  приближенно равную ей концентрацию соли  $C_{\text{соль}}$ .

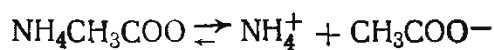
Получим

$$[\text{H}^+] = (K_{\text{гидр}}C_{\text{соль}})^{1/2} = \left( \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} C_{\text{соль}} \right)^{1/2}.$$

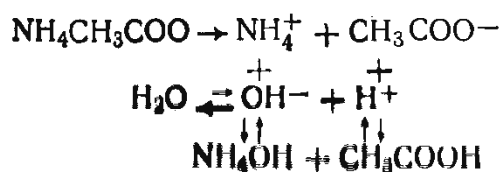
Если образующееся при гидролизе основание очень слабое, то расчет ведут по более точной формуле

$$[\text{H}^+] = -K_{\text{гидр}}/2 + (K_{\text{гидр}}^2/4 + K_{\text{гидр}}C_{\text{соль}})^{1/2}.$$

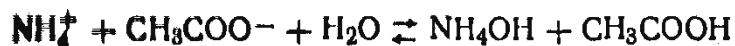
**III. Соли слабой одноосновной кислоты и слабого однокислотного основания.** При растворении ацетата аммония в воде наступает его практически полная диссоциация:



Столкновение ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  с молекулами воды приводит к образованию слабо диссоциирующих молекул соответственно слабого основания  $\text{NH}_4\text{OH}$  и слабой кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  по схеме



Так как образующиеся вещества—слабые электролиты, то в результате соли слабых кислот и слабых оснований подвергаются почти полному гидролизу, а реакция среды в растворах определяется соотношением силы кислоты и основания. В ионной форме уравнение гидролиза соли может быть представлено уравнением



Применим к нему закон действия масс для момента равновесия

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Это выражение можно упростить. Умножим числитель и знаменатель на ионное произведение воды

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_W}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}.$$

Константы диссоциации основания и кислоты выражаются соответственно

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}; \quad K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

откуда следуют выражения для  $[\text{NH}_4^+]$  и  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{K_{\text{NH}_4\text{OH}}[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{OH}^-]},$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}^+]}.$$

Чтобы получить формулу для расчета  $[\text{H}^+]$ , проведем ряд последовательных преобразований. Из уравнения

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]; \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NH}_4\text{OH}]$$

Вместо  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  подставим равную ей  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ , получим

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{K_{\text{NH}_4\text{OH}}[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{OH}^-]}.$$

Затем в константу диссоциации кислоты

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

введем вместо  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  равную ей  $[\text{NH}_4^+]$ , получим

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+]K_{\text{NH}_4\text{OH}}[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}.$$

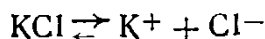
Умножаем числитель и знаменатель соотношения на  $[\text{H}^+]$  и после сокращения  $(\text{CH}_3\text{COOH})$  и преобразований получим



$$[H^+] = (K_{CH_3COOH} K_w / K_{NH_4OH})^{1/2}.$$

Из формулы видно, что концентрация ионов водорода в растворе соли слабой кислоты и слабого основания не зависит от концентрации раствора соли, а только от соотношения констант диссоциации кислоты и основания.

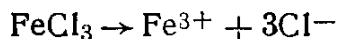
**IV. Соль сильного основания и сильной кислоты.** Такая соль в растворе диссоциирует полностью, например хлорид калия



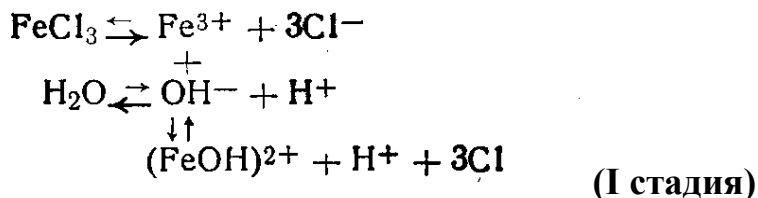
В отличие от рассмотренных выше случаев ионы соли — сильного электролита — не могут образовать с водой слабых электролитов, а раз нет взаимодействия с водой, то, следовательно, соли сильных кислот и сильных оснований гидролизу не подвергаются. Среда в растворе остается нейтральной.

#### 1. Факторы, влияющие на процесс гидролиза

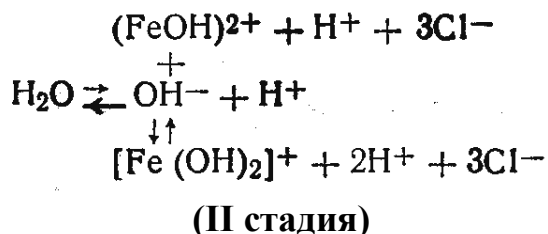
Соль слабого многокислотного основания и сильной одноосновной кислоты. Например раствор  $FeCl_3$  содержит только ионы, так как эта соль в растворе диссоциирует полностью



Катион соли представляет собой катион слабого основания, поэтому его столкновение с гидроксильными ионами воды приводит к образованию слабого электролита. Так как вода диссоциирует крайне незначительно, то столкновение ионов  $Fe^{3+}$  с тремя ионами  $OH^-$  невероятно. Образование  $Fe(OH)_3$  в результате гидролиза при обычных условиях невозможно. Очевидно, процесс взаимодействия ионов соли с молекулами воды должен протекать по стадиям

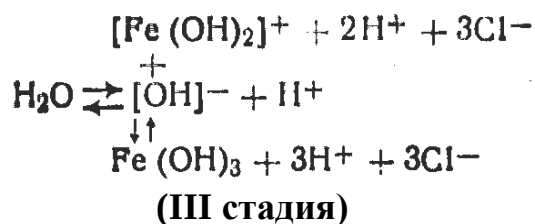


Образовавшийся ион  $(FeOH)^{2+}$  может столкнуться еще с одним ионом  $OH^-$



Возможность для осуществления различных этапов гидролиза не одинакова. Процессу гидролитического взаимодействия по I стадии ничто не препятствует, поэтому он протекает легко:  $K_p = 8,9 \cdot 10^{-4}$ , и в растворе накапливаются ионы  $H^+$ . Процесс электролитической диссоциации воды сдвигается справа налево. Концентрация ионов  $OH^-$  понижается. Вероятность столкновения ионов  $(FeOH)^{2+}$  с ионами  $OH^-$  в растворе становится незначительной, процесс по II стадии идет гораздо в меньшей степени:  $K_p = 4,9$

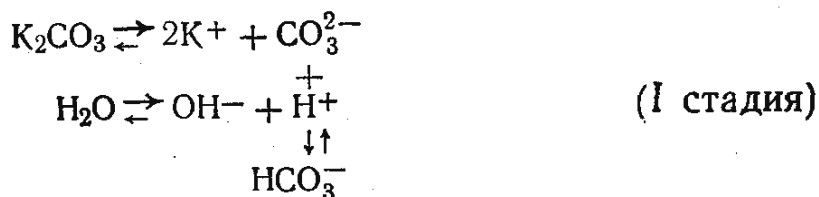
$\cdot 10^{-7}$ . В итоге II стадии величина  $\text{OH}^-$  становится еще меньше, и третий этап гидролиза становится еще менее вероятным. Практически он самопроизвольно не осуществляется



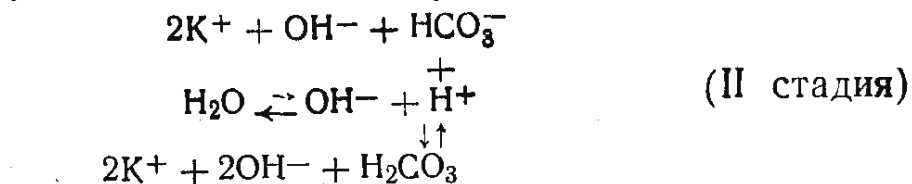
Из уравнений всех трех этапов процесса видно, что ионы  $\text{Cl}^-$  участия в реакции не принимают, поэтому влияния на процесс гидролиза не оказывают.

Гидролиз соли многокислотного основания и одноосновной кислоты имеет свои особенности. Процесс протекает по ступеням. При температуре, близкой к комнатной, гидролиз осуществляется практически только по I стадии вследствие накопления в растворе ионов  $\text{H}^+$ . Соли слабых многоосновных оснований и сильных кислот создают в растворе кислую среду.

**Соли слабых многоосновных кислот и сильных оснований.** Рассуждая аналогично предыдущему случаю, можно записать для раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$ :

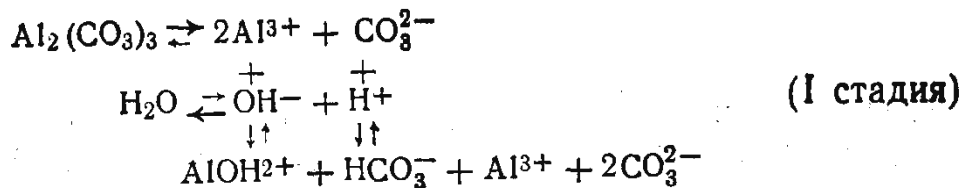


В результате I стадии гидролиза в растворе накапливаются ионы  $\text{OH}^-$ , подавляющие процесс диссоциации воды. Поэтому при нормальных условиях II стадия гидролиза становится мало вероятной:

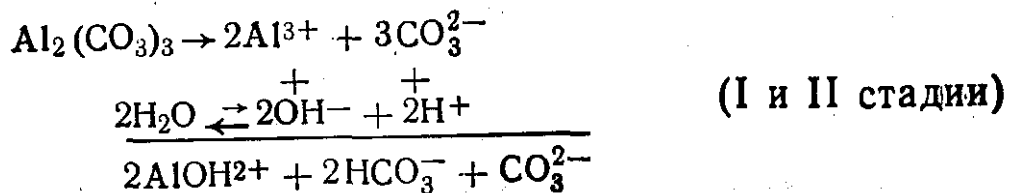


Таким образом, гидролиз солей слабых многоосновных кислот и сильных оснований протекает по стадиям и обычно заканчивается на первой. Раствор соли слабой многоосновной кислоты и сильного основания характеризуется щелочной средой.

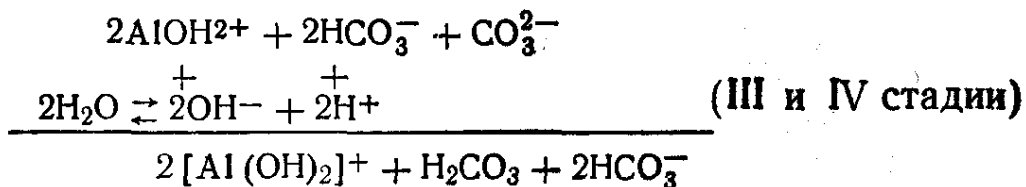
**Соли слабой многоосновной кислоты и слабого многокислотного основания.** Рассуждаем аналогично предыдущим случаям. Для раствора  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$  можно записать:



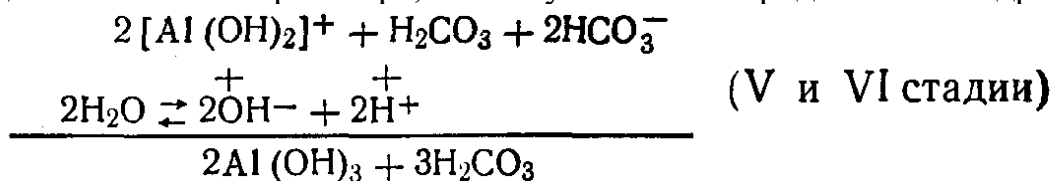
Вторым этапом процесса будет связывание второго иона  $Al^{3+}$  в ион основной соли и еще одного иона  $CO_3^{2-}$  в  $HCO_3^-$ . На I стадии процесса не происходит заметного накопления в растворе ионов  $OH^-$  и  $H^+$ . Поэтому II стадия гидролиза протекает беспрепятственно и оба процесса можно представить суммарным уравнением:



И в результате II стадии не возникает заметного сдвига концентраций  $H^+$  или  $OH^-$  в растворе, поэтому процесс диссоциации воды протекает беспрепятственно и обуславливает возможность течения следующих этапов гидролиза



В результате этих стадий не возникло заметного изменения концентраций  $H^+$  или  $OH^-$  в растворе, поэтому возможно продолжение гидролиза



Таким образом, гидролиз солей слабых многоосновных кислот и слабых многокислотных оснований протекает сильнее, чем бинарных солей. В результате гидролиза могут образоваться продукты полного гидролиза соли. Стадия, до которой протекает гидролиз соли, определяется соотношением силы основания и кислоты.

Для характеристики гидролиза различных солей вводятся две величины. *Константа гидролиза*  $K_{гидр}$  равна в момент динамического равновесия отношению произведения концентраций продуктов гидролиза к произведению концентраций гидролизующихся ионов соли. *Степень гидролиза*  $\alpha_{гидр}$  — отношение числа гидролизованных молекул соли к числу растворенных

$$\alpha_{гидр} = \frac{N_{гидролизованные}}{N_{растворенные}}.$$

Константы гидролиза соли растут по мере уменьшения констант диссоциации кислот и оснований, образующихся в результате процесса. Следовательно, возрастает и количество гидролизованных молекул. Степень гидролиза соли возрастает по мере уменьшения констант диссоциации кислот и оснований, образующихся в результате процесса.

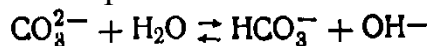
Пример 1. К раствору  $\text{FeCl}_3$  добавляют раствор  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Определить полноту гидролиза.

Решение. Процесс гидролиза раствора  $\text{FeCl}_3$  в сокращенной ионной форме изображается уравнением

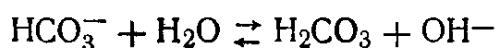
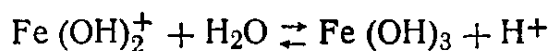
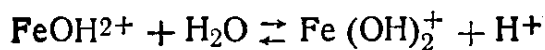


Последующие стадии процесса не идут.

В растворе  $\text{K}_2\text{CO}_3$  гидролиз протекает по схеме



Таким образом, в результате гидролиза в растворах образуются в избытке противоположные по знаку ионы воды ( $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ ). При смешивании растворов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  наступает взаимная нейтрализация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Затруднения для гидролиза по последующим стадиям исчезают, и гидролиз солей слабого основания и сильной кислоты в смеси с солью сильного основания и слабой кислоты идет до конца



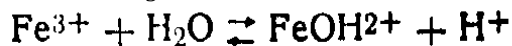
Образование осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в результате полного гидролиза  $\text{FeCl}_3$  и непрочной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$  облегчает течение процесса. Следовательно, добавление к раствору гидролизующейся соли другой соли, при гидролизе которой создается иная кислотность, усиливает процесс гидролиза.

Разбавление раствора увеличивает вероятность столкновения ионов растворенного вещества с ионами воды, вследствие этого степень гидролиза растет. Константа гидролиза от разбавления раствора не зависит.

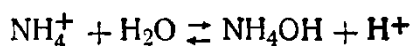
При нагревании раствора увеличивается энергия теплового движения и вероятность столкновения ионов соли с ионами воды. Константа диссоциации воды и ее ионное произведение, а, следовательно, степень гидролиза и константа гидролиза растут. Так, процесс гидролиза раствора хлорида железа, протекающий при нормальной температуре до I стадии, при нагревании может проходить по II и даже по III. Это обусловлено увеличением количества ионов  $\text{FeOH}^{2+}$ , образующихся в результате гидролиза  $\text{FeCl}_3$  и ростом концентрации ионов  $\text{OH}^-$  в растворе, вследствие увеличения ионного произведения воды. Процессы гидролиза могут быть усилены или подавлены добавлением соединений, содержащих ионы гидроксила или водорода или веществ, подвергающихся гидролизу.

**Пример 1.** К раствору  $\text{AlCl}_3$  добавляют  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Определить изменение процесса гидролиза.

Решение. Процесс гидролиза  $\text{FeCl}_3$  запишется так



При растворении  $\text{NH}_4\text{Cl}$  осуществляется реакция



Прибавление хлорида аммония к раствору  $\text{FeCl}_3$  повышает концентрацию ионов  $\text{H}^+$  в растворе. Равновесие смещается влево и гидролиз обеих солей снижается. Таким образом, добавление в раствор гидролизующейся соли другой соли, гидролиз которой сопровождается образованием ионов воды, аналогичных возникающим при гидролизе первой, подавляет гидролиз.

### 1. Расчёт концентрации ионов водорода и гидроксильных групп в водном растворе.

**Сильные кислоты и основания.** В водных растворах они диссоциируют полностью. Содержание ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  раствора определяется просто концентрацией соединений:

1. Дана 0,1 М  $\text{HCl}$ . При таком разбавлении  $\text{HCl}$  является сильной кислотой и  $[\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} = 0,1$  г-ион  $\text{H}^+/\text{л}$ , где  $[\text{H}^+]$  — концентрация ионов  $\text{H}^+$ ;  $C_{\text{HCl}}$  — молярная концентрация кислоты. 2. Дана 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , так как серная — сильная двухосновная кислота, то  $[\text{H}^+] = 2C_{\text{кисл}} = 0,2$  г-ион  $\text{H}^+/\text{л}$ . Приведенный пример показывает, что не только молярность, но и основность кислот и оснований сказывается на концентрации ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ . Поэтому целесообразно концентрации кислот и оснований выражать в нормальностях  $N$  их растворов.

1. Дана 0,1н,  $\text{HCl}$

$$[\text{H}^+] = N_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ г-ион/л.}$$

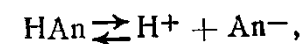
2. Дана 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Нормальность  $N$  такой кислоты определится выражением ( $n_{\text{H}}$  — число ионов  $\text{H}^+$  в кислоте)

$$N = Mn_{\text{H}} = 0,05 \cdot 2 = 0,1,$$

$$[\text{H}^+] = N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,1 \text{ г-ион/л.}$$

Таким образом, концентрация ионов водорода в растворе сильной кислоты равна нормальности кислоты, а концентрация ионов гидроксила в растворе сильного основания равна нормальности основания.

**Слабые кислоты.** Они диссоциируют в водных растворах только частично и расчет  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  следует вести совсем иначе, чем для сильных электролитов. Если  $\text{HAn}$  слабая одноосновная кислота, то в ее водном растворе устанавливается динамическое равновесие:



$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}.$$

Из уравнения следует, что  $[\text{H}^+] = [\text{An}^-]$ . В место  $[\text{An}^-]$  можно подставить  $[\text{H}^+]$ .

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HAn}]} \quad \text{или} \quad [\text{H}^+]^2 = K_{\text{дисс}}[\text{HAn}]$$

Но  $[\text{HAn}]$  – концентрация недиссоциированных молекул кислоты равна разности между общей концентрацией кислоты  $C_{\text{HAn}}$  и ее диссоциированной частью

$$[\text{HAn}] = C_{\text{HAn}} - C_{\text{HAn}}^{\text{дисс}}.$$

Каждая молекула кислоты при диссоциации образует один ион  $\text{H}^+$ , поэтому

$$C_{\text{HAn}}^{\text{дисс}} = [\text{H}^+].$$

Подставляем вместо  $C_{\text{HAn}}^{\text{дисс}}$  значение, получаем

$$[\text{HAn}] = C_{\text{HAn}} - [\text{H}^+].$$

Тогда можно записать так:

$$[\text{H}^+]^2 = K (C_{\text{HAn}} - [\text{H}^+]).$$

Решение уравнения приобретает смысл только при знаке «+» перед корнем:

$$[\text{H}^+] = -\frac{K_{\text{дисс}}}{2} + \sqrt{\frac{K_{\text{дисс}}^2}{4} + KC_{\text{HAn}}}.$$

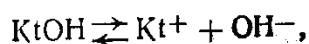
Если кислота очень слабая, т. е.  $[\text{H}^+] \approx 0$ , то приближенно можно принять

$$[\text{HAn}] = C_{\text{HAn}}.$$

Тогда выражение для  $[\text{H}^+]$  в растворе упрощается:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{дисс}} C_{\text{HAn}}}.$$

**Слабые основания.** Даже однокислотные слабые основания диссоциированы в растворе частично



где  $\text{Kt}^+$  — катион основания.

Основание однокислотное, поэтому  $[\text{Kt}^+] = [\text{OH}^-]$ , и тогда  $K_{\text{дисс}}$  запишется так:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{Kt}^+][\text{OH}^-]}{[\text{KtOH}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{KtOH}]}$$

или

$$[\text{OH}^-]^2 = K_{\text{дисс}} [\text{KtOH}],$$

где

$$[\text{KtOH}] = C_{\text{KtOH}} - C_{\text{KtOH}}^{\text{дисс}} = C_{\text{KtOH}} - [\text{OH}^-].$$

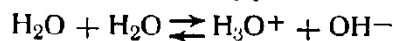
После подстановки  $[\text{KtOH}]$  из уравнения в уравнение для  $[\text{OH}^-]^2$  находим

$$[\text{OH}^-] = -\frac{K_{\text{дисс}}}{2} + \sqrt{\frac{K_{\text{дисс}}^2}{4} + K_{\text{дисс}} C_{\text{KtOH}}}.$$

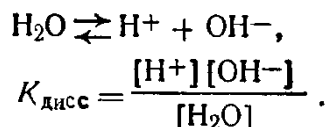
Для очень слабых оснований

$$[\text{OH}^-] = (K_{\text{дисс}} C_{\text{к.ион}})^{1/2}.$$

**Вода – слабый электролит. Водородный показатель pH.** Чистая вода, хотя и незначительно, но проводит электрический ток и является, следовательно, слабым электролитом. Процесс ее электролитической диссоциации выражается уравнением



или более просто



Константа диссоциации воды  $K_{\text{дисс.н.о}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$  при  $25^\circ\text{C}$  представляет величину крайне малую, следовательно, практически все молекулы находятся в недиссоциированном состоянии, поэтому можно принять концентрацию нераспавшихся молекул равной общей молярной концентрации воды:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 1000/\text{M} = 1000/18 = 55,5 \text{ моль/л.}$$

Подставляя значения  $\text{H}_2\text{O}$  и  $K$  при  $25^\circ\text{C}$ , получим:

$$1,8 \cdot 10^{-16} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{55,5},$$

откуда

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксила в воде и разбавленных водных растворах при постоянной температуре есть величина постоянная, называемая *ионным произведением воды*:

$$K_W^{25^\circ\text{C}} = 10^{-14}.$$

В чистой воде  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ , поэтому

$$K_W^{25^\circ\text{C}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = 10^{-14}$$

или

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ г-ион/л.}$$

При повышении температуры воды и растворов энергия молекул и колебательное движение атомов увеличивается. Связи в молекулах ослабляются, степень и константа диссоциации растут. Соответственно растет ионное произведение воды и концентрация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . При  $100^\circ\text{C}$  в воде

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-6} \text{ и } K_W^{100^\circ\text{C}} = 10^{-12}.$$

В кислых или щелочных растворах равенство нарушается. В кислотной среде

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-] \text{ и } [\text{H}^+] > 10^{-7} > [\text{OH}^-] \text{ г-ион/л,}$$

а в щелочной

$$[\text{OH}^-] > [\text{H}^+] \text{ и } [\text{OH}^-] > 10^{-7} > [\text{H}^+] \text{ г-ион/л.}$$

При подсчете  $[H^+]$  и  $[OH^-]$  из соотношений

$$[H^+] = K_w/[OH^-], [OH^-] = K_w/[H^+]$$

удобнее пользоваться не абсолютными величинами  $K_w$ ,  $[H^+]$  и  $[OH^-]$ , а их отрицательными десятичными логарифмами, обозначаемыми соответственно  $pK$ ,  $pH$  и  $pOH$ :

$$pK = -\lg K_w \text{ (при } 25^\circ\text{C } pK = 14),$$

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

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

Так как эти величины однозначно связаны между собой, то можно пользоваться только одной из них, вычисляя по две остальные. Из соображений практического удобства был выбран водородный показатель  $pH$ : большинство растворов, с которыми приходится иметь дело на практике, кислотные.

Определение  $pH$  имеет колоссальное значение как в технике, при химических превращениях, так и в медицине (кровь имеет  $pH$  7,3 – 7,45). Любой значительный воспалительный процесс ведет к изменению  $pH$  крови. Обычно величину  $pH$  измеряют при помощи индикаторов—веществ, способных менять свою окраску в зависимости от кислотности среды (табл. 13.1). Современные измерения  $pH$  производятся при использовании электрохимических методов, точность которых составляет  $\pm 0,01$  единицы  $pH$ . При помощи индикаторов в титриметрическом анализе определяют количество кислоты или щелочи, израсходованное в процессе реакции.

Таблица 14.1 – Интервал перехода и изменение окраски индикаторов

| Индикатор      | Изменение окраски | Интервал $pH$ |
|----------------|-------------------|---------------|
| Метиловый      | Красный – жёлтый  | 3,1 – 4,4     |
| оранжевый      | Желтый – голубой  | 3,8 – 5,4     |
| Бромкрезоловый | Желтый –          | 5,2 – 6,8     |
| зелёный        | пурпурный         | 6,0 – 7,6     |
| Бромкрезоловый | Желтый – голубой  | 7,2 – 8,8     |
| перпурный      | Желтый – красный  | 8,3 – 10,0    |
| Бромтимоловый  | Бесцветный –      | 10,0 – 12,0   |
| синий          | красный           |               |
| Крезоловый     | Желтый – лиловый  |               |
| красный        |                   |               |
| Фенолфталеин   |                   |               |
| Ализариновый   |                   |               |
| жёлтый         |                   |               |



## Лекция 15: Реакции, протекающие с изменением и без изменения степени окисления атомов элементов.

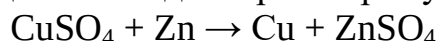
1. Классификация окислительно-восстановительных реакций (ОВР).  
Окислители и восстановители.
2. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
3. Уравнение Нернста

### 1. Электронная теория окислительно-восстановительных реакций.

Большинство реакций являются окислительно-восстановительными реакциями (ОВ-реакциями). Они широко встречаются в природе, технике, быту, имеют большое биологическое значение. Фотосинтез, дыхание, гниение – все это ОВ-реакции. Много ОВ-реакций протекает в живых организмах.

В основе современных представлений об ОВ-реакциях лежат электронные представления, которые были предложены русским ученым Писаржевским в 1913г.

**ОВ-реакции** – это такие реакции, которые протекают с переходом электронов от одних частиц (восстановителя) к другим (окислителю), например, при вытеснении цинком меди из раствора сульфата меди (II).



При этом два электрона от атома цинка переходят к ионам меди, поэтому данная реакция будет ОВ-реакцией.

Можно дать и другое определение: **ОВ-реакция** – это реакция, протекающая с изменением степени окисления атомов реагирующих веществ.

Например,  $\overset{+2}{\text{Cu}}\text{SO}_4 + \overset{0}{\text{Zn}} \rightarrow \overset{0}{\text{Cu}} + \overset{+2}{\text{Zn}}\text{SO}_4$ . В этой реакции изменяют степени окисления атомы цинка и меди, поэтому она будет ОВ-реакцией.

При протекании ОВ-реакции происходит процесс окисления и процесс восстановления.

**Окисление** – это процесс отдачи электронов частицей (молекулой, атомом, ионом). Частица, отдавая электроны, окисляется, а сама является восстановителем по отношению к другой частице.

$\text{Zn}^0 - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$  - процесс окисления, а цинк будет восстановителем.

При окислении степень окисления атома повышается (цинк повышает степень окисления от нуля до +2, то есть переходит из менее окисленного состояния  $\text{Zn}^0$  в более окисленное состояние  $\text{Zn}^{2+}$ ).

**Восстановление** – это процесс присоединения электронов частицей. Частица, присоединяя электроны, восстанавливается, а сама является окислителем по отношению к другой частице.

$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$  - процесс восстановления, а ион  $\text{Cu}^{2+}$  будет окислителем. При восстановлении степень окисления атома уменьшается (медь понижает степень окисления с +2 до нуля).

Окисление и восстановление – это два неразрывно связанных процесса, то есть единый процесс в ОВ-реакции. Один без другого протекать не могут,

то есть в ОВ-реакции одновременно с процессом окисления происходит и процесс восстановления. При этом сколько электронов отдает восстановитель при окислении, столько же электронов принимает окислитель при восстановлении и, таким образом, во всей ОВ-реакции не может быть ни лишних, ни недостающих электронов. Так в реакции одновременно с процессом окисления  $Zn$ , отдающего электроны, происходит процесс восстановления ионов  $Cu^{2+}$ , принимающего два электрона. Таким образом, окисление и восстановление – это два сопряженных процесса в ОВ-реакции, а окислитель и восстановитель ( $Cu^{2+}$  и  $Zn^0$ ) составляют **сопряженную пару** в вышеприведенной ОВ-реакции.

Окислительно-восстановительные свойства элементов зависят от строения атома данного элемента и определяются положением элемента в ПСЭ. В периоде слева направо ( $\rightarrow$ ) восстановительные свойства элементов уменьшаются, а окислительные свойства увеличиваются. В главных подгруппах сверху вниз восстановительные свойства элементов увеличиваются. Поэтому чем правее и выше находится элемент в ПСЭ, тем будет проявлять более сильные окислительные свойства. Самыми сильными окислителями поэтому являются галогены (кроме иода) и кислород. И наоборот, чем левее и ниже находится элемент в ПСЭ, тем сильнее проявляет восстановительные свойства. Поэтому самыми сильными восстановителями являются щелочные ( $Na$ ,  $K$ ,  $Cs$  и др.) и щелочноземельные ( $Ca$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ) металлы.

Окислительно-восстановительные свойства зависят также от степени окисления элемента в веществе:

1) Если элемент (например,  $Mn$  и  $Cr$ ) находится в **высшей** степени окисления (например,  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$  и др.), то он может только понижать степень окисления, то есть только принимать электроны, являясь только **окислителем**.

2) Если элемент (например, йод и сера) находится в **низшей** степени окисления ( $KI$ ,  $Na_2S$  и др.), то может только повышать степень окисления, являясь только **восстановителем**.

3) Если элемент может проявлять в соединениях различную степень окисления и при этом в данном соединении имеет промежуточную степень окисления ( $Na_2SO_3$ ,  $NaNO_2$ ,  $MnO_2$ ), то данный элемент может и повышать степень окисления, и понижать, то есть может и окисляться, и восстанавливаться, проявляя **окислительно-восстановительную двойственность** (то есть может быть и окислителем, и восстановителем). Например, в  $KNO_2$  азот имеет промежуточную степень окисления, равную +3 и может повышать ее до +5 (окисляясь до  $KNO_3$ ), и понижать до +2 ( $NO$ ), то есть  $KNO_2$  может быть и окислителем, и восстановителем.

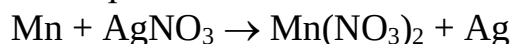
Вначале подбирают исходные реагирующие вещества, среди которых должен быть окислитель и восстановитель ( $A + B$ ). Затем записывают продукты реакции ( $D + E$ ), в которые превращаются исходные вещества. В результате получили схему ОВ-реакции:  $A + B \rightarrow D + E$ .

Затем расставляются коэффициенты в уравнении ОВ-реакции. Для составления уравнений ОВ-реакций используются два метода:

- 1) Метод электронного баланса;
- 2) Ионно-электронный метод или метод полуреакций.

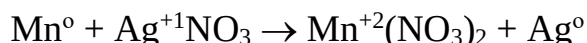
Разберем оба метода в отдельности.

Дана молекулярная схема реакции:



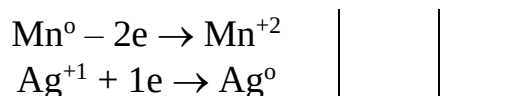
Необходимо расставить коэффициенты.

1) Определяем степень окисления всех элементов во всех исходных и образующихся веществах и отмечаем (то есть пишем) степени окисления только тех элементов, у которых степень окисления изменилась (то есть у серебра и марганца):

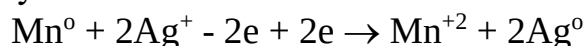


2) Определяем окислитель и восстановитель. Марганец повышает степень окисления от нуля до +2, то есть отдал два электрона, поэтому окисляется, являясь восстановителем. Серебро понижает степень окисления от +1 до нуля, поэтому восстанавливается, принимая один электрон, являясь окислителем.

3) Составляем схему перемещения электронов от восстановителя к окислителю, то есть составляем уравнения процессов окисления и восстановления:

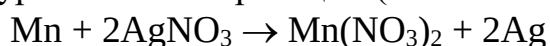


Так как должен быть электронный баланс во всей ОВ-реакции (то есть сколько электронов отдает восстановитель, то столько же электронов должен принять окислитель), то на один атом марганца  $\text{Mn}^0$  требуется два иона серебра  $\text{Ag}^+$ , то есть получаем:



В самом деле, один атом марганца отдает два электрона, а два иона  $\text{Ag}^+$  присоединят эти два электрона. Таким образом, будет электронный баланс во всей ОВ-реакции и не будет ни лишних электронов, ни недостающих электронов.

В итоге получаем уравнение ОВ-реакции (вместе с коэффициентами):



## 2. Метод полуреакций.

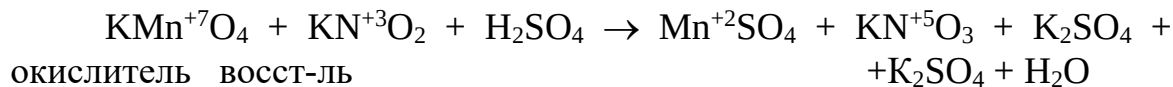
Этот метод, как и метод электронного баланса, основывается на том положении, что число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, присоединенных окислителем. Только метод электронного баланса рассматривает отдельные атомы элементов ( $\text{Mn}^{+7}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{N}^{-3}$ ), а метод полуреакций рассматривает частицы (ионы, молекулы), которые реально есть в растворе, в котором протекает ОВ-реакция.

Рассмотрим ОВ-реакцию, протекающую в кислой среде (среду создает  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):

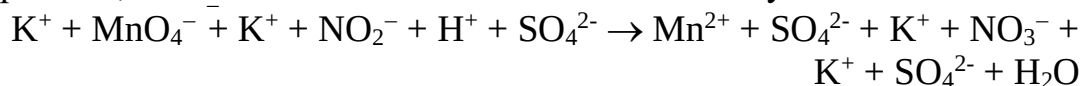


это молекулярная схема реакции

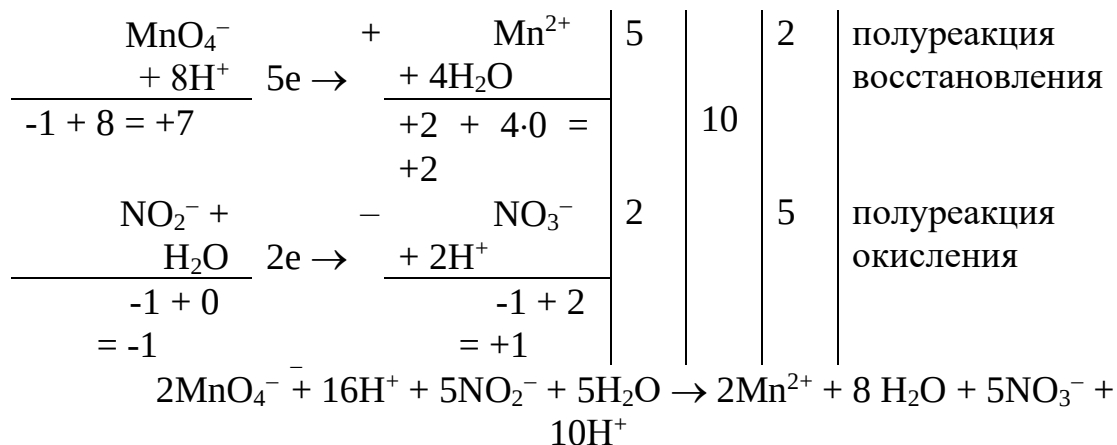
Определяем степени окисления элементов, которые изменяют степени окисления (то есть марганца и азота), а затем определяем окислитель и восстановитель.



Далее записываем ионную схему реакции: сильные и хорошо растворимые электролиты записываем в виде ионов; слабые электролиты, неэлектролиты, газы и осадки записываем в виде молекул:

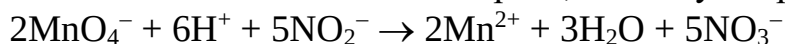


Затем составляем полуреакции окисления и восстановления, то есть процессы окисления и восстановления.

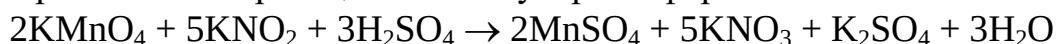


(это уравнение получили после сложения двух полуреакций)

$\text{H}_2\text{O}$  и ионы  $\text{H}^+$  есть слева и справа, поэтому сокращаем:



Уравнение ОВ-реакции в молекулярной форме:



### 3. Окислительно-восстановительные потенциалы (электродные потенциалы). Определение направления ОВ-реакций.

Окислительно-восстановительный потенциал — это есть мера окислительно-восстановительной активности веществ. Он количественно характеризует способность вещества отдавать или присоединять электроны и измеряется в вольтах.

Сущность возникновения электродного потенциала ( $\phi$ ) состоит в следующем. Если пластинку металла (например,  $\text{Zn}$ ) опустить в раствор, содержащий ионы цинка  $\text{Zn}^{2+}$  (например, в раствор  $\text{ZnSO}_4$ ), то между металлом и раствором возникает разность потенциалов, называемая

электродным потенциалом. Электродный потенциал ( $\varphi$ ) систем рассчитывается по уравнению:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окисл.}]}{[\text{восст.}]}$$

где  $R = 8,314$  Дж/моль·К;

$T$  – абсолютная температура (в °К);

$F$  – число Фарадея (равно 96 500 Кулон/моль экв.)

$[\text{окисл.}]$  – концентрация окисленной формы;

$[\text{восст.}]$  – концентрация восстановленной формы;

$n$  – число электронов в электродном процессе.

Например, для электродного процесса  $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}^{\circ}$ . Тогда  $n = 2$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  – окисленная форма, а  $\text{Zn}^{\circ}$  – восстановленная форма.  $\varphi^{\circ} = -0,76$  в – это стандартный электродный потенциал, т.е. потенциал, когда  $[\text{Zn}^{2+}] = 1$  моль/л.

Тогда получаем  $\varphi = -0,76 + (8,314 \cdot 298 \text{ К} / 2 \cdot 96 500) \cdot \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}^{\circ}]}$ . Зная

$[\text{Zn}^{2+}]$ , можем рассчитать  $\varphi$  при данной концентрации ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в растворе

( $[\text{Zn}^{\circ}] = \text{const}$  и можно не включать в расчет  $\varphi$ ).

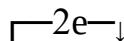
Направление ОВ – реакции, как и любой реакции, можно определить по изменению энергии Гиббса этой реакции, т.е. по  $\Delta G$ . Рассмотрим, например, ОВ-реакцию  $\text{Zn}^{\circ} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{\circ} + \text{Zn}^{2+}$ . Изменение энергии Гиббса при стандартных условиях для любой ОВ-реакции будет равно:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{реакции}} = -ZF (\varphi^{\circ}_{\text{окисл.}} - \varphi^{\circ}_{\text{восст.}}),$$

где  $F$  – число Фарадея, равное 96 500 Кулон/моль экв.,

$Z$  – число электронов, участвующих в данной ОВ-реакции,

$\varphi^{\circ}_{\text{окисл.}}$  и  $\varphi^{\circ}_{\text{восст.}}$  – стандартные электродные потенциалы окислительной ( $\varphi^{\circ}_{\text{окисл.}}$ ) и восстановительной ( $\varphi^{\circ}_{\text{восст.}}$ ) систем.



Для ОВ-реакции  $\text{Zn}^{\circ} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{\circ} + \text{Zn}^{2+}$ , окислительной системой будет медная, для которой  $\varphi^{\circ}_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{\circ}} = +0,34$  в, а восстановительной системой будет цинковая, для которой  $\varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^{\circ}} = -0,76$  в. При этом  $Z = 2$ , т.е. два электрона передаются в этой ОВ-реакции от цинка к ионам  $\text{Cu}^{2+}$ . Поэтому получаем:

$$\Delta G^{\circ} = -ZF (\varphi^{\circ}_{\text{окисл.}} - \varphi^{\circ}_{\text{восст.}}) = -2 \cdot 96 500 (+0,34 - (-0,76)) = -212 300 \text{ Дж.}$$

Для данной ОВ-реакции получили  $\Delta G^{\circ} < 0$ , поэтому эта реакция будет протекать в прямом направлении, т.е. слева направо ( $\rightarrow$ ).

Таким образом, ОВ-реакция будет протекать в прямом направлении (т.е.  $\Delta G^{\circ}$  будет меньше нуля) в том случае, когда  $\varphi^{\circ}_{\text{окисл.}} > \varphi^{\circ}_{\text{восст.}}$ .

## Лекция 16: Комплексные соединения

1. Природа химической связи в комплексных (координационных) соединениях.
2. Основные классы комплексных соединений.
3. Устойчивость комплексных ионов в растворах. Константы нестойкости и устойчивости

### 1. Понятие о комплексных соединениях. Классификация комплексных соединений.

**Комплексные соединения** – это важнейший класс химических веществ. Комплексные соединения чрезвычайно многообразны. Число известных в настоящее время комплексных соединений значительно больше такового всех других неорганических веществ. Эти соединения образуют собственный раздел химии.

Определить, что же такое есть комплексные соединения, трудно. В этом вопросе до сих пор нет единства взглядов, что связано с исключительным многообразием комплексных соединений и многообразием их характерных свойств. Комплексными соединениями называются такие соединения, в узлах кристаллов которых находятся сложные частицы (комплексы), способные к самостоятельному существованию не только в кристалле, но и в растворах. Например, в узлах кристалла соединения  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  находятся ионы  $\text{Cl}^-$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , эти же частицы существуют и в растворе.

Следует однако сказать, что данное здесь определение понятия «комплексные соединения», отражая существенные признаки соединений этого типа, далеко неисчерпывающее и применимо лишь в определенных пределах.

В структуре комплексного соединения различают следующие структурные единицы:

1. **центральная частица или комплексообразователь** – в качестве такой частицы может служить ион или центральный атом;
2. **лиганды** – это атомы, группы атомов или ионы, связанные с центральной частицей;
3. число лигандов, связанных с комплексообразователем, называется **координационным числом**. Координационное число характеризует координационную ёмкость комплексообразователя;
4. центральный атом (комплексообразователь) и лиганды образуют **внутреннюю сферу**. Внутренняя сфера заключается обычно при записи комплексного соединения в квадратные скобки;
5. частицы вне внутренней сферы образуют **внешнюю сферу** и представляют собой катионы или анионы.

Рассмотрим пример:  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

$\text{Fe}^{2+}$  - комплексообразователь;  
 $\text{CN}^-$  - лиганды, их 6;  
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  - внутренняя сфера, имеет заряд 4-;  
6 – координационное число (к. ч. = 6);  
ионы  $\text{K}^+$  - внешняя сфера.

Как уже говорилось, в качестве комплексообразователя могут выступать или катион, как в приведенном примере, или нейтральный атом, как, например, в карбонилах металлов:  $[\text{Fe}^0(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{Ni}^0(\text{CO})_4]$ .

Комплексообразование (способность играть роль центрального атома) особенно характерно для d- элементов, но в этом качестве способны выступать практически все элементы таблицы Менделеева. По комплексообразующей способности элементы располагаются в следующий ряд:  $d > f > p > s$ .

Самой низкой комплексообразующей способностью обладают s - элементы. В качестве примеров комплексных соединений d, p, s- элементов приведем следующие:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ,  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{K}[\text{BH}_4]$ ,  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ .

Лигандами в комплексах могут выступать анионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$  и др.) и нейтральные молекулы ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  и др.).

Общим для всех этих частиц является присутствие в них атома с неподелённой электронной парой, способного по этой причине проявлять электронодонорные свойства.

Лиганды, содержащие только один электронодонорный атом и поэтому образующие с комплексообразователем только одну  $\sigma$  – связь (например,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$  и др.), называются **монодентатными** (буквально, «однозацепными»).

Лиганды, которые имеют два донорных атома (например, этилендиамин  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) называются бидентатными. Известны также лиганды и с большим числом донорных атомов.

**Координационное число** характеризует координационную ёмкость комплексообразователя и определяется природой как комплексообразователя, так и лигандов. Под природой мы понимаем, прежде всего, заряд этих частиц и размеры: чем больше заряд комплексообразователя и ионный или атомный радиус, тем больше его координационная ёмкость. Известно, что с возрастанием порядкового номера элемента в группе периодической системы Менделеева Д. И. ионный и атомный радиус элементов возрастает. В этом же направлении возрастают и координационные числа элементов. Так, для d-металлов четвертого периода наиболее характерны координационные числа 4, 6, а для их аналогов шестого периода становятся обычными координационные числа 8, 9, 10 и даже 12.

Если сравниваются центральные частицы (комплексообразователи) близкого радиуса, то решающее значение приобретает их заряд. Найдена такая зависимость между степенью окисления центральной частицы и координационным числом:

| с.о. | к.ч. | П р и м е р                                                     |
|------|------|-----------------------------------------------------------------|
| +1   | 2    | $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ |
| +2   | 4    | $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$                               |
| +3   | 6    | $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$                        |
| +4   | 6, 8 | $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^{+2}$             |

По характеру электрического заряда различают катионные, анионные и нейтральные комплексы. Например:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$ .

По природе лигандов различают следующие комплексные соединения:

1) аквакомплексы – (лиганды – молекулы воды)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ;  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ .

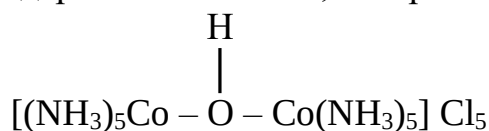
2) аммиакаты – (лиганды – молекулы аммиака)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ;  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ .

3) гидроксокомплексы – (лиганды – ионы  $\text{OH}^-$ )  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ ;  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ .

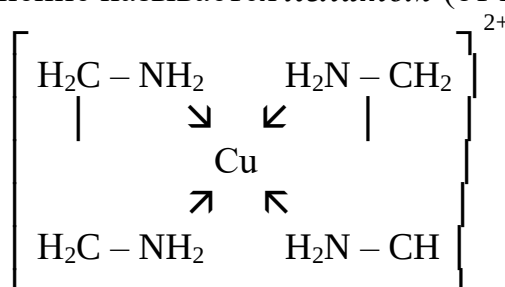
4) ацидокомплексы – (лиганды – кислотные остатки, т.е. анионы)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ .

5) комплексные соединения смешанного типа – (в одном комплексе различные лиганды)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ .

6) отдельный класс комплексных соединений составляют многоядерные комплексы, которые имеют более одной центральной частицы:



7) хелатные (клешневидные) комплексные соединения. Если оба донорных атома бидентатного лиганда связаны с одним и тем же центральным атомом и образуют таким образом замкнутую систему, то такое комплексное соединение называется **хелатом** (от греческого chela – клешня). Например:



Координационное число  $\text{Cu}^{+2}$  равно 4.

Названия комплексных соединений образуются аналогично названиям простых солей, кислот и оснований с той лишь разницей, что указывают лиганды и степень окисления комплексообразователя. При этом лиганды называют:

|                               |                            |                                 |
|-------------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| $\text{H}_2\text{O}$ – «аква» | $\text{OH}^-$ – «гидроксо» | $\text{SO}_4^{2-}$ – «сульфато» |
| $\text{NH}_3$ – «аммин»       | $\text{Cl}^-$ – «хлоро»    | $\text{NO}_3^-$ – «нитрато»     |
| $\text{CO}$ – «карбонил»      | $\text{CN}^-$ – «циано»    | $\text{NO}_2^-$ – «нитрито»     |



В названии большинства лигандов окончанием служит буква «о». Исключений из этого правила немного. Например, «аммин», «карбонил».

Основные правила номенклатуры комплексов, следующие:

1) в первую очередь называют катион (комплексный или простой); во вторую – анион (комплексный или простой);  
2) название комплексной частицы начинается с лигандов, при этом указывается их число – ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.д. Затем называют комплексообразователь (русское или латинское название) и указывается в скобках римскими цифрами его степень окисления;

3) если комплексная частица является анионом, то к названию комплексообразователя добавляется окончание – ат.

Примеры:  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  – натрия гексахлороплатинат (IV);

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  – гексааквахрома (III) хлорид;

## 2. Диссоциация комплексных соединений. Константа образования и нестойкости комплексов.

Как уже сказано выше, химические связи комплексообразователя с лигандами и ионами внешней сферы различны. В первом случае химическая связь имеет преимущественно ковалентный, а во втором – ионный характер. Вследствие этого в водных растворах комплексные соединения легко диссоциируют с отщеплением внешней сферы.

1)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$  - первичная диссоциация комплексного соединения (как сильного электролита).

В то же время диссоциация комплексного иона идет в сравнении с первичной диссоциацией в незначительной степени, т.е. комплексный ион диссоциирует обратимо как слабый электролит:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$  – вторичная диссоциация комплекса. Вторичная диссоциация комплекса может быть охарактеризована константой равновесия, называемой константой нестойкости ( $K_H$ ):

$$K_H = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

Константа нестойкости характеризует устойчивость комплекса: чем больше значение  $K_H$ , т.е. чем больше концентрация в растворе ионов, на которые диссоциирует комплекс, тем слабее, более неустойчив комплекс, и наоборот.

Например, сравним  $K_H$  следующих комплексов:

| Комплекс                       | $K_H$               |
|--------------------------------|---------------------|
| $[\text{Ag}(\text{NO}_3)_2]^-$ | $1,3 \cdot 10^{-2}$ |
| $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ | $6,8 \cdot 10^{-8}$ |
| $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$   | $1 \cdot 10^{-21}$  |

Самый прочный комплекс – последний –  $[Ag(CN)_2]^-$ , поскольку его константа нестойкости самая маленькая.

При изучении комплексных соединений используют также величину, обратную константе нестойкости. Эта величина называется константой устойчивости ( $K_y$ ) или константой образования ( $K_{обр}$ ) комплекса:

$$K_y = \frac{1}{K_H} = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2}.$$

Чем больше значение  $K_y$ , тем более устойчив данный комплекс. Значения  $K_H$  и  $K_y$  комплексов приводятся в справочниках при 25°C.

## **2 Практический раздел**

### **2.1 Перечень лабораторных работ**

1. Лабораторная работа «Основные стехиометрические законы»
2. Лабораторная работа «Основные классы неорганических соединений»
3. Лабораторная работа «Скорость химической реакции»
4. Лабораторная работа «Химическое равновесие»
5. Лабораторная работа «Растворы»
6. Лабораторная работа «Сильные и слабые электролиты»
7. Лабораторная работа «Гидролиз солей»
8. Лабораторная работа «Окислительно-восстановительные реакции»
9. Лабораторная работа «Направление протекания окислительно-восстановительных реакций».
10. Лабораторная работа «Электрохимические процессы»
11. Лабораторная работа «Основные положения координационной теории»

### **Лабораторная работа №1. «Основные стехиометрические законы»**

#### **Опыт 1. Определение химических эквивалентов металлов с использованием эвдиометра**

В работе ставится задача определения эквивалента цинка (магния, железа, алюминия) с одновременным изучением кинетики гетерофазных реакций.

Сверите эвдиометр (рис. 1.1), состоящий из двух бюреток (1 и 2) емкостью 100 мл, соединенных резиновой трубкой 3. Сверху к бюретке 2 через тройник с краном 4 подсоединяется пробирка Оствальда 5.

При открытом кране 4 налейте в бюретки воду так, чтобы при вытеснении газом она не выливалась из прибора. Для этого бюретка 1 должна быть расположена выше бюретки 2. Присоедините пробирку Оствальда 5, закройте кран 4 и проверьте прибор на герметичность. Для этого опустите бюретку 1. Если уровни воды в бюретках не выравниваются, а только немного изменяются, то прибор можно считать герметичным.

Возьмите такое количество металлической проволоки или фольги, чтобы выделившийся газ после полного растворения металла в кислоте занял объем не более 40 – 50 мл (рабочий объем бюретки 2). Металл взвесьте на аналитических весах с точностью  $\pm 0,2$  мг. Определите геометрические

размеры взятой фольги или проволоки и вычислите площадь поверхности металла ( $S$ ,  $\text{см}^2$ ). Длину (ширину) можно определять линейкой, а толщину лучше измерять штангенциркулем.

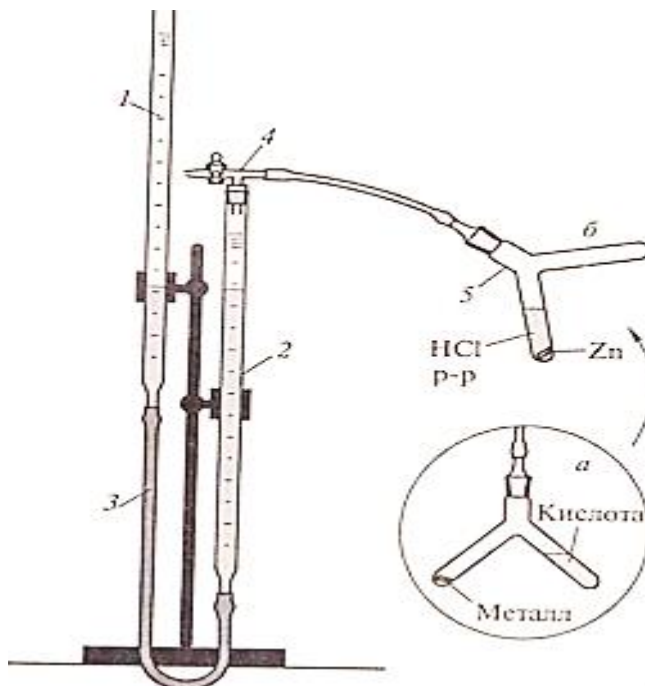


Рис. 1.1 – Прибор для определения эквивалентов металлов: 1, 2 бюретки; 3 – резиновая трубка; 4 – тройник с краном; 5 – пробирка Оствальда.

Рассчитайте количество 20%-ной серной или соляной кислоты, необходимое для растворения металла. Поместите в одно колено пробирки Оствальда 5 металл, а в другое налейте раствор кислоты, взятой с 5 – 10-кратным избытком (а). Присоедините пробирку 5 к прибору, закройте кран 4 и вновь проверьте прибор на герметичность. Выровняйте уровни воды в бюретках и запишите в табл. 1.1 положение уровня воды в правой бюретке. Поверните пробирку Оствальда 5 таким образом, чтобы кислота перелилась в колено с металлом (б).

**Таблица 1.1 – Определение скорости растворения металла**

| t, мин | H, мл | V, мл | $\Delta V/\Delta t$ , мл/с | v, моль/с | S, $\text{см}^2$ | $v/S$ , моль/(с • $\text{см}^2$ ) |
|--------|-------|-------|----------------------------|-----------|------------------|-----------------------------------|
| 0      |       |       |                            |           |                  |                                   |
| 0,5    |       |       |                            |           |                  |                                   |
| 1      |       |       |                            |           |                  |                                   |

(Это делать надо осторожно, вдали от огня, так как водород в смеси с воздухом взрывоопасен.)

Для исследования кинетики гетерогенного взаимодействия кислоты с металлом проводите измерения объема выделяющегося водорода (V, мл) каждые 0,5–1 мин по изменению уровня воды H в правой бюретке. Для получения корректных результатов непрерывно выравнивайте уровни воды в левом и правом коленах эвдиометра в течение всего опыта смещением

бюретки 1 вниз. Отсчет времени начните с момента смешения реактивов, результаты измерений внесите в табл. 1.1.

Из полученных данных рассчитайте скорость выделения водорода  $\Delta V/\Delta t$ , скорость растворения металла  $v$  и удельную скорость растворения металла в расчете на единицу площади его поверхности  $v/S$  для каждого из интервалов

**Таблица 1.2. – Определение химического эквивалента металла**

| Данные опыта                                      | Опыт |    |
|---------------------------------------------------|------|----|
|                                                   | № 1  | №2 |
| Масса металла, г                                  |      |    |
| Атмосферное давление, мм рт. ст.                  |      |    |
| Температура, °C                                   |      |    |
| Давление водяного пара, мм рт. ст.                |      |    |
| Уровень воды в бюретке 2 до начала реакции, мл    |      |    |
| Уровень воды в бюретке 2 по окончании реакции, мл |      |    |
| Объем выделившегося водорода, мл                  |      |    |
| Химический эквивалент металла                     |      |    |
| Среднее значение эквивалента металла              |      |    |
| Справочное значение эквивалента металла           |      |    |
| Расхождение со справочными данными, %             |      |    |

времени  $\Delta t$ . При расчете  $v/S$  учтите уменьшение площади поверхности металла по мере его растворения, предполагая, что металл растворяется равномерно по всем направлениям. Количество растворившегося металла рассчитывайте по объему выделившегося водорода.

После растворения всего металла и охлаждения пробирки Оствальда до комнатной температуры отметьте уровень воды в правом колене прибора и определите общий объем выделившегося водорода. Данные запишите в табл. 1.2, рассчитайте химический эквивалент металла и сравните его со справочной величиной. Опыт повторите до получения сходящегося результата.

По данным табл. 1.2 постройте графики зависимости скорости и удельной скорости растворения металла в кислоте от времени и объясните наблюдаемые закономерности.

1. Что такое химический эквивалент? Каковы способы его расчета и определения?
2. Зачем необходимо охлаждение прибора до комнатной температуры?
3. Каково парциальное давление водорода в приборе?

**Приготовление растворов кислот и определение их химических эквивалентов методом титрования щелочью**

Приготовьте в мерной колбе 100 мл 0,1 н. раствора серной, соляной или уксусной кислоты (один из растворов по выбору преподавателя), исходя из концентрированных растворов кислот. Для этого рассчитанное количество кислоты внесите в мерную колбу с 40–50 мл воды, доведите до метки и тщательно перемешайте. Необходимый объем кислоты рассчитайте по ее плотности.

Для точного определения концентрации растворов применяют метод титрования. К аликвоте исследуемого раствора кислоты, взятого пипеткой Мора, добавляют из бюретки раствор щелочи известной концентрации (стандартный раствор) до нейтрализации. Момент нейтрализации устанавливают по изменению окраски индикатора (фенолфталеин, метилоранж). Стандартные растворы хранят в бутылках 7 с присоединенными к ним бюретками (рис. 1.2). Для повышения точности отсчета при титровании используют бюретку 1, желательную с синей продольной полосой. При заполнении такой бюретки раствором на мениске жидкости наблюдается оптический эффект перекрещивания синей полосы вследствие различия коэффициентов преломления жидкости и воздуха. Это перекрестие и принимается за точку отсчета. Для определения уровня раствора в бюретке глаз наблюдателя и точка отсчета шкалы бюретки должны находиться на одной горизонтали.

Бюретку 1 вначале заполняют раствором немного выше деления, принятого за начало отсчета, а затем избыток жидкости сливают в стаканчик 3. Для этого большим и указательным пальцами руки сжимают и немного оттягивают (прищипывают) эластичную трубку на клапане-бусинке 2.

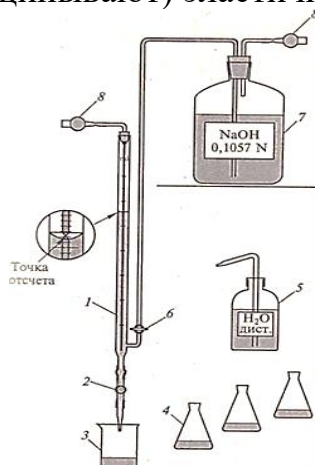


Рис. 1.2. Бюретка для титрования:  
1 – бюретка; 2 – клапан-бусинка; 3 – стаканчик; 4 – конические колбы; 5 – промывалка с водой; 6 – кран; 7 – бутылка с раствором; 8 – хлоркальциевая трубка с натронной известью

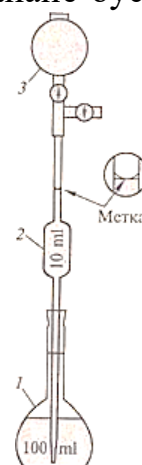


Рис. 1.3. Отбор пробы раствора мерной пипеткой:  
1 – колба мерная; 2 – пипетка Мора; 3 – пипетатор (груша)

При этом необходимо следить, чтобы в носике бюретки не было пузырьков воздуха, сильно влияющих на точность измерений. При наличии пузырьков воздуха в носике бюретки их необходимо вначале удалить и лишь затем приступить к титрованию. Для выполнения работы отмерьте пипеткой Мора 2 (рис. 1.3) в три конические колбы 4 (см. рис. 1.2) емкостью 100 мл по 10 мл приготовленных растворов кислот, добавьте 20 мл воды и две – три капли фенолфталеина. Пользуясь промывалкой 5 с дистиллированной водой (см. рис. 1.2), смойте капли раствора кислоты со стенок конической колбы и проведите титрование.

При титровании щелочь из бюретки прибавляйте к кислоте по каплям, непрерывно перемешивая раствор; для этого колбу нужно держать за горлышко пальцами одной руки, а клапан-бусинку 2 бюретки 1 (см. рис. 1.2) открывать другой рукой. Окончание титрования определяется по появлению едва заметной, не исчезающей в течение 30 с малиновой окраски фенолфталеина или по изменению цвета другого индикатора (метилоранжа).

Отметьте показания бюретки с точностью до 0,02 мл и добавьте еще одну каплю раствора щелочи. Появление вполне заметной окраски раствора указывает, что последняя капля была избыточной.

Снова заполните бюретку раствором щелочи до начального деления и повторите титрование кислоты, находящейся во второй, а затем третьей колбах.

**Таблица 1.3 – Определение концентрации кислоты методом титрования**

| Кислота                   | Опыт | Объем раствора, мл |        | Концентрация, н. |         |
|---------------------------|------|--------------------|--------|------------------|---------|
|                           |      | кислоты            | щелочи | щелочи           | кислоты |
|                           | №1   | 10                 |        |                  |         |
|                           | №2   | 10                 |        |                  |         |
|                           | №3   | 10                 |        |                  |         |
| Средний объем щелочи, мл: |      |                    |        |                  |         |

Допустимое расхождение между измерениями 0,05 мл. Рекомендуется следующий порядок записи в рабочем журнале (табл. 1.3).

Из полученных данных рассчитайте нормальность приготовленной кислоты. Напишите уравнение реакции нейтрализации в молекулярной и сокращенной ионной формах.

1. В чем заключается сущность процесса нейтрализации?
2. Как можно установить нейтральность среды?
3. При какой концентрации водородных ионов реакция раствора при 25 °С нейтральна?
4. Каковы интервалы рН перехода окраски фенолфталеина, метилоранжа?
5. Что называется ионным произведением воды? Чему равно ионное произведение воды при 25 °С?

6. Что такое «нормальность» раствора?
7. В каких объемных соотношениях будет реагировать щелочь с кислотой при одинаковой нормальности их растворов?
8. Чему равны химические эквиваленты гидроксида натрия, соляной, уксусной и серной кислот?
9. Почему титруют кислоту щелочью, а не наоборот?
10. Почему титруют в колбах, а не в стаканах?

## **Лабораторная работа №2. «Основные классы неорганических соединений»**

**Цель работы:** изучить классы неорганических соединений, научиться составлять уравнения реакций.

**Задание:** провести опыты по получению основного и кислотного оксидов, основания, кислоты, основной соли, определить их химические свойства. Выполнить требования к результатам опытов, оформить отчет, решить задачу.

### **Выполнение работы**

#### **Опыт 1. Получение и свойства основных оксидов**

Взять пинцетом кусочек магниевой стружки и внести в пламя спиртовки. После воспламенения сжечь его над фарфоровой чашкой. Собранный в чашке оксид магния поместить в две пробирки. В одну прилить 1-2 мл воды, хорошо взболтать и добавить 1-2 капли фенолфталеина. В какой цвет он окрашивается? В другую пробирку добавить 1-2 мл разбавленной серной кислоты и нагреть на спиртовке до растворения осадка.

Требования к результатам опыта:

1. Составить уравнения реакций взаимодействия магния с кислородом, оксида магния с водой и серной кислотой. Пояснить, какое вещество изменило окраску индикатора.
2. Сделать вывод, какими свойствами, основными или кислотными, обладает оксид магния.

#### **Опыт 2. Получение и свойства кислотных оксидов**

(Проводить в вытяжном шкафу!) Поместить в металлическую ложечку кусочек серы величиной с горошину и нагреть на пламени спиртовки. Когда сера загорится, поднести к ней влажную индикаторную бумажку. В какой цвет она окрашивается?

Требования к результатам опыта:

1. Написать уравнения реакций взаимодействия серы с кислородом, оксида серы (IV) с водой. Пояснить, какое вещество изменило окраску индикатора.



2. Сделать вывод, какими свойствами, основными или кислотными, обладает оксид серы (IV).

### **Опыт 3. Взаимодействие амфотерных оксидов с кислотами и щелочами**

В две пробирки поместить немного оксида цинка (оксида хрома (III)) и прилить в одну пробирку соляной кислоты, а в другую - концентрированный раствор щелочи. Если осадок не растворяется, пробирку подогреть.

Требование к результатам опыта:

Написать уравнения реакций взаимодействия оксида цинка с кислотой и щелочью.

### **Опыт 4. Получение и свойства оснований**

Налить в пробирку 1 – 2 мл раствора сульфата никеля  $\text{NiSO}_4$  прибавить столько же раствора щелочи  $\text{NaOH}$ . Наблюдать образование студенистого осадка. Отметить его цвет. Содержимое пробирки поделить на две части. Испытать растворимость осадков в кислоте и щелочи.

Требования к результатам опыта:

1. Составить уравнения реакций получения гидроксида никеля (II) и его растворения.

2. Сделать вывод, какие свойства, кислотные или основные, проявляет  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

### **Опыт 5. Получение основных солей**

К 1 – 2 мл раствора хлорида кобальта (II) добавить концентрированный раствор щелочи до образования розового осадка гидроксида кобальта (II). К осадку прилить по каплям раствор соляной кислоты. Наблюдать образование синего осадка основной соли. Затем добавить избыток кислоты до растворения осадка.

Требования к результатам опыта:

1. Написать уравнение реакции получения гидроксида кобальта (II).

2. Составить уравнение реакции получения основной соли  $\text{CoOHCl}$ .

3. Написать уравнение реакции растворения  $\text{CoOHCl}$  в избытке кислоты.

## **Лабораторная работа №3. Скорость химических реакций**

**Оборудование и реактивы.** Прибор для изучения зависимости скорости реакции от температуры. Секундомер. Растворы: серной кислоты (2н.), тиосульфата натрия (1н.; 0,5н.).

**Опыт 1. Влияние концентрации тиосульфата натрия на скорость реакции взаимодействия его с серной кислотой при постоянной температуре**

Взаимодействие тиосульфата натрия с кислотой протекает относительно медленно и сопровождается выделением в осадок серы (вначале появляется опалесценция, а затем сера оседает на стенках пробирки плотным слоем):



**Скорость реакции условно можно выразить как величину, обратную времени протекания реакции (от момента смешения реагентов до помутнения раствора).**

Перед началом работы следует провести качественный опыт, чтобы научиться отмечать момент самого первого появления опалесценции (лучше наблюдать на темном фоне). Затем в пять сухих пробирок внести раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  разных концентраций, например: в первую – 2 капли 1 н. Раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и 8 капель воды; во вторую – 4 капли 1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и 6 капель воды; в третью – 6 капель 1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и 4 капли воды; в четвертую – 8 капель 1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и 2 капли воды; в пятую – 10 капель 1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Содержимое первых четырех пробирок осторожным встряхиванием перемешать.

Если обозначить концентрацию тиосульфата натрия в первой пробирке с моль/л, тогда концентрация тиосульфата натрия во второй пробирке составит 2с моль/л, в третьей – 3с моль/л, в четвертой – 4с моль/л, в пятой – 5с моль/л.

В первую пробирку внести 1 каплю 1 н. раствора серной кислоты, одновременно включив секундомер. В момент появления опалесценции секундомер выключить. Таким образом, получим время течения реакции  $\tau_1$  в секундах. Аналогично определить время течения реакции во второй, третьей, четвертой и пятой, пробирках –  $\tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5$  соответственно. Вычислить скорость реакции в каждой пробирке –  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ , и  $\tau_5$  как величину, обратную времени ( $v=1/\tau$ ). ,

Построить график зависимости скорости реакции от концентрации и сделать вывод о характере этой зависимости.

**Опыт 2. Влияние температуры на скорость реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой при постоянной концентрации реагентов**

Для выполнения используется прибор, показанный на рисунке 1.

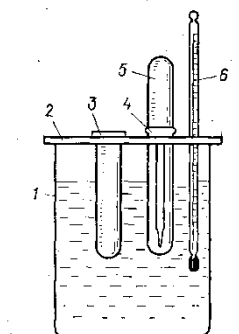


Рисунок 1.1 – Прибор для изучения зависимости скорости реакции от температуры:

1 – термостойкий стакан (500–600 мл); 2 – крышка с тремя отверстиями; 3 – пробирка для раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; 4 – пробирка для раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 5 – капельница; 6 – термометр

В стакан 1 налить на  $\frac{3}{4}$  его объема воду с температурой  $60 - 65^\circ\text{C}$ . В пробирку 3 внести 10 капель 0,5 н. раствора тиосульфата натрия, а в пробирку 4 – 0,5 – 1 мл 1 н. раствора серной кислоты и выдержать пробирки в термостате около 2 мин. Затем в пробирку 3 внести 1 каплю раствора серной кислоты из пробирки 4, одновременно включить секундомер и отметить температуру  $t_1$  по термометру. В момент появления опалесценции секундомер выключить. Скорость реакции  $v_{t1}$  при данной температуре вычислить как в опыте 1.

В стакане 1 создать температуру примерно на  $10^\circ$  ниже предыдущей добавлением холодной воды. Заменить пробирку 3 другой пробиркой, содержащей 10 капель 0,5 н. раствора тиосульфата натрия. Определить скорость течения реакции  $v_{t2}$  при температуре  $t_2$ , как описано выше. Аналогично определить скорость реакций  $v_{t3}$  и  $v_{t4}$ , при температурах  $t_3$  и  $t_4$ , снижая температуру реакции каждый раз примерно на  $10^\circ\text{C}$ .

Построить график зависимости скорости реакции от температуры и определить характер этой зависимости. Используя полученные экспериментальные значения скоростей реакции при температурах  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  и  $t_4$ , вычислить несколько значений температурного коэффициента  $\gamma$  и его среднее значение.

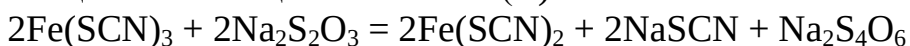
### **Опыт 3. Влияние катализаторов на скорость химических реакций**

**Оборудование и реактивы.** Секундомер. Цилиндр (10 мл). Цинк гранулированный. Сульфат марганца (II). Оксид марганца (IV). Оксид хрома (III). Оксид кремния (IV). Железные стружки. Растворы: серной кислоты (1:3), соляной кислоты (1:2), пероксида водорода (30%-ный), формалина, тиосульфата натрия (0,2 М), сульфата меди (II) (0,1 М), перманганата калия (0,05 М), нитрата калия (насыщ.), хлорида железа (III) (0,0008 М), тиоцианата аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (0,0025 М), щавелевой кислоты (1 М).

### **Опыт 4. Гомогенный катализ**

**Взаимодействие тиоцианата железа (III) с тиосульфатом натрия в присутствии сульфата меди (II)**

В пробирку с 3 мл 0,0008 М раствора хлорида железа (III) прилить равный объем 0,0025 М раствора тиоцианата аммония. Полученный раствор тиоцианата железа (III) красного цвета разлить поровну в три пробирки. В первую пробирку прибавить 5 капель 0,2 М раствора тиосульфата натрия и по секундомеру отметить время от момента добавления  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до обесцвечивания раствора, которое происходит в результате восстановления красного тиоцианата железа (III) в бесцветный тиоцианат железа (II):



Во вторую пробирку добавить 2 капли 0,1 М раствора сульфата меди (II), 5 капель 0,2 М раствора тиосульфата натрия и вновь отметить время от момента приливания тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора. В третью пробирку добавить 5 капель 0,1 М раствора сульфата меди (II) и 5 капель 0,2 М

раствора тиосульфата натрия. Отметить время течения реакции. Как влияет различное содержание сульфата меди (II) (катализатора) на скорость реакции?

#### **Лабораторная работа №4. «Химическое равновесие»**

**Оборудование и реактивы.** Пробирки. Стеклянные палочки. Хлорид аммония. Ацетат натрия. Растворы: хлорида железа (III) (0,0008 М, насыщ.); тиоцианата аммония (0,0025 М, насыщ.), уксусной кислоты (0,1 н.), аммиака (0,1 н.), фенолфталеина, метилового оранжевого.

##### **Опыт 1. Смещение химического равновесия путем изменения концентраций реагирующих веществ**

В пробирку, содержащую 3 мл 0,0008 М раствора хлорида железа (III), прилить равный объем 0,0025 М раствора тиоцианата аммония. Полученный раствор тиоцианата железа (III) красного цвета разлить в три пробирки. В первую пробирку добавить 5 капель насыщенного раствора  $\text{FeCl}_3$ , во вторую – 5 капель насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Отметить, как изменилась интенсивность окраски растворов в этих пробирках по сравнению с окраской раствора в третьей, контрольной пробирке. Составить уравнение реакции взаимодействия хлорида железа (III) с тиоцианатом аммония. По изменениям интенсивности окраски растворов в первой и второй пробирках сделать выводы о направлении смещения химического равновесия при добавлении: а) хлорида железа (III); б) тиоцианата аммония. Изменяется ли при этом значение константы равновесия?

##### **Опыт 2. Смещение равновесия ионизации слабого электролита**

**Добавление соли слабой кислоты к раствору этой кислоты.** В две пробирки внести по 6–8 капель 0,1 н. раствора уксусной кислоты и по 1 капле раствора метилового оранжевого. В одну из пробирок добавить несколько кристаллов  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , перемешать стеклянной палочкой и сравнить интенсивность окраски в обеих пробирках. Написать уравнение ионизации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и объяснить, как смещается равновесие ионизации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при добавлении ацетат-иона. Как меняется при этом степень ионизации уксусной кислоты и концентрация ионов  $\text{H}^+$ ?

**Добавление соли слабого основания к раствору этого основания.** В две пробирки внести по 6–8 капель 0,1 н. раствора аммиака и по 1 капле спиртового раствора фенолфталеина. В одну из пробирок добавить несколько кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , перемешать стеклянной палочкой и сравнить интенсивность окраски в обеих пробирках. Написать уравнение ионизации  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и объяснить, как смещается равновесие ионизации в растворе аммиака и изменяется концентрация  $\text{OH}^-$ -ионов при добавлении ионов  $\text{NH}_4^+$ .

## Лабораторная работа №5. Приготовление растворов и растворимость

**Приборы и реактивы.** Техничко-химические весы и разновес. Сушильный шкаф. Набор ареометров. Термометры (на 100 и 150 °С). Мензурки вместимостью 50, 25, 15 и 10 мл. Колбы конические вместимостью 50 мл. Колбы мерные вместимостью 50 и 100 мл. Колба плоскодонная вместимостью 200–250 мл. Бюкс диаметром 50 мм. Пипетка вместимостью 3 и 5 мл. Бюретка вместимостью 100 мл. Воронка диаметром 30 - 40 мм. Пробирка вместимостью 10–12 мл, диаметром 20 мм. Стаканы вместимостью 50 и 100 мл. Пинцет. Эксикатор. Едкий натр. Дихромат калия. Растворы: серной кислоты (10–15%-ный), гидроксида натрия (5%-ный; 30%-ный).

### Опыт 1. Определение плотности раствора ареометром.

Между плотностью раствора  $\rho$  и концентрацией растворенного вещества существует непосредственная зависимость. Для наиболее часто применяемых кислот, растворимых оснований и солей эта зависимость установлена и приводится в справочниках в виде таблиц. Благодаря этому ориентировочное определение концентрации растворенного вещества в пределах точности  $\pm 0,5\%$  может быть проведено путем экспериментального измерения плотности раствора и последующего нахождения концентрации вещества по табличным данным. Плотность раствора определяют чаще всего с помощью ареометров (рис. 5.1).



Рисунок 5.1 – Ареометр для определения плотности раствора

Для этого исследуемый раствор наливают в стеклянный цилиндр. Осторожно погружая в него поочередно ареометры, подбирают такой из них, при котором уровень жидкости находится в пределах его шкалы. При этом ареометр не должен касаться стенок цилиндра. Показание шкалы ареометра на уровне поверхности жидкости отвечает плотности этой жидкости. С помощью ареометров плотность жидкости определяют с точностью до третьего десятичного знака.

Более точно концентрация растворенного вещества определяется методами аналитической химии.

### Опыт 2. Приготовление растворов различной концентрации

#### *а) Приготовление 0,1 М и 0,1 н. растворов серной кислоты*

**Выполнение работы.** Налить имеющуюся в лаборатории серную кислоту (10–15%-ной концентрации) в стеклянный цилиндр и определить плотность ее

ареометром. Какому содержанию  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (в %) соответствует найденная плотность?

Рассчитать, какой объем этой кислоты нужно взять для приготовления 100 мл раствора серной кислоты заданной концентрации (0,1 М или 0,1 н. по указанию преподавателя). Отмерить этот объем мензуркой вместимостью 10–15 мл.

В мерную колбу вместимостью 100 мл (рисунок 5.2, а) примерно на  $\frac{1}{4}$  ее объема налить из промывалки дистиллированную воду. Перемешивая жидкость круговым движением колбы, понемногу через воронку перелить в нее всю кислоту из мензурки.

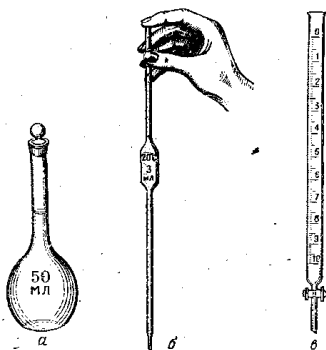


Рисунок 5.2 – Мерная посуда: а – мерная колба; б – пипетка; в – бюретка.

Ополоснуть воронку водой, вынуть ее и дождаться охлаждения колбы до комнатной температуры. Затем, добавляя, воду, довести уровень жидкости в колбе до метки по нижнему мениску. Последние порции воды добавлять по каплям пипеткой. Плотно закрыть колбу пробкой, перемешать несколько раз полученный раствор, перевертывая колбу дном вверх.

Приготовленный раствор сдать лаборанту на сохранение для опыта № 3.

#### **б) Приготовление раствора заданной концентрации смешением растворов более высокой и более низкой концентрации**

**Выполнение работы.** Приготовить 200 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия, имея в своем распоряжении 30%-ный и 5%-ный растворы NaOH.

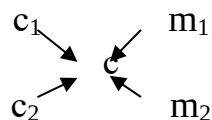
Выписать из справочника (справочник Лурье Ю. Ю.) плотности приготавливаемого и исходных растворов NaOH, зная их концентрации (в %). Рассчитать объемы исходных 30%-ного и 5%-ного раствора двумя способами.

**Первый способ расчета.** Вычислить массу 200 мл подлежащего приготовлению 10%-ного раствора и массу NaOH, содержащегося в нем. Обозначив через  $X$  мл объем 30%-ного и через  $Y$  мл – 5%-ного растворов, составить расчетные формулы для вычисления масс исходных растворов и масс NaOH, содержащегося в них.

Составить два уравнения с двумя неизвестными, приравняв в первом из них сумму масс исходных растворов массе изготавливаемого раствора, во втором – сумму масс NaOH в исходных растворах массе NaOH в изготавливаемом растворе. Решив систему составленных уравнений, найти значения  $X$  и  $Y$ ,

соответствующие объемам (в мл) 30%-ного и 5%-ного растворов, необходимые для приготовления 200 мл 10%-ного раствора.

**Второй способ расчета.** Этот способ известен под названием «правило креста» из-за внешнего вида схематического оформления расчета:



где  $s$  – концентрация изготавливаемого раствора, %;  $s_1$  и  $s_2$  – более высокая и более низкая концентрации исходных растворов (в случае чистой воды  $s_2 = 0$ ), соответственно, %;  $m_1$  и  $m_2$  – массы исходных растворов более высокой и более низкой концентрации, устанавливающие соотношения, в которых следует смешивать исходные растворы:  $m_1 = s - s_2$ ;  $m_2 = s_1 - s$ .

Составить схему расчета по «правилу креста» и вычислить массы исходных 30%-ного и 5%-ного растворов. Пользуясь плотностями, найти объемы растворов (в мл).

Результаты расчетов, выполненных двумя способами, не должны отличаться более чем на  $\pm 1$  мл.

Отмерить вычисленные объемы исходных растворов, слить в колбу на 200 мл, закрыть колбу пробкой и тщательно перемешать раствор, перевернув колбу несколько раз вверх дном. Отлить часть раствора в цилиндр, измерить ареометром плотность приготовленного раствора и по табл. справочника найти его концентрацию (в %). Записать в журнал все расчеты, измеренную плотность приготовленного раствора и процентную концентрацию NaOH в нем, найденную по таблице. Установить расхождение практически полученной концентрации с заданной.

### Опыт 3. Определение концентрации кислоты

**Выполнение работы.** В данной работе надлежит определить концентрацию серной кислоты в растворе, приготовленном в опыте *а* работы 2. Если опыт *а* не выполнялся, то получить у преподавателя раствор серной кислоты, концентрацию которой следует определить. Получить у лаборанта 0,1н. раствор щелочи, концентрация которого точно установлена, т.е. титрованный раствор, и индикатор метиловый оранжевый.

Налить в одну пробирку на  $1/3$  объема 2 н. раствора серной кислоты, в другую – такой же объем 2н. раствора щелочи. В обе пробирки внести по одной капле метилового оранжевого и отметить цвет раствора в кислой и щелочной среде.

Бюретку вместимостью 10 мл (см. рисунок 5.2, *в*) промыть небольшим объемом полученной кислоты, после чего вылить ее через нижний конец бюретки, снабженный зажимом или краном. Укрепить бюретку в штативе и через воронку налить в нее кислоту несколько выше нулевого деления. Кончик бюретки также должен быть заполнен раствором. Довести уровень жидкости в бюретке до нуля, выпуская раствор по каплям через нижний конец бюретки. Отсчет вести по нижнему уровню мениска.

В коническую колбочку вместимостью 30–50 мл сухой пипеткой (см. рисунок 5.2, б) внести 3 мл титрованного раствора едкого натра и прибавить из промывалки немного воды, доведя объем раствора до 8–10 мл. Внести в раствор одну каплю метилового оранжевого. Провести ориентировочный опыт. Для этого небольшими порциями (по 0,5 мл) приливать кислоту из бюретки в колбу со щелочью до изменения окраски метилового оранжевого. Раствор в колбочке во время опыта следует все время перемешивать легким круговым движением колбочки. Как только метиловый оранжевый изменит свою окраску, добавление кислоты прекратить и произвести отсчет объема израсходованной кислоты с точностью до десятых долей миллилитра.

Повторить титрование еще три раза, но более точно. Для этого последние порции кислоты (0,5–0,7 мл) следует прибавлять по каплям. Резкое изменение окраски метилового-оранжевого от одной капли кислоты является показателем конца реакции. Определить объем израсходованной кислоты с точностью до сотых долей миллилитра.

Перед каждым титрованием колбочку для щелочи необходимо вымыть и ополоснуть дистиллированной водой, а уровень кислоты в бюретке довести до нуля.

**Запись данных опыта и расчеты.** Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде. Данные опыта записать в лабораторный журнал по следующей форме:

| № п/п | Объем 0,1н раствора щёлочи, мл | Индикатор метиловый оранжевый, число капель | Объем израсходованного раствора кислоты, мл |
|-------|--------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 1     | 3                              | 1                                           | 3,26                                        |
| 2     | 3                              | 1                                           | 3,24                                        |
| 3     | 3                              | 1                                           | 3,25                                        |
|       |                                |                                             | Среднее 3,25                                |

Из данных трех последних титрований (которые не должны расходиться между собой более чем на 0,05 мл) взять среднее значение израсходованного объема кислоты. Так как число эквивалентов вступившей в реакцию кислоты должно быть равно числу эквивалентов взятой щелочи, рассчитать нормальность кислоты по уравнению:

$$V_k \cdot N_k = V_{щ} \cdot T_{щ}.$$

Вычислите также молярность и титр (т.е. число граммов в 1 мл раствора) кислоты.



## Лабораторная работа №6. «Сильные и слабые электролиты»

### Опыт 1. Сравнение электропроводности растворов некоторых электролитов

**Выполнение работы.** Угольные электроды, укрепленные на деревянной дощечке, опустить в стакан вместимостью 50 мл и включить их в цепь последовательно с электрической лампочкой (рисунок 6.1). Вставить вилку в штепсель.

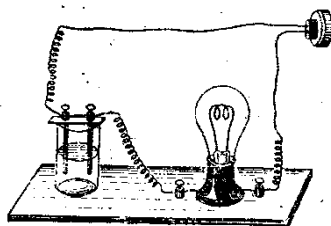


Рисунок 6.1 – Прибор для определения электропроводности раствора.

В стакан с электродами налить 20–30 мл дистиллированной воды. Загорается лампочка? Проводит ли вода электрический ток?

Внести в стакан с водой 4–5 микрошпателей измельченного сахара. Является ли проводником раствор сахара? Перенести электроды в стакан с дистиллированной водой и промыть их.

В сухой стакан насыпать поваренную соль так, чтобы она покрыла дно стакана. Опустить в соль электроды. Проводит ли ток сухая соль? Прилить из промывалки 20–30 мл дистиллированной воды. Что наблюдается? Промыть электроды в стакане с дистиллированной водой.

Объяснить, почему раствор соли является проводником тока, хотя чистая вода и сухая соль, взятые в отдельности, тока не проводят

В четыре стакана вместимостью 50 мл каждый налить по 20–30 мл 0,1н. растворов: в первый – хлороводородной кислоты, во второй – едкого натра, в третий – уксусной кислоты, в четвертый – раствора аммиака. Испытать электропроводность этих растворов, погружая в них электроды. После каждого испытания промывать электроды в стакане с дистиллированной водой. Во время опыта следить за накалом лампочки и по степени ее накала сделать качественный вывод о силе исследуемых кислот и оснований.

Последние два раствора (уксусной кислоты и аммиака) слить вместе и испытать электропроводность полученного раствора. Объяснить разницу в степени накала лампочки в этом случае и в случае прохождения тока через уксусную кислоту и раствор аммиака, взятые отдельно. Описать наблюдаемые явления и объяснить их.

### Опыт 2. Характер диссоциации гидроксидов

**Выполнение работы.** Пронумеровать 5 пробирок и внести по 4–5 капель 0,5 н. растворов: в первую пробирку  $\text{MgCl}_2$ , во вторую –  $\text{AlCl}_3$ , в третью –

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , в четвертую –  $\text{NiSO}_4$ , в пятую –  $\text{ZnSO}_4$ . Прибавить в пробирки 1, 2, 4, 5 по несколько капель (до начала выпадения осадков гидроксидов) 0,5н. раствора щелочи, в пробирку 3–2 н. раствора  $\text{HCl}$ . Определить химический характер выпавших гидроксидов. Для этого половину суспензии гидроксида магния отлить в чистую пробирку и прибавить к ней 4–5 капель 0,5н. раствора  $\text{HCl}$ , к оставшейся части в первой пробирке добавить дополнительно 6–8 капель 0,5 н. раствора щелочи. В обоих ли случаях растворился осадок? Кислотными, основными или амфотерными свойствами обладает  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ?

Аналогичным образом исследовать свойства гидроксидов алюминия, кремния, никеля (II) и цинка. В чем они растворяются? Каковы их химические свойства?

### **Опыт 3. Сравнение химической активности кислот**

#### **а) *Взаимодействие хлороводородной и уксусной кислот с мрамором***

**Выполнение работы.** В одну пробирку внести 3–4 капли 2н. раствора уксусной кислоты, в другую – столько же 2н. раствора хлороводородной кислоты. Выбрать два приблизительно одинаковых по величине кусочка мрамора и бросить по одному в каждую пробирку. Какой газ выделяется?

**Запись данных опыта.** В какой пробирке процесс идет более энергично? Написать молекулярные и ионные уравнения реакций. От концентрации каких ионов зависит скорость выделения газа? В растворе какой кислоты концентраций водородных ионов больше?

Сделать вывод об относительной силе исследованных кислот.

#### **б) *Взаимодействие хлороводородной и уксусной кислот с цинком***

**Выполнение работы.** В одну пробирку до 1/3 ее объема налить 2н. раствор хлороводородной кислоты, в другую – столько же 2н. раствора уксусной кислоты. Выбрать два одинаковых по величине кусочка цинка. В каждую пробирку бросить по одному кусочку.

**Запись данных опыта.** В каком случае водород выделяется более энергично? Написать ионные уравнения реакций. Объяснить наблюдаемое различие в скоростях реакций.

### **Опыт 4. Смещение равновесия диссоциации слабых электролитов**

#### **а) *Влияние соли слабой кислоты на диссоциацию этой кислоты***

**Выполнение работы:** В две пробирки внести по 5–7 капель 0,1н. раствора уксусной кислоты. В каждую пробирку прибавить одну каплю метилового оранжевого. Под влиянием каких ионов метиловый оранжевый принимает розовую окраску? Одну пробирку с уксусной кислотой оставить в качестве контрольной, а в другую внести 3–4 микрошпателя ацетата натрия и перемешать раствор стеклянной палочкой. Сравнить окраску полученного раствора с окраской раствора в контрольной пробирке. На изменение концентрации каких ионов указывает изменение окраски метилового оранжевого?

**Запись данных опыта.** Написать уравнение диссоциации уксусной кислоты и выражение константы ее диссоциации. Объяснить, как смещается равновесие диссоциации кислоты при добавлении к ней ацетата натрия. Как

меняются при этом степень диссоциации уксусной кислоты и концентрация ионов  $H^+$ ?

**б) Влияние соли слабого основания на диссоциацию этого основания**

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 5–7 капель 0,1н. раствора аммиака. В каждую пробирку прибавить одну каплю раствора фенолфталеина. Под влиянием каких ионов фенолфталеин принимает красную окраску? Одну пробирку с раствором аммиака оставить в качестве контрольной, а в другую добавить 3–4 микрошпателя хлорида аммония и перемешать раствор стеклянной палочкой. Сравнить окраску полученного раствора с окраской раствора в контрольной пробирке.

Запись данных опыта. Написать схему равновесия в растворе аммиака. Как смещается равновесие в этом растворе при добавлении к нему хлорида аммония? Почему при этом окраска фенолфталеина бледнеет?

## Лабораторная работа № 7. Гидролиз солей

**Приборы и реактивы.** Водяная баня. Ацетат натрия. Карбонат натрия. Карбонат аммония. Хлорид калия. Хлорид алюминия. Хлорид олова (II). Сульфит натрия. Ацетат аммония. Индикаторы: универсальная индикаторная бумага, лакмус (нейтральный), фенолфталеин. Растворы: ацетата натрия (0,5н.); карбоната натрия (0,5н.); хлорида алюминия (0,5н.); хлорида магния (0,5н.); хлорида сурьмы (III) (0,5н.); сульфида аммония (0,5н.); хлорида олова (II) (0,5н.); хлорида аммония (0,1н.); хлороводородной кислоты (2 н.).

**Опыт 1. Реакция среды в растворах различных солей**

**Выполнение работы.** В семь пробирок до 1/3 их объема налить нейтральный раствор лакмуса. Одну пробирку оставить в качестве контрольной, а в остальные добавить по одному микрошпателю кристаллов следующих солей: в первую – ацетата натрия; во вторую – хлорида алюминия; в третью – карбоната натрия; в четвёртую – карбоната аммония; в пятую – хлорида калия; в шестую – ацетата аммония. Растворы размешать (стеклянные палочки не переносить из одного раствора в другой). По изменению окраски лакмуса сделать вывод о реакции среды в растворе каждой соли.

**Запись данных опыта.** Полученные результаты свести в таблицу:

| № пробирки | Формула соли | Окраска лакмуса | Реакция среды | pH раствора (pH<7, pH = 7 или pH>7) |
|------------|--------------|-----------------|---------------|-------------------------------------|
|            |              |                 |               |                                     |

Какие из исследованных солей подвергаются гидролизу? Написать ионные и молекулярные уравнения реакций их гидролиза и указать вид гидролиза каждой соли (простой или ступенчатый). В случае ступенчатого гидролиза написать, уравнение реакции только для первой ступени, так как

практически в достаточно концентрированных растворах последующие ступени протекают очень слабо. Сделать общие выводы о реакции среды в растворах солей, образованных;

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

## **Опыт 2. Образование основных и кислых солей при гидролизе**

### ***а) Гидролиз ацетата алюминия***

**Выполнение работы.** В пробирку внести 7 – 8 капель раствора хлорида алюминия и такой же объем раствора ацетата натрия. Укрепить пробирку в штативе и опустить в водяную баню, нагретую до кипения. Отметить образование осадка основной соли алюминия  $Al(OH)_2CH_3COO$ .

**Запись данных опыта.** Написать молекулярное уравнение реакции образования ацетата алюминия и ионное уравнение его гидролиза. Продуктом какой ступени гидролиза является образовавшийся осадок основной соли? При гидролизе каких солей могут получаться основные соли?

### ***б) Гидролиз сульфита натрия***

**Выполнение работы.** Налить в пробирку до 1/3 ее объема воды, внести туда 1–2 микрошпателя кристаллов сульфита натрия и размешать стеклянной палочкой. Две капли полученного, раствора нанести на индикаторную бумагу и определить pH.

На присутствие каких ионов в растворе указывает найденное значение pH? В результате какого процесса эти ионы появились?

По отсутствию запаха сернистого газа убедиться в том, что сульфит натрия подвергается неполному гидролизу. Какая соль является продуктом гидролиза по первой ступени?

Написать молекулярное и ионное уравнения реакции гидролиза сульфита натрия. При гидролизе каких солей получают кислые соли?

## **Опыт 3. Случай полного (необратимого) гидролиза солей**

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 6 – 8 капель раствора хлорида алюминия. В одну пробирку добавить такой же объем раствора сульфида аммония, в другую – раствора карбоната натрия. Отметить выделение сероводорода в первой пробирке (по запаху) и пузырьков диоксида углерода во второй. В обоих случаях в осадок выпадает гидроксид алюминия.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций, которые привели к образованию гидроксида алюминия. Почему не получилось сульфида и карбоната алюминия?

## **Опыт 4. Факторы, влияющие на степень гидролиза солей**

***а) Влияние силы кислоты и основания, образующих соль, на степень ее гидролиза***

**Выполнение работы.** В две пробирки до 2/3 их объема налить дистиллированной воды. В одну пробирку внести один микрошпатель

кристаллов сульфита натрия, в другую – столько же кристаллов карбоната натрия. В каждую пробирку добавить по одной капле фенолфталеина.

Написать ионные уравнения гидролиза сульфита натрия и карбоната натрия (по первой ступени). В растворе какой соли окраска фенолфталеина более интенсивна? В каком растворе концентрация ионов  $\text{OH}^-$  более высокая? Степень гидролиза какой соли больше? Почему?

Степень гидролиза какой соли при одинаковых концентрациях и температуре должна быть больше:  $\text{AlCl}_3$  или  $\text{MgCl}_2$ ? В растворе какой соли концентрация ионов  $\text{H}^+$  выше? Проверить свой ответ опытом, определив ориентировочно при помощи индикаторной бумаги pH растворов этих солей.

Сделать общий вывод о влиянии силы кислоты и основания, образующих соль, на степень ее гидролиза.

#### ***б) Влияние температуры на степень гидролиза соли***

**Выполнение работы.** Налить в пробирку  $\frac{1}{2}$  её объема дистиллированной воды и внести в нее 2–3 микрошпателя ацетата натрия. Написать ионное уравнение гидролиза этой соли. Какое значение должен иметь pH раствора ацетата натрия: меньше 7 или больше?

Добавить в пробирку с раствором соли одну каплю фенолфталеина. Опустить пробирку в водяную баню, нагретую до кипения.

**Запись данных опыта.** Какой вывод об изменении концентрации ионов  $\text{OH}^-$  в растворе можно сделать на основании изменения окраски фенолфталеина при нагревании? В каком направлении смещается равновесие гидролиза? Охладить пробирку в холодной воде. Происходит ли снова смещение равновесия гидролиза?

Сделать вывод о влиянии температуры на степень гидролиза соли. Указать причины этого влияния.

#### ***в) Влияние разбавления раствора на степень гидролиза соли***

**Выполнение работы.** В пробирку внести 2–3 капли раствора хлорида сурьмы (III) и постепенно по каплям прибавлять воду до выпадения белого осадка хлорида оксосурьмы  $\text{SbOCl}$ . Этот осадок образуется на второй ступени гидролиза из  $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$  вследствие отщепления воды.

**Запись данных опыта.** Написать ионные уравнения первой и второй ступеней гидролиза хлорида сурьмы (III) и общее уравнение ее гидролиза до образования  $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$ . Написать формулу для вычисления константы гидролиза хлорида сурьмы (III) для первой ступени. Показать при помощи этой константы, как влияет разбавление на степень гидролиза этой соли. Добавлением какого реактива можно уменьшить степень гидролиза хлорида сурьмы? Проверить свое заключение опытом.

Сделать общий вывод о влиянии разведения на степень гидролиза солей. Степень гидролиза, каких солей не меняется при разбавлении раствора?

## Лабораторная работа №8. «Окислительно-восстановительные реакции»

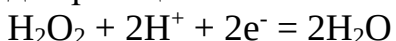
### Окислительные и восстановительные свойства пероксидов

#### а) Диспропорционирование пероксида водорода

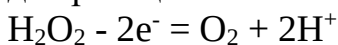
**Выполнение работы.** В пробирку с несколькими каплями пероксида водорода прибавить 2н. раствор серной кислоты. Какой газ выделяется?

Составить схему реакции диспропорционирования пероксида водорода с образованием кислорода и воды. Подобрать коэффициенты методом полуреакций:

для реакции восстановления пероксида водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$  – окислитель):



для реакции окисления пероксида водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$  – восстановитель):



#### б) Взаимодействие пероксида водорода с иодидом калия

**Выполнение работы.** К раствору иодида калия, подкисленному серной кислотой, прибавить 1-2 капли раствора пероксида водорода. Для какого вещества характерна появившаяся окраска раствора?

Написать уравнение реакции. Окислителем или восстановителем являлся в ней пероксид водорода?

#### в) Взаимодействие пероксида водорода с оксидом, ртути (II)

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку 4 капли раствора нитрата ртути  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и добавить столько же 2 н. раствора щелочи до выпадения осадка оксида ртути (II). Отметить цвет осадка. Добавить 4-5 капель раствора пероксида водорода и наблюдать изменение цвета осадка вследствие образования взвешенных частиц металлической ртути. Какой газ выделяется?

Написать уравнение реакции. Окислителем или восстановителем является пероксид водорода в данной реакции?

### Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных процессов

#### а) Влияние pH среды на характер восстановления перманганата калия

**Выполнение работы.** В три пробирки внести по 3-4 капли раствора перманганата калия. В одну пробирку добавить 2-3 капли 2 н. раствора серной кислоты, во вторую – столько же воды, в третью – такое же количество раствора щелочи. Во все три пробирки внести по два микрошпателя кристаллического нитрита калия и перемешать растворы до полного растворения кристаллов. Через 3-4 мин отметить изменение окраски раствора во всех трех случаях.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций восстановления перманганата калия нитритом калия в кислой, нейтральной и щелочной средах. Учесть, что соединения марганца в различных степенях его окисления имеют характерные окраски: ион  $\text{MnO}_4^-$  имеет фиолетовую окраску, ион  $\text{MnO}_4^{2+}$  – зеленую, ион  $\text{Mn}^{2+}$  – слабо-розовую, а при малой концентрации практически бесцветен. Диоксид марганца и его гидроксид являются труднорастворимыми веществами бурого цвета. В кислой среде могут выделяться газообразные

оксиды азота, которые являются продуктами побочно протекающей реакции взаимодействия нитрита калия с серной кислотой.

До какой степени окисления восстанавливается перманганат калия в растворах, имеющих  $\text{pH} > 7$ ,  $\text{pH} = 7$ ,  $\text{pH} < 7$ ? Сколько окислительных эквивалентов содержится в 1 моль  $\text{KMnO}_4$  в каждом из этих случаев?

**б) Влияние pH среды на смещение равновесия в реакциях диспропорционирования**

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку небольшой кристаллик иода и 8–10 капель 2 н. раствора щелочи. Перемешать содержимое пробирки до полного растворения иода. К образовавшемуся бесцветному раствору прибавить 10–14 капель 2н, раствора серной кислоты до появления бурой окраски раствора. Пользуясь раствором крахмала, доказать, что бурая окраска вызвана обратным процессом образования свободного иода.

**Запись данных опыта.** При растворении иода в растворе щелочи получаются соли – иодистоводородной и иодноватистой  $\text{HIO}$  кислот. Написать сокращенное ионное уравнение протекающей окислительно-восстановительной реакции и объяснить появление свободного иода при подкислении раствора.

## **Лабораторная работа №9. «Направление протекания окислительно-восстановительных реакций».**

**Опыт 1. Реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления)**

**а) Реакция диспропорционирования сульфита натрия**

**Выполнение работы.** В две пробирки поместить по 2–3 кристаллика сульфита натрия. Одну пробирку оставить в качестве контрольной. Вторую закрепить в штативе и нагревать в течение 5–6 мин. Дать пробирке остыть. В обе пробирки внести по 5–6 капель дистиллированной воды, размешать стеклянными палочками до растворения солей, находящихся в пробирках. Добавить в каждую пробирку по 2–3 капли раствора сульфата меди (II). Отметить окраску осадков в обеих пробирках.

**Запись данных опыта.** Как объяснить различные окраски? Черный осадок, полученный во второй пробирке, представляет собой сульфид меди. Какой продукт прокаливания сульфита натрия дал с сульфатом меди этот осадок?

Написать уравнение реакции разложения сульфита натрия, учитывая, что вторым продуктом прокаливания является сульфат натрия. Как изменялась степень окисления серы в данной реакции? Для каких степеней окисления серы возможны реакции диспропорционирования?

**б) Реакция диспропорционирования брома**

**Выполнение работы.** Внести в пробирку 5–7 капель бромной воды и добавить к ней по каплям 2 н. раствор щелочи до обесцвечивания раствора.

Написать уравнение реакций взаимодействия брома со щелочью, учитывая, что при этом получаются соли бромоводородной и бромноватистой

НВГО кислот. Указать, как изменяется степен окисления брома. Какие реакции называются реакциями диспропорционирования?

## **Опыт 2. Внутримолекулярные окислительно - восстановительные реакции**

### ***а) Разложение нитрата меди***

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку несколько кристалликов нитрата меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Закрепить пробирку в штативе и осторожно нагреть маленьким пламенем горелки. Наблюдать изменение цвета взятой соли и выделение газов.

**Запись данных опыта.** Написать уравнение реакции разложения нитрата меди, учитывая, что продуктами реакции являются оксид меди, диоксид азота и кислород. Указать окислитель и восстановитель в молекуле нитрата меди. Составить схему перехода электронов.

### ***б) Разложение дихромата аммония***

**Выполнение работы.** В фарфоровую чашечку поместить горкой несколько микрошпателей кристаллического дихромата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . В вершину горки вставить маленький кусочек ленты магния и зажечь ее. Через несколько секунд наблюдать бурное разложение соли.

Написать уравнение реакции, учитывая, что зеленые окатыши представляют собой оксид хрома (III). Кроме него образуются азот и пары воды. Атомы какого элемента являлись окислителями? Восстановителями? Как изменялась их степень окисления?

## **Лабораторная работа № 10. Электрохимические процессы**

### **Опыт 1. Составление гальванических элементов**

#### ***а) Составление медно-цинкового элемента***

**Выполнение работы.** Один из микро стаканчиков 1 (рисунок 6.1) заполнить доверху 1М раствором сульфата цинка (точнее раствором, в котором активность ионов металла равна единице), другой — 1М раствором сульфата меди. Оба стаканчика поставить в углубления подставки 2. Соединить стаканчики электролитным мостиком 3, заполненным насыщенным раствором хлорида калия в смеси с агар-агаром. Опустить в раствор сульфата цинка узкую цинковую пластинку, а в раствор сульфата меди — медную. Соединить электрическим проводом опущенные пластинки с гальванометром 4. Наблюдать отклонение стрелки гальванометра, указывающее на возникновение электрического тока вследствие разных значений электродных потенциалов цинка  $\varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}$  меди  $\varphi_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}}$ .



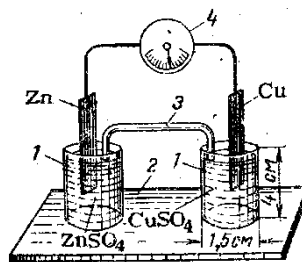


Рисунок 10.1 – Гальванический элемент: 1 – микростаканчики; 2 – подставка; 3 – электрический мостик; 4 – гальванометр.

**Запись данных опыта.** Изобразить двойной электрический слой на границе раздела металл – раствор его соли на цинковом и медном электродах. Чем они отличаются качественно?

Написать уравнения химических реакций, протекающих на электродах гальванического элемента, и суммарное уравнение химической реакции, в результате которой возникает электрический ток в данном элементе. В каком направлении перемещаются электроны во внешней цепи? Выписать из табл. справочника числовые значения стандартных электродных потенциалов меди и цинка и вычислить э.д.с. медно-цинкового элемента. Какие ионы и в каком направлении перемещаются в растворе?

#### **б) Составление концентрационного гальванического элемента**

**Выполнение работы.** Наполнить стаканчики 1 (см. рисунок 10.1) растворами сульфата цинка разной концентрации: первый стаканчик – 1 М  $\text{ZnSO}_4$ , второй – 0,01 М  $\text{ZnSO}_4$ . Соединить стаканчики электролитным мостиком 3. Опустить в каждый стаканчик цинковые полоски и соединить их проводом с гальванометром. Отклоняется ли стрелка гальванометра?

**Запись данных опыта.** Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов и уравнением Нернста, вычислить  $\phi$  каждого электрода. Написать уравнения химических процессов, протекающих на электродах. В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи? Вычислить э.д.с. концентрационного гальванического элемента.

#### **Опыт 2. Определение электродных потенциалов металлов**

Измерить непосредственно потенциал отдельного электрода нельзя. Приводимые в справочниках значения электродных потенциалов являются относительными. Они измерены относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого условно принят равным нулю ( $\phi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$ ). В практической работе удобнее пользоваться другими стандартными электродами сравнения, имеющими постоянное значение электродного потенциала по отношению к стандартному водородному электроду. Чаще других применяются хлорсеребряный и каломельный электроды, электродные потенциалы которых в водородной шкале равны:  $\phi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 = +0,222 \text{ В}$ ,  $\phi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^0 = +0,268 \text{ В}$  при заполнении электрода 1 н. раствором  $\text{KCl}$ .

Для измерения э.д.с. гальванического элемента, составленного из электрода сравнения и исследуемого электрода, удобно пользоваться

потенциометрами любого типа, имеющими две шкалы измерений: одну — в единицах рН, вторую — в милливольтках.

**Выполнение работы.** Определить стандартные электродные потенциалы меди  $\varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$  и цинка  $\varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$  используя хлорсеребряный электрод.

Для определения электродного потенциала меди собрать гальванический элемент, аналогично изображенному на рисунке, снабдив каждый стаканчик крышкой с двумя отверстиями.

### Опыт 3. Электролиз водных растворов

**Приборы и реактивы.** Прибор для электролиза. Графитовые стержни. Батарея карманного электрического фонаря. Медная проволока. Электрический привод. Фенолфталеин. Растворы: хлорида олова (II) (0,5 н.); иодида калия (0,1 н.); сульфата натрия (0,5 н.); сульфата титана (IV) (0,5 н.); нейтрального лакмуса, крахмала; сульфата никеля (II) (0,5 н.); тиосульфата натрия (0,5 н.); сульфата меди (II) (0,5 н.).

### Опыт 4. Электролиз водных растворов с инертными электродами

Описанные ниже опыты проводят в приборе, представленном на рисунке 10.2.

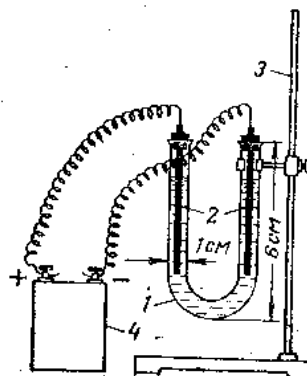


Рисунок 10. 2 – Прибор для электролиза: 1 – U-образная трубка; 2 – электроды; 3 – штатив; 4 – батарейка.

Электролизером является U-образная трубка 1; ее закрепляют в штативе 3. Электроды 2 представляют собой графит, вынутый из карандаша (графитовые электроды), или проволочки из соответствующих металлов, (металлические электроды), вставленные в каучуковые пробочки. Пробки в электролизер вставляются неплотно. Источником тока служит батарейка 4 карманного электрического фонаря. Во всех опытах электролизер заполняют электролитом на  $\frac{1}{2}$  его объема. Электроды перед каждым опытом тщательно промывают дистиллированной водой.

#### а) Электролиз, раствора хлорида олова (II)

**Выполнение работы.** Заполнить электролизер раствором хлорида олова (II). В оба колена электролизера опустить графитовые электроды и соединить, их медными проволоками с электрической батарейкой. Наблюдать на катоде появление блестящих кристалликов металлического олова. Окисление или восстановление олова происходит на катоде? Написать уравнение катодного

процесса. Доказать образование свободного хлора на аноде, для чего через 4-5 мин пропускания электрического тока вынуть анод из электролизера, прибавить в анодное пространство по 3-4 капли растворов иодида калия и крахмала и наблюдать, появление синего окрашивания. Написать уравнение анодного процесса.

#### ***б) Электролиз раствора иодида калия***

**Выполнение работы.** В коническую пробирку налить на  $\frac{3}{4}$  ее объема раствор иодида калия и добавить по 5-6 капель фенолфталеина и крахмала. Раствор перемешать и вылить в электролизер. Опустить в него графитовые электроды и присоединить их к батарее.

Отметить изменение цвета раствора около катода и анода. Написать уравнения катодного и анодного процессов. Почему окрасились растворы в катодном и анодном пространствах? Окисление или восстановление иода произошло на аноде?

Примечание. По окончании опыта анод промыть сначала тиосульфатом натрия для более полного удаления с него иода, затем дистиллированной водой.

#### ***в) Электролиз раствора сульфата натрия***

**Выполнение работы.** В конической пробирке смешать приблизительно  $\frac{1}{2}$  объема пробирки раствора сульфата натрия с  $\frac{1}{4}$  объема пробирки нейтрального раствора лакмуса и вылить полученный раствор в электролизер. Пропустить через раствор электрический ток и отметить изменение окраски в обоих коленах электролизера.

Написать уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе сульфата натрия. Какие вещества выделяются на катоде и на аноде? Объяснить изменение окраски лакмуса в катодном и анодном пространствах.

#### ***г) Электролиз раствора сульфата титана (IV)***

**Выполнение работы.** Заполнить электролизер раствором сульфата титана (IV) и подключить его к электрической батарее, применяя графитовые электроды. Наблюдать в одном колене электролизера появление фиолетовой окраски раствора, обусловленной образованием ионов Титана  $Ti^{3+}$ .

На каком электроде произошло образование  $Ti^{3+}$ ? Написать уравнение реакции электровосстановления титана.

#### **Опыт 5. Электролиз водных растворов с растворимыми анодами**

**Выполнение работы.** Налить в электролизер 0,5 н. раствор сульфата меди, опустить в него графитовые электроды и пропустить через раствор электрический ток. Через несколько минут прекратить электролиз и отметить на катоде красный налет меди. Написать уравнения катодного и анодного процессов. Какой газ в небольших количествах выделяется на аноде?

Не отключая электролизер от батареи, поменять местами электроды в коленах электролизера, вследствие чего электрод, покрывшийся вначале медью, окажется анодом. Снова пропустить электрический ток. Что происходит с медью, на аноде? Какое вещество выделяется на катоде? Написать уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе сульфата меди с медным анодом.

Провести аналогичный опыт с 0,5 н. раствором сульфата никеля (II). Что выделяется на катоде? Написать уравнение катодного восстановления никеля. Какое вещество окисляется на аноде при электролизе сульфата никеля с угольным анодом? С никелевым анодом? Написать уравнения соответствующих анодных процессов.

## **Лабораторная работа №11. Основные положения координационной теории**

### **Опыт 1. Получение и свойства некоторых аммиакатов**

Выполнение работы. Налить в коническую пробирку 10–12 капель раствора медного купороса, после чего добавлять по каплям концентрированный раствор аммиака, встряхивая каждый раз пробирку для лучшего перемешивания её содержимого. В ходе опыта обратить внимание на первоначальное образование осадка основной соли – сульфата гидроксомеди (2), отметив его цвет, а также на последующее растворение полученного осадка в избытке аммиака и окрашенного (в какой цвет?) раствора. Какой состав образующегося при этом иона?

Разбавить раствор приблизительно равным объёмом спирта и отцентрифуговать образовавшиеся при этом кристаллы  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – комплексного соединения, растворимость которого в спиртоводной смеси значительно меньше, чем в воде. Слить раствор с осадка и испытать отношение осадка к раствору любой кислоты - серной, азотной, соляной и др. Как и почему изменяется при этом окраска раствора?

Написать уравнения всех реакций, проведённых в этом опыте.

### **Опыт 2. Исследование тетрааминкупро(2) сульфата**

Выполнение работы. Часть вещества растворить в пробирке в небольшом количестве воды, добавить к раствору несколько капель концентрированного раствора аммиака. Сравнить полученный раствор с раствором исходного вещества - медного купороса, есть ли между ними разница?

В четыре пронумерованные пробирки внести пипеткой по 10 капель исследуемого раствора комплексной соли.

а)Проба на ион  $\text{Cu}^{2+}$  действием щёлочи. В пробирку №1 добавить несколько капель 0,1н раствора щёлочи. Наблюдается ли выпадение осадка?

б)Проба на ион  $\text{Cu}^{2+}$  действием сульфида натрия. В пробирку №2 добавить несколько капель раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ . Наблюдается ли выпадение осадка?

в)Проба на ион  $\text{SO}_4^{2-}$ . В пробирку №3 добавить несколько капель раствора  $\text{BaCl}_2$  и дать отстояться.

г)В пробирку № 4 по каплям добавить раствор 2н серной кислоты, наблюдать изменение окраски. После этого, добавляя по каплям раствор 30 % щелочи, попытаться осадить ион меди в виде гидроксида.

## 2.2 Задания к лабораторным работам

### Задания к лабораторной работе № 1

1. Что называется атомной массой элемента, его химическим эквивалентом, валентностью, какая между ними имеется взаимосвязь, какие из этих величин могут иметь переменное значение? При нагревании в кислороде 0,477 г. металла было получено 0,597 г. его оксида. Определить атомную массу металла, если его валентность равна 2, и составить формулу оксида.

2. Что называется атомной массой элемента, его химическим эквивалентом, валентностью, какая между ними имеется взаимосвязь? Какие из этих величин могут иметь переменное значение? При нагревании 4,80 г оксида некоторого металла в токе водорода получено 1,62 г воды. Установите металл, если его степень окисления в оксиде равна +3.

3. Что называется атомной массой элемента, его химическим эквивалентом, валентностью, какая между ними имеется взаимосвязь? Какие из этих величин могут иметь переменное значение? По уравнению реакции рассчитать, какой объём аммиака при давлении 2 атмосфер и температуре 27 °С нужно растворить в серной кислоте для получения одной тонны сульфата аммония.

4. Что называется атомной массой элемента, его химическим эквивалентом, валентностью, какая между ними имеется взаимосвязь? Какие из этих величин могут иметь переменное значение? 0,15 г металла вытесняют из раствора никелевой соли 0,367 г никеля, а из раствора серной кислоты 140 мл водорода, измеренного при нормальных условиях. Определить эквивалент никеля и эквивалент взятого металла.

5. Что называется атомной массой элемента, его химическим эквивалентом, валентностью? Какая между ними имеется взаимосвязь? Какие из этих величин могут иметь переменное значение?

Определить эквивалент металла, если при соединении  $7,2 \cdot 10^{-3}$  кг металла с хлором было получено  $28,2 \cdot 10^{-3}$  кг соли. Эквивалент хлора равен 35,45.

6. Вычислить эквивалент цинка, если  $1,168 \cdot 10^{-3}$  кг его вытеснили из кислоты  $438 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup> водорода, измеренного при 17 °С и давлении 98642 Па.

7. Из образца технического хлората калия массой 5,0 г был получен кислород, объём которого при температуре 20 °С и давлении 111,9 кПа равен 0,7 л. Вычислить значение массовой доли примеси в исходном образце хлората калия.

8. При некоторой температуре плотность паров серы по азоту равна 9,14. Из скольких атомов состоит молекула серы при указанной температуре?

9. В баллоне вместимостью 12,0 л находится кислород под давлением  $1,52 \cdot 10^7$  Па и при температуре 19 °С. Какой объём займет кислород при н. у.? Чему равна масса газа в баллоне?

10. Стальной баллон наполнен азотом под давлением  $1,2 \cdot 10^7$  Па при температуре  $17^\circ\text{C}$ . Предельно допустимое давление, которое выдерживает баллон, равно  $2,0 \cdot 10^7$  Па. Какова максимальная температура, до которой можно нагреть баллон?

11. В сосуд объемом 3,0 л, из которого был предварительно выкачан воздух, при температуре  $27^\circ\text{C}$  ввели водород объемом 0,25 л и азот объемом 1,2 л, находившиеся при н. у. Вычислить давление внутри сосуда.

12. Газообразный углеводород массой 26,2 г смешан с гелием, объемная доля которого в полученной смеси равна 10 %. При температуре  $27^\circ\text{C}$  и давлении  $1,21 \cdot 10^5$  Па данная смесь занимает объем, равный 20 л. Определить формулу углеводорода, содержащегося в смеси.

13. В воздухе парциальные давления газов равны: азота – 79034 Па; кислорода – 21279 Па; аргона – 983 Па; углекислого газа – 30 Па. Вычислить значения объемных долей этих газов в воздухе.

14. Относительная плотность газообразного вещества по кислороду равна 0,875. Вычислить массу данного вещества, если:  
а) его объем при температуре  $22^\circ\text{C}$  и давлении 105,5 кПа составляет 18,2 л; б) его химическое количество равно 0,6 моль; в) число его молекул равно  $1,55 \cdot 10^{22}$ .

15. Вычислить значение объема (н. у.) эквимольной смеси водорода с кислородом, в которой масса водорода равна 10 г.

16. Вычислить значение массы атома элемента X, если газообразное простое вещество  $X_2$  массой 14,2 г при температуре  $35^\circ\text{C}$  и давлении 102,38 кПа занимает объем, равный 5,0 л.

17. Объемная доля сероводорода в смеси с неизвестным галогеноводородом равна 0,2, а массовая доля водорода (элемента) в смеси равна 1,676 %. Вычислить значение плотности данной смеси при н. у.

18. Смесь метана, угарного газа и этана общим объемом 100 мл (н. у.) сожгли в избытке кислорода, в результате чего образовались углекислый газ объемом 160 мл (н. у.) и вода массой 0,161 г. Вычислить значение относительной плотности исходной смеси по воздуху.

19. Смесь пропана, метана и оксида углерода (II) общим объемом 0,5 л (н. у.) сожгли в избытке кислорода, в результате чего образовался углекислый газ объемом 0,65 л (н. у.). Вычислить значение объемной доли пропана в исходной смеси.

20. Смесь метана, этилена и ацетиленов сожгли в избытке кислорода, в результате чего образовались углекислый газ объемом 8,96 л (н. у.) и вода массой 9,0 г. Вычислить значение массы исходной смеси.

## Задания к лабораторной работе № 2

### Оксиды

1. Укажите группу веществ, состоящую только из оксидов. Назовите оксиды:

а) FeO; FeS; NO<sub>2</sub>;

б) N<sub>2</sub>O; Na<sub>2</sub>O; NaCl;

в)  $K_2O$ ;  $CrO_3$ ;  $Cr_2O_3$ ;

г)  $FeO$ ;  $Fe_2O_3$ ;  $FeS$ .

2. Назовите оксиды, формулы которых  $Na_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $MgO$ ,  $P_2O_3$ ,  $N_2O_5$ ,  $Mn_2O_7$ ,  $P_2O_5$ ,  $CrO$ ,  $CrO_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$

3. Дайте название, определите валентность элемента и расставьте индексы.  $BrO$ ,  $SO(II)$ ,  $FeO(III)$ ,  $CO(IV)$ ,  $NO(III)$ .

4. Какие из приведенных оксидов относятся к амфотерным?

а)  $Al_2O_3$

в)  $Cr_2O_3$

б)  $MgO$

г)  $K_2O$

5. С каким из указанных веществ оксид магния вступает в реакцию?

а)  $HNO_3$       в)  $CaO$

б)  $Na_2SO_4$       г)  $H_2O$

6. Заполните таблицу:

| Название оксида | Формула | Классификация   |
|-----------------|---------|-----------------|
| Оксид магния    |         |                 |
|                 | $CO_2$  | Кислотный оксид |
| Оксид серы (IV) |         |                 |
|                 | $Na_2O$ |                 |
| Оксид цинка     |         |                 |
|                 | $FeO$   |                 |

7. Составьте уравнения химических реакций по предложенным схемам:

$P_2O_5 + CaO \rightarrow \dots$ ;

$SO_3 + Li_2O \rightarrow \dots$ ;

$Mn_2O_7 + CaO \rightarrow \dots$ ;

$NO_2 + BaO \rightarrow \dots$ ;

$CrO_3 + SrO \rightarrow \dots$ ;

$N_2O_5 + BaO \rightarrow \dots$ ;

$SO_3 + CaO \rightarrow \dots$ ;

$Cl_2O_7 + MgO \rightarrow \dots$

8. Установите соответствие между исходными веществами и продуктами реакций

| Исходные вещества    | Продукты реакций     |
|----------------------|----------------------|
| 1) $SO_2 + NaOH$     | А) $Na_2SO_3$        |
| 2) $SO_2 + H_2O$     | Б) $Na_2SO_3 + H_2O$ |
| 3) $SO_2 + Na_2O$    | В) $Na_2SO_4 + H_2O$ |
| 4) $SO_2 + Ca(OH)_2$ | Г) $NaHSO_4$         |
|                      | Д) $H_2SO_3$         |
|                      | Е) $CaSO_3 + H_2O$   |

9. Определите объем ( $дм^3$ ) газа (н.у.), выделившегося при разложении карбоната кальция массой 25 г.

10. Рассчитайте формулу оксида, зная, что массовая доля элемента Сг в нём равна 68,4 %.

11. Найдите объем (н.у.) углекислого газа, выделившегося при разложении 120 г известняка, содержащего 80% карбоната кальция

12. Оксид серы(VI) массой 16 г полностью прореагировал с водой. Полученный раствор кислоты нейтрализовали раствором гидроксида калия. Какое количество вещества и какая масса соли образовалась при этом?

13. Оксид фосфора(V) используется в лабораторной практике как осушитель для поглощения паров воды. Рассчитайте массу воды, которую может поглотить оксид фосфора(V) массой 150 г.

14. В состав неизвестного химического вещества входят элементы фосфор и кислород. Массовые доли этих элементов составляют соответственно 43,66% и 56,34%. Определите формулу этого вещества.

### Кислоты

1. Кислоты – это...

а). Сложные вещества, образованные атомами металлов и кислотными остатками.

б). Сложные вещества, которые состоят из атомов водорода, способных замещаться на атомы металлов и кислотных остатков.

в). Сложные вещества, в состав которых входят атомы металлов, соединённые с одной или несколькими гидроксогруппами.

2. Укажите ряд, в котором приведены только сильные кислоты:

1) HBr, HNO<sub>3</sub>, HF ;

2) HCl, HI, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

3) HClO<sub>4</sub>, HBr, CH<sub>3</sub>COOH;

4) H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

3. Взаимодействие кислоты с основанием называется реакцией .....

а) соединения; б) нейтрализации; в) разложения.

4. Осуществите превращения:

1.  $\text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3$

2.  $\text{Na} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl}$

3. Азотная кислота  $\rightarrow$  нитрат меди (II)  $\rightarrow$  оксид азота (IV)  $\rightarrow$  нитрат калия  $\rightarrow$  нитрат калия  $\rightarrow$  азотная кислота  $\rightarrow$  азот.

5. Напишите уравнения возможных реакций и закончите уравнения реакций:

гидроксид железа (III) + серная кислота  $\rightarrow$ ;

нитрат серебра + соляная кислота  $\rightarrow$ ;

оксид углерода (IV) + сероводородная кислота  $\rightarrow$ ;

медь + сернистая кислота  $\rightarrow$ ;

оксид лития + азотная кислота  $\rightarrow$ ;

магний + соляная кислота  $\rightarrow$ .

$\text{Ca(OH)}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow$

$\text{Zn} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$

$\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

$\text{HCl} + \text{Ba(OH)}_2 \rightarrow$

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca} \rightarrow$

$\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow$

$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CaO} \rightarrow$

$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

$\text{Fe} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$

$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$



6. В результате взаимодействия 600 г воды с 224 л (н.у.) серным ангидридом  $\text{SO}_3$  образовался раствор ( $\rho=1,25$  г/мл) серной кислоты. В скольких мл этого раствора необходимо поглотить 67,2 л (н.у.)  $\text{SO}_3$  для получения 85,5% раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?

7. Какой объем (н. у.) водорода выделится при взаимодействии цинка с раствором серной кислоты, содержащим  $\text{H}_2\text{SO}_4$  химическим количеством 0,2 моль?

8. В смеси содержатся оксид меди(II) массой 32 г. и гидроксид меди(II) массой 19,6 г. Рассчитайте общую массу серной кислоты, которая прореагирует с указанной смесью соединений меди.

9. В реакции между оксидом железа(III) и азотной кислотой получен нитрат железа(III) массой 60,5 г. Рассчитайте массу и химическое количество вещества оксида, вступившего в реакцию.

10. Рассчитайте объём водорода (н. у.), который образуется при растворении 7,2 г. магния в соляной кислоте. Рассчитайте массу образовавшейся соли.

### Основания

1. Продолжите предложение, основания – это...

а) Сложные вещества, которые состоят из атомов водорода, способных замещаться на атомы металлов и кислотных остатков.

б) Сложные вещества, в состав которых входят атомы металлов, соединённые с одной или несколькими гидроксогруппами.

в) Сложные вещества, образованные атомами металлов и кислотными остатками.

2. Выпишите формулы оснований из перечня веществ, дайте им названия и определите степень окисления:

$\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

3. Составьте формулы оснований:

а) гидроксид хрома (III);

б) гидроксид кальция;

в) гидроксид цинка;

г) гидроксид натрия.

4. Выберите ряд растворимых оснований и назовите их:

а)  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$

б)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$

в)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ .

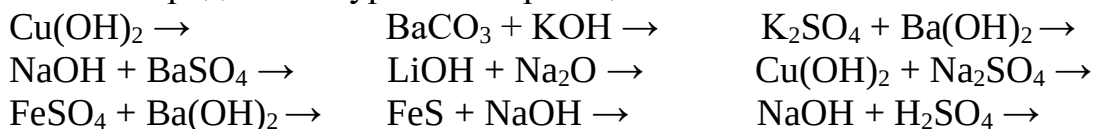
5. Выберите ряд только нерастворимых оснований:

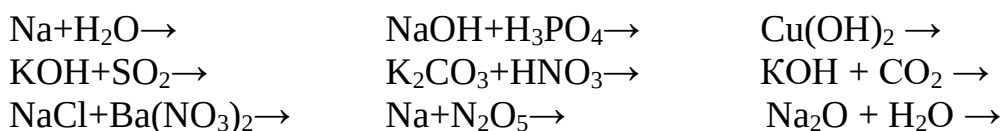
а)  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$

б)  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$

в)  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$

6. Продолжите уравнение реакции:





7. Составьте уравнения реакций согласно схеме:

- $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuOH}$ ;
- $\text{Na} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow (+ \text{H}_2\text{SO}_4) \dots$
- Кальций  $\rightarrow$  гидроксид кальция  $\rightarrow$  вода  $\rightarrow$  гидроксид калия.
- Калий  $\rightarrow$  гидроксид калия  $\rightarrow$  гидроксид меди(II)  $\rightarrow$  оксид меди(II).

8. К раствору гидроксида натрия массой 150 г с массовой долей 20% добавили 50 г воды. Рассчитайте массовую долю полученного раствора.

9. Определите массу хлорида натрия, образующего в результате реакции взаимодействия хлорида железа (III) с гидроксидом натрия, если известно, что химическое количество хлорида железа (III) 0,6 моль.

10. Углекислый газ прореагировал со щёлочью, в результате чего образовался карбонат натрия массой 21,2 г. Найдите объём углекислого газа и массу прореагировавшей с ним щёлочи.

### Соли

1. Соли состоят из:

- |                                        |                                         |
|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| а) ионов водорода и кислотного остатка | в) ионов металла и гидроксильной группы |
| б) ионов металла и кислотного остатка  | г) ионов металла и ионов водорода       |

2. Напишите химические формулы следующих солей: карбоната магния, гидрокарбоната железа (II), сульфата железа (III), гидроортофосфата кальция, основного хлорида магния, дигидроортофосфата кальция.

3. Соли угольной кислоты называются

- хлориды,
- ортофосфаты,
- карбонаты,
- сульфаты.

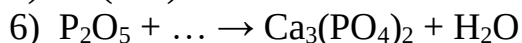
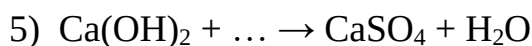
4. Соли серной кислоты называются

- нитраты,
- карбонаты,
- сульфаты,
- хлориды.

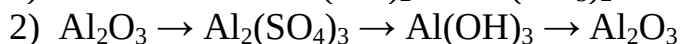
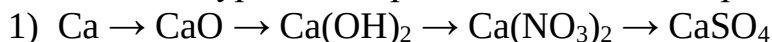
5. Напишите названия солей, формулы которых даны:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{HS})_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

6. Составьте уравнения химических реакций, схемы которых даны ниже:

- $\text{Ca} + \dots \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$
- $\text{SO}_3 + \dots \rightarrow \text{CaSO}_4$
- $\text{N}_2\text{O}_5 + \dots \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
- $\text{CaO} + \dots \rightarrow \text{CaSO}_3$



7. Составьте уравнения реакций, схемы которых даны ниже:



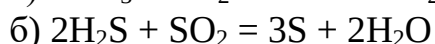
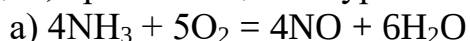
5. В реакции между оксидом железа(III) и азотной кислотой получен нитрат железа (III) массой 60,5 г. Рассчитайте массу и химическое количество оксида, вступившего в реакцию.

6. Вычислите массу меди, которую можно получить при взаимодействии 5,4 г алюминия с раствором хлорида меди (II).

### Задания к лабораторной работе № 3

Какие факторы влияют на скорость химических реакций?

1. Как зависит скорость химической реакции от концентрации реагирующих веществ? Напишите математические выражения для скоростей реакций, протекающих по уравнениям:



2. Как изменится скорость реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ , если концентрации исходных веществ увеличить в 4 раза?

3. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 40 до 70°C, если температурный коэффициент реакции равен трем?

4. Как изменится скорость реакции, протекающей по уравнению  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ : а) если увеличить концентрацию кислорода в 2 раза? б) если, оставив концентрацию кислорода начальной, увеличить втрое концентрацию  $\text{SO}_2$ ?

5. Каков физический смысл константы скорости химической реакции?

6. Почему вещества горят в кислороде значительно интенсивнее, чем на воздухе?

7. Во сколько раз необходимо увеличить для реакции  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  концентрацию сероводорода или оксида серы (IV), чтобы в обоих случаях скорость реакции возросла в 9 раз?

8. Как изменится скорость реакции  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$  при увеличении концентрации водорода и хлора в 4 раза?

9. Как влияет площадь поверхности твердых веществ на скорость их взаимодействия? Приведите примеры использования этой зависимости в химической промышленности.

10. Реакция между веществами А и В протекает по уравнению  $\text{A} + 2\text{B} = \text{C}$ . Начальная концентрация вещества А равна 0,3 моль/л, а вещества В - 0,5

моль/л. Константа скорости данной реакции 0,4. Вычислите начальную скорость реакции и скорость реакции по истечении некоторого времени, когда концентрация вещества А уменьшилась на 0,1 моль/л,

11. Как изменится скорость химической реакции  $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$ , если давление системы увеличить в 6 раз?

12. Две реакции между простыми веществами протекают с такой скоростью, что за 1 мин образуется и первой реакции 6 г сероводорода, а во второй реакции 20 г иодоводорода. Какая из этих реакций протекает с большей скоростью?

13. Как влияет повышение (или понижение) температуры взаимодействующих веществ на скорость химической реакции?

14. Что такое температурный коэффициент химической реакции? Как изменяется скорость химической реакции в соответствии с правилом Вант-Гоффа?

15. Почему скорость химической реакции сильно возрастает с повышением температуры?

16. Что такое энергия активации, как она влияет на скорость химической реакции?

17. На сколько градусов надо повысить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 64 раза, если температурный коэффициент реакции равен двум?

18. Скорость химической реакции при  $40^\circ\text{C}$  равна 1 моль/л · с. Вычислите скорость этой реакции при  $80^\circ\text{C}$ , если температурный коэффициент реакции равен четырем.

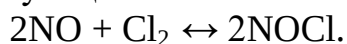
19. При увеличении температуры на  $50^\circ\text{C}$  скорость реакции возросла в 1024 раза. Вычислите температурный коэффициент реакции.

20. Во сколько раз уменьшится скорость реакции, если температуру газовой смеси понизить от  $140$  до  $110^\circ\text{C}$ . Температурный коэффициент реакции равен трем.

#### **Задания к лабораторной работе № 4**

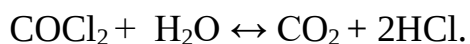
1. Что такое скорость химической реакции и от чего она зависит? Сформулировать правила Вант-Гоффа и записать его математической формулой. Приняв скорость некоторой реакции при  $20^\circ\text{C}$  за единицу, вычислите, каким числом она условно выразится при  $70^\circ\text{C}$  если термический коэффициент скорости по Вант-Гоффу равен 3.

2. Что такое скорость химической реакции? Сформулировать закон действующих масс. На его основе написать уравнение скорости для реакции:



Подсчитать, как изменится скорость реакции, если концентрацию окиси азота в 3 раза увеличится, а концентрацию хлора в 3 раза уменьшить.

3. Сформулировать закон действующих масс и на его основе написать уравнение скорости гидролиза паров фосгена парами воды:



Вычислить, как изменяется скорость реакции, если содержание паров воды в воздухе увеличится в два раза, а концентрация фосгена возрастает в 4 раза.

4. Что такое скорость химической реакции и от чего она зависит? Сформулировать закон действующих масс.

Равновесие реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$  установилось при следующих концентрациях участвующих в ней веществ.

$[\text{NO}] = 0,08$  моль/л;

$[\text{O}_2] = 0,03$  моль/л;

$[\text{NO}_2] = 0,01$  моль/л.

Вычислить константу равновесия и исходные концентрации  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$ .

6. Приняв скорость некоторой реакции при  $10^\circ\text{C}$  за единицу, рассчитать, каким числом выразится она при  $90^\circ\text{C}$ , если термический коэффициент скорости по Вант-Гоффу равен 2.

7. Сформулировать закон действующих масс и на его основе напишите уравнение скорости для реакции  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$  подсчитать, как изменится скорость реакции, если объем смеси реагирующих газов путем сжатия уменьшится в 2 раза.

8. При изучении равновесия реакции  $\text{H}_2 + \text{J}_2 \leftrightarrow 2\text{HJ}$  найдено, что при исходных концентрациях  $\text{H}_2$  и  $\text{J}_2$  по 1 моль/л, равновесная концентрация  $\text{HJ}$  равна 1,56 моль/л. Вычислить равновесную концентрацию  $\text{HJ}$ , если начальные концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{J}_2$  составляли по 2 моль/л ( $T = \text{const}$ ).

9. Начальные концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{J}_2$  равны соответственно 0,6 и 1,6 моль/л. После установления равновесия концентрация йодоводорода оказалась равной 0,7 моль/л. Вычислить равновесные концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{J}_2$  и константу равновесия.

10. Скорость химической реакции при  $40^\circ\text{C}$  равна 1 моль / л · с. Вычислить скорость этой реакции при  $80^\circ\text{C}$ , если температурный коэффициент реакции равен 4.

11. Дать определение понятия «химическое равновесие», как оно устанавливается. Вывести формулу константы равновесия для обратимой реакции:  $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} (\text{г}) \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$ , сформулировать принцип Ле-Шателье и на его основе показать, какое влияние на положение равновесия приведенной выше реакции оказывает:  
а) повышение температуры, б) повышение давления.

### Задания к лабораторной работе № 5

1. Дать определение термина «раствор», указать особенности растворов, отличающие их от других смесей. В каком случае раствор является насыщенным и в чем заключаются признаки насыщенности? Что такое растворимость вещества и как она обычно характеризуется численно? От чего

зависит растворимость и как обычно эта зависимость выражается? По кривой растворимости рассчитать, в каком наименьшем количестве воды можно растворить 200 г хлората калия (бертолетова соль) при 95 °С и сколько ее выделится из раствора при охлаждении его до 15 °С.

2. Дать определение термина «раствор», указать особенности растворов, отличающие их от других систем. В каком случае раствор является насыщенным и может ли он при этом иметь малую концентрацию растворенного вещества, в чем заключаются признаки насыщенности? Что такое растворимость и как обычно она характеризуется численно? От чего зависит растворимость и как обычно эта зависимость выражается? По кривой растворимости рассчитать, сколько нитрита свинца можно растворить в 500 мл воды при 95 °С и сколько его выкристаллизуется из этого раствора при охлаждении его до 15 °С. Указать, какое практическое значение имеет эта операция.

3. К 300 мл 40% раствора азотной кислоты ( $\rho = 1250 \text{ кг/м}^3$ ) прилили 125 мл воды. Определите массовую долю (в %) азотной кислоты в полученном растворе.

4. Для получения хлора действуют при нагревании двуокисью марганца и концентрированную соляную кислоту. Какой объем хлора, измеренный при давлении 750 мм и температуре 27 °С, будет получен, если при реакции затрачено 10 мл 35% раствора соляной кислоты ( $\rho = 1,18 \text{ г/мл}$ ).

5. Массовая доля хлороводорода в концентрированной соляной кислоте 36,5% ( $\rho = 1,185 \text{ г/см}^3$ ). Сколько литров газообразного HCl (н.у.) поглощается 1 л воды при образовании кислоты указанной концентрации?

6. Сколько мл 0,5 н. раствора соляной кислоты потребуется для осаждения серебра, содержащегося в 500 мл 0,2 н. раствора нитрата серебра?

7. Определить массовую долю (в %) серной кислоты в 5 М растворе ( $\rho = 1,290 \text{ г/см}^3$ ).

8. Сколько литров 31,5 % раствора азотной кислоты ( $\rho = 1,190 \text{ г/см}^3$ ) получается из 100 л аммиака при н.у.?

9. При растворении 3,24 г серы в 40 г бензола температура кипения последнего повысилась на 0,81 °С. Эбуллиоскопическая константа бензола равна 2,57. Из скольких атомов состоят молекулы серы в растворе?

10. Какой объем раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/л можно приготовить из 15 мл 2,5 молярного раствора?

11. Плотность раствора с массовой долей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  15 % равна 1,105 г/см<sup>3</sup>. Вычислить: а) молярную концентрацию; б) эквивалентную концентрацию; в) моляльность раствора.

12. Вычислить массу сахарозы, необходимую для приготовления раствора массой 200 г, моляльность которого 0,05 моль/кг.

13. Вычислить химическое количество гексагидрата хлорида кальция, которое необходимо взять для приготовления раствора хлорида кальция объемом 200 мл с массовой долей соли 5,55 % и плотностью 1 г/см<sup>3</sup>.

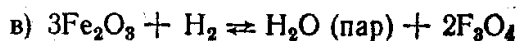
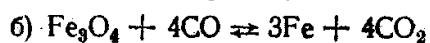
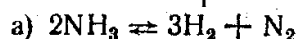
14. В каком объеме раствора сульфата меди ( $\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$ ) с массовой долей соли 10 % следует растворить 25 г медного купороса, чтобы получить 20 % раствор сульфата меди?

15. К 100 мл раствора ( $\rho = 1,00 \text{ г/см}^3$ ) сульфата натрия с эквивалентной концентрацией 0,3 моль/л добавили 200 мл раствора ( $\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$ ) этой соли с молярной концентрацией 0,54 моль/л. Вычислить молярную и эквивалентную концентрации соли в полученном растворе.

16. До какого объема необходимо разбавить 100 мл раствора соляной кислоты с массовой долей 36 % ( $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ ), чтобы получить 20 % раствор ( $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$ ) и какова будет его молярная концентрация?

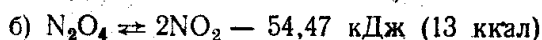
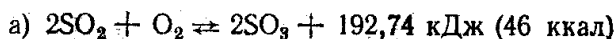
### Задания к лабораторной работе №6

1. Написать выражение констант равновесия для реакций.



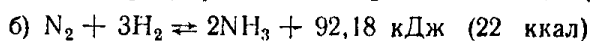
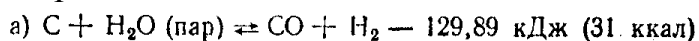
В каком направлении сместится равновесие в каждом случае при увеличении давления?

2. В каком направлении сместится равновесие следующих обратимых реакций:



при понижении температуры; при понижении давления?

3. Действием каких факторов можно сместить равновесие указанных реакций вправо?



4. Вычислить константу равновесия. К реакции  $2\text{HBr} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$ , если первоначальная масса бромида водорода была равна 0,809 г, а к моменту равновесия прореагировало 5% исходного вещества.

Ответ:  $K = 0,9 \cdot 10^{-4}$ .

5. В сосуд вместимостью 0,5 л было помещено 0,5 моль водорода и 0,5 моль азота. При некоторой температуре к моменту равновесия образовалось 0,02 моль аммиака. Вычислить константу равновесия данной системы.

Ответ:  $K = 1,97 \cdot 10^{-3}$ .

6. В сосуде вместимостью 0,5 л протекает реакция

$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O (пар)} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ . Вычислить константу равновесия  $K$  данной системы, если первоначальные массы реагирующих веществ в данном объеме были следующие:  $\text{CH}_4 = 0,8 \text{ г}$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 0,9 \text{ г}$ ;  $\text{CO} = 1,4 \text{ г}$ ;  $\text{H}_2 = 0,1 \text{ г}$  и если к моменту равновесия прореагировало 50% метана.

Ответ:  $K = 9,37 \cdot 10^{-1}$ .

7. При некоторой температуре состав равновесной смеси в объеме 10 л был следующий: CO - 11,2 г; Cl<sub>2</sub> - 14,2 г; COCl<sub>2</sub> - 19,8 г. Вычислить константу равновесия K, реакции  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2$  при данных условиях.

Ответ: K = 25.

8. Вычислить константу равновесия реакции  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ , если при некоторой температуре и давлении в сосуд, вместимостью 10 л введено 1,4 г азота и 1 г водорода. К моменту равновесия образовалось 0,85 г аммиака.

Ответ: K = 6,9.

9. Константа равновесия K реакции  $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$  при некоторой температуре равна 0,3. Вычислить концентрации компонентов системы при наступлении равновесия, если первоначальная концентрация NO = равна 9,2 г/л.

Ответ: [NO<sub>2</sub>] = 0,18 моль/л; [N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] = 0,01 моль/л.

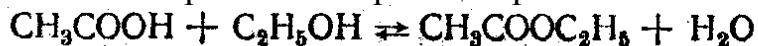
10. Определить исходные концентрации азота и водорода в моль/л и в г/л, если при наступлении равновесия системы  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$  концентрации веществ были (в моль/л): N<sub>2</sub> – 0,5; H<sub>2</sub> – 0,3; NH<sub>3</sub> – 2.

Ответ: N<sub>2</sub> – 1,5 моль/л; 42 г/л; H<sub>2</sub> – 3,3 моль/л; 6,6 г/л.

11. При некоторой температуре в закрытом сосуде были смешаны 21,2 моль водорода и 5,23 моль иода. Определить состав равновесной смеси (в моль/л), если константа равновесия реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$  при данных условиях равна 50.

Ответ: H<sub>2</sub> = 16 моль/л; I<sub>2</sub> = 0,13 моль/л; HI = 10,2 моль/л.

12. Константа равновесия реакции равна 4.



Вычислить концентрации всех компонентов системы при наступлении равновесия, если первоначальные концентрации были: уксусной кислоты 2 моль/л и спирта 1 моль/л.

Ответ: CH<sub>3</sub>COOH = 1,155 моль/л; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 0,155 моль/л; CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> = H<sub>2</sub>O = 0,845 моль/л.

13. Определить объемный процентный состав равновесной смеси газов в реакции  $\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$ , если при некоторой температуре константа равновесия реакции равна 0,289.

Ответ: CO<sub>2</sub> – 22,6 %, O<sub>2</sub> – 77,4%.

14. При некоторой температуре в системе  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  установилось равновесие; количества реагирующих веществ (в моль) оказались следующие: CO – 0,8; H<sub>2</sub>O(пар) – 7,2; CO<sub>2</sub> = H<sub>2</sub> – 2,4. Определить массу каждого компонента в системе, если при той же температуре в данный сосуд ввели дополнительно 2 моль CO.

Ответ: 148,3 г CO<sub>2</sub>; 6,7 г H<sub>2</sub>; 112,1 г H<sub>2</sub>O; 51,2 г CO.

15. Определить константу равновесия реакции  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{пар})$ , если при температуре около 500°C равновесная смесь содержит: CO<sub>2</sub> – 4%; H<sub>2</sub> – 64%; H<sub>2</sub>O – 16%; CO – 16%. Вычислить первоначальные концентрации диоксида углерода и водорода в %.

Ответ: K = 1; CO<sub>2</sub> – 20%; H<sub>2</sub> – 80 %.



16. При наступлении равновесия в реакции  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  (пар) концентрации веществ были (в моль/л):  $\text{CO}_2 - 0,004$ ;  $\text{H}_2 - 0,001$ ;  $\text{CO} - 0,02$  и  $\text{H}_2\text{O} - 0,02$ . Вычислить константу равновесия и первоначальные концентрации диоксида углерода и водорода. Концентрации оксида углерода и воды в начальный момент равны 0.

Ответ:  $K = 1 \cdot 10^{-2}$ ;  $\text{CO}_2 - 0,024$  моль/л;  $\text{H}_2 - 0,021$  моль/л.

17. При наступлении равновесия реакции.  $4\text{HCl} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  при некоторых температуре и давлении в объеме 0,5 л содержалось (в г);  $\text{HCl} - 3,65$ ;  $\text{O}_2 - 3,2$ ;  $\text{Cl}_2 - 7,1$ ;  $\text{H}_2\text{O} - 1,8$ . Вычислить константу равновесия данной реакции и первоначальную концентрацию исходных веществ в моль/л и в г/л. Первоначальные концентрации хлора и водорода равны 0.

Ответ:  $K = 5$ ;  $\text{HCl} - 0,6$  моль/г;  $21,9$  г/л;  $\text{O}_2 - 0,3$  моль/л;  $9,6$  г/л.

### Задания к лабораторной работе №7

1. Что произойдет с ионным равновесием воды и степенью ее диссоциации при добавлении сильной кислоты или сильного основания? Как это отразится на концентрациях  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ -ионов? Может ли в водном растворе концентрация ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  стать равной нулю? Почему?

2. Рассчитать pH следующих растворов, считая, что  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$  диссоциируют полностью: а) 0,1н.  $\text{HCl}$ ; б) 0,05н.  $\text{HCl}$ ; в) 0,01н.  $\text{NaOH}$ ; г) 0,2н.  $\text{NaOH}$ ; д) 0,1н.  $\text{HCN}$  (степень диссоциации принять равной 0,01%); е) 0,1н. раствор аммиака  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (степень диссоциации принять равной 1%).

Ответ: а) 1; б) 1,3; в) 12; г) 13,3; д) 5; е) 11.

3. Рассчитать pH следующих растворов, пользуясь константами диссоциации соответствующих кислот и оснований: а) 0,1н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; б) 0,05н.  $\text{HCN}$ ; в) 0,001н.  $\text{HClO}$ ; г) 0,2н.  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; д) 0,01н.  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Ответ: а) 3,87; б) 5,83; в) 5,25; г) 11; д) 10,62.

4. pH одного раствора равен 2, а другого 6. В 1 л какого раствора концентрация ионов  $\text{H}^+$  больше и во сколько раз?

5. Рассчитать концентрацию ионов  $\text{H}^+$  и pH в растворах, если концентрация  $\text{OH}^-$ -ионов (в моль/л) равна: а)  $10^{-8}$ ; б)  $10^{-1}$ ; в)  $10^{-2}$ ; г)  $4 \cdot 10^{-3}$ .

6. Указать реакцию среды (кислая, нейтральная или щелочная) и найти концентрацию  $\text{H}^+$  - и  $\text{OH}^-$  -ионов в растворах (в моль/л), для которых pH равен: а) 3; б) 9; в) 7; г) 1,6; д) 10,5.

7. Вычислить молярную концентрацию одноосновной кислоты  $\text{HA}$  в растворе, если: а)  $\text{pH} = 4$ ;  $\alpha = 0,01$ ; б)  $\text{pH} = 3$ ;  $\alpha = 1\%$ ; в)  $\text{pH} = 5,8$ ;  $\alpha = 0,001$ .

Ответ: а) 0,01 М; б) 0,1 М; в) 0,06 М.

8. Вычислить степень и константу диссоциации одноосновного основания  $\text{MeOH}$  в растворе, если: а)  $\text{pH} = 8$ ;  $c = 0,001$  моль/л; б)  $\text{pH} = 10$ ;  $c = 0,01$  моль/л; в)  $\text{pH} = 11,6$ ;  $c = 0,2$  моль/л.

Ответ: а)  $\alpha = 0,1\%$ ;  $K = 10^{-9}$ ; б)  $\alpha = 1\%$ ;  $K = 10^{-6}$ ; в)  $\alpha = 2\%$ ;  $K = 8 \cdot 10^{-5}$ .

9. Определить pH в растворах двухосновных кислот  $H_2A$ , если: а)  $c = 1$  моль/л;  $\alpha = 3\%$ ; б)  $c = 0,1$  моль/л;  $\alpha = 5\%$ ; в)  $c = 0,05$  моль/л;  $\alpha = 1\%$ .

Ответ: а) 1,22; б) 2; в) 3.

10. Вычислить pH 0,05 М раствора основания  $Me(OH)_2$ , если  $\alpha = 10\%$ .

Ответ: pH = 12.

11. Вычислить pH буферных смесей, приготовленных сливанием равных объемов растворов: а) 0,1 М  $CH_3COOH$  и 0,1 М  $NaCH_3COO$ ; б) 0,1 М  $CH_3COOH$  и 0,01 М  $NaCH_3COO$ ; в) 0,001 М  $CH_3COOH$  и 0,1 М  $NaCH_3COO$ .

Ответ: а) 4,76; б) 3,76; в) 6,76.

12. Вычислить pH буферных смесей, полученных сливанием равных объемов растворов: а) 0,1 М  $NH_3 \cdot H_2O$  и 0,1 М  $NH_4Cl$ ; б) 0,2 М  $NH_3 \cdot H_2O$  и 0,02 М  $NH_4Cl$ ; в) 0,2 М  $NH_3 \cdot H_2O$  и 0,2 М  $NH_4Cl$ .

Ответ: а) 9,25; б) 10,25; в) 9,25.

13. На сколько единиц увеличится или уменьшится pH формиатной буферной смеси ( $HCOOH + HCOONa$ ): а) при увеличении концентрации соли в 100 раз; б) при уменьшении концентрации соли в 10 раз?

Ответ: а) увеличится на 2 единицы; б) уменьшится на единицу.

14. На сколько единиц увеличится или уменьшится pH аммонийной буферной смеси ( $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$ ): а) при увеличении концентрации  $NH_4Cl$  в 10 раз; б) при уменьшении концентрации  $NH_3 \cdot H_2O$  в 10 раз?

Ответ: в обоих случаях pH уменьшится на единицу.

15. Какую реакцию должны показывать водные растворы нитрата аммония, нитрата калия, цианида калия, цианида аммония, ацетата аммония?

Указать причину наблюдаемого явления и написать соответствующие уравнения реакций.

16. Какие из указанных ниже солей подвергаются гидролизу и какая форма гидролиза (простой, ступенчатый, полный) будет иметь место в каждом отдельном случае:

а)  $NaClO$ ; б)  $NaCl$ ; в)  $K_3PO_4$ ; г)  $Al_2S_3$ ; д)  $Fe(NO_3)_3$ ?

Ответить на вопрос, не составляя уравнения реакций.

17. Усиление или подавление гидролиза цианида натрия вызовет прибавление к раствору: а) кислоты; б) щелочи; в) хлорида аммония?

18. Объяснить разницу в степени гидролиза солей, пользуясь справочником Ю.Ю. Лурье

а)  $NaCN$ ; б)  $NaCH_3COO$ ; в)  $NH_4CH_3COO$ .

19. Написать, ионные уравнения первой степени гидролиза карбоната калия, фосфата натрия и сульфата аммония. В каком случае степень гидролиза наибольшая, в каком — наименьшая?

Ответ мотивировать.

20. Написать ионные и молекулярные уравнения всех ступеней гидролиза солей: а) сульфида натрия; б) ацетата алюминия; в) сульфата железа (II). Как можно усилить гидролиз каждой из этих солей и как ослабить его? Почему степень гидролиза уменьшается на каждой последующей ступени?

21. Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза  $h$  и  $pH$  при комнатной температуре в растворах солей, гидролизующихся по аниону слабой одноосновной кислоты; а) 0,1 М  $NaCH_3COO$ ; б) 0,1 М  $KCN$ ; в) 0,01 М  $KCN$ .

Ответ: а)  $K_{гидр} = 5,7 \cdot 10^{-10}$ ;  $h = 7,6 \cdot 10^{-5}$  или 0,0076%;  $pH = 8,88$ ; б)  $K_{гидр} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ ;  $h = 0,013$  или 1,3%;  $pH = 11,1$ ; в)  $K_{гидр} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ ;  $h = 0,04$  или 4%;  $pH = 10,6$ .

22. Вычислить  $K$ , степень гидролиза  $A$  и  $pH$  при комнатной температуре в растворах солей, подвергающихся гидролизу по катиону одноосновного основания: а) в 0,1 М растворе хлорида аммония; б) в 0,01 М растворе хлорида аммония; в) в 0,1 М растворе нитрата аммония.

Ответ: а)  $K_{гидр} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ;  $h = 7,4 \cdot 10^{-5}$  или 0,0074%;  $pH = 5,12$ ; б)  $K_{гидр} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ;  $h = 2,38 \cdot 10^{-4}$  или 0,0238%;  $pH = 5,62$ ; в)  $K_{гидр} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ;  $h = 7,4 \cdot 10^{-5}$  или 0,0074%;  $pH = 5,12$ .

23. Вычислить  $K_{гидр}$  степень гидролиза  $A$  и  $pH$  при комнатной температуре в растворах солей, образованных одноосновной слабой кислотой и одноосновным слабым основанием: а) в 0,1 М. растворе  $NH_4CH_3COO$ ; б) в 0,1 М растворе  $NH_4CN$ .

Ответ: а)  $K_{гидр} = 3,2 \cdot 10^{-5}$ ;  $h = 5,7 \cdot 10^{-3}$  или 0,57%;  $pH = 7$ ; б)  $K_{гидр} = 0,912$ ;  $h = 0,488$  или 48,8%;  $pH = 9,22$ ;

24. Вычислить  $K_{гидр}$  степень гидролиза  $A$  и  $pH$  при комнатной температуре в растворах солей слабых многоосновных кислот или слабых многоосновных оснований, считая, что гидролиз идет практически лишь по первой ступени: а) в 0,1 М растворе  $Cd(NO_3)_2$ ; б) в 1 М растворе  $AlCl_3$ ; в) в 0,01 М растворе  $Na_2CO_3$ .

Ответ: а)  $K_{гидр} = 2 \cdot 10^{-12}$ ;  $h = 4,6 \cdot 10^{-6}$  или 0,0005%;  $pH = 6,45$ ; б)  $K_{гидр} = 7,1 \cdot 10^{-4}$ ;  $h = 2,8 \cdot 10^{-2}$  или 2,8%;  $pH = 1,57$ ; в)  $K_{гидр} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ;  $h = 1,8 \cdot 10^{-1}$  или 13%;  $pH = 11,2$ .

25. По значению  $pH$  вычислить молярную концентрацию, константу и степень гидролиза соли в следующих растворах: а)  $NH_4Cl$ ,  $pH = 5,62$ ; б)  $NH_4NO_3$ ,  $pH = 6,12$ ; в)  $NaCH_3COO$ ,  $pH = 8,36$ ; г)  $KCN$ ,  $pH = 11,57$ .

Ответ: а)  $c = 0,01$  моль/л;  $K_{гидр} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ;  $h = 2,38 \cdot 10^{-4}$  или 0,024%; б)  $c = 0,001$  моль/л;  $K_{гидр} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ;  $h = 7,5 \cdot 10^{-4}$  или 0,075%; в)  $c = 0,01$  моль/л;  $K_{гидр} = 5,7 \cdot 10^{-10}$ ;  $h = 2,8 \cdot 10^{-4}$  или 0,028%; г)  $c = 1$  моль/л;  $K = 1,4 \cdot 10^{-5}$ ;  $h = 3,75 \cdot 10^{-3}$  или 0,375%.

### Задания к лабораторной работе №8

1. Какие из указанных ниже реакций относятся к окислительно-восстановительным:

- а)  $Zn + H_2SO_4 \text{ (разб.)} = ZnSO_4 + H_2$
- б)  $Zn + 2H_2SO_4 \text{ (конц.)} = ZnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$
- в)  $Zn(OH)_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2O$
- г)  $Fe_2O_3 + CO = CO_2 + 2FeO$
- д)  $Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$
- е)  $Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$
- ж)  $2Na_2SO_4 + 2SiO_2 + C = 2Na_2SiO_3 + CO_2 + 2SO_2$

Ответ мотивировать и указать в окислительно-восстановительных реакциях окислитель и восстановитель.

2. Окисление или восстановление происходит при переходах:

а)  $\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; б)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$ ; в)  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$ ; г)  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ ; д)  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}^{4-}$ ; е)  $2\text{IO}^{4-} \rightarrow \text{I}_2$ .

3. Увеличивается или уменьшается в окислительно-восстановительном процессе степень окисления окислителя? Восстановителя? Привести пример.

4. Какие из указанных ниже веществ могут проявлять; только окислительные свойства; только восстановительные свойства; как окислительные, так и восстановительные свойства?

а)  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{KI}$ ; б)  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ; в)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{PH}_3$

5. Привести примеры соединений азота, хлора и марганца, которые могут проявлять: только окислительные свойства; только восстановительные свойства. Написать их формулы.

6. Подобрать коэффициенты в уравнениях реакций диспропорционирования:

- а)  $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- б)  $\text{TiCl}_3 \rightarrow \text{TiCl}_2 + \text{TiCl}_4$
- в)  $\text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO} + \text{KCl}$
- г)  $\text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO}_3 + \text{KCl}$
- д)  $\text{K}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$
- е)  $\text{Se} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SeO}_3 + \text{K}_2\text{Se} + \text{H}_2\text{O}$
- ж)  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

7. Указать окислитель и восстановитель и подобрать коэффициенты в уравнениях реакций внутримолекулярного окисления - восстановления:

- а)  $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- б)  $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$
- в)  $\text{Au}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Au} + \text{O}_2$
- г)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{PbO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$
- д)  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

8. Подобрать коэффициенты в уравнениях, в которых окислитель или восстановитель одновременно является реакционной среде:

- а)  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- б)  $\text{Mg} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- в)  $\text{CuS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{SO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- г)  $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} (\text{конц.}) \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- д)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} (\text{конц.}) \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

9. Указать, окислителем или восстановителем являются пероксиды в приведенных ниже схемах реакций? Закончить уравнения и подобрать коэффициенты:

- а)  $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \dots$
- б)  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \dots$
- в)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$
- г)  $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \dots$
- д)  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$

10. Закончить уравнения и подобрать коэффициенты в реакциях восстановления веществ органическими восстановителями:

- а)  $\text{CuO} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + \dots$
- б)  $\text{KMnO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \dots$
- в)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + (\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \dots$
- г)  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{C}_5\text{H}_8(\text{OH})_5\text{CHO} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_8(\text{OH})_5\text{COOH} + \dots$

### Задания к лабораторной работе № 9

1. Сколько граммов кристаллического  $\text{KMnO}_4$  следует взять для приготовления 1 л 0,02н. раствора перманганата калия, предназначенного для окислительно-восстановительного титрования в кислой среде? Ион  $\text{MnO}_4^-$  восстанавливается при этом до  $\text{Mn}^{2+}$ -иона.

Ответ: 0,63 г.

2. На титрование 20 мл раствора, содержащего сульфат железа (II), пошло 16 мл 0,5 н. раствора перманганата калия. Вычислить нормальность и титр раствора сульфата железа.

Ответ:  $N = 0,4\text{н.}$ ;  $T = 0,0608 \text{ г/мл.}$

3. Закончить уравнения и подобрать коэффициенты для окислительно-восстановительных реакций:

- а)  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) =$
- б)  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) =$
- в)  $\text{Al} + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) =$
- г)  $\text{KMnO}_4 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
- д)  $\text{KMnO}_4 + \text{Zn} + \text{KOH} = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2 [\text{Zn}(\text{OH})_4] + \dots$
- е)  $\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} =$
- ж)  $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Hg} + \dots$
- з)  $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 = \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
- и)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
- к)  $\text{FeCl}_2 + \text{KClO}_3 + \text{HCl} = \text{FeCl}_3 + \dots$
- л)  $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_3\text{AsO}_4 + \dots$
- м)  $\text{KClO}_4 + \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{KCl} + \text{TiOSO}_4 + \dots$
- н)  $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CaCl}_2 + \dots$
- о)  $\text{KNO}_3 + \text{Zn} + \text{KOH} = \text{NH}_3 + \text{K}_2 [\text{Zn}(\text{OH})_4] + \dots$
- п)  $\text{BiCl}_3 + \text{SnCl}_2 + \text{NaOH} = \text{Bi} + \text{Na}_2 [\text{Sn}(\text{OH})_6] + \dots$
- р)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \dots$
- с)  $\text{NiS} + \text{HNO}_3 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{S} + \dots$
- т)  $\text{ReO}_2 + \text{O}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_3\text{ReO}_6 + \dots$
- у)  $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{HCl} (\text{конц.}) = \text{Cl}_2 + \dots$

4. 0,70 г железной проволоки растворили в серной кислоте без доступа воздуха (во избежание окисления железа (II) до железа (III)) в колбе вместимостью 100 мл. На титрование 15 мл полученного раствора потребовалось 14,91 мл 0,1н. раствора перманганата калия. Сколько железа содержится в проволоке (в %)?

Ответ: 99,15%.

5. Вычислить эквиваленты окислителя и восстановителя в реакциях, протекающих по схемам:

- а)  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}$   
 б)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{AsH}_3 \rightarrow \text{As} + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$   
 в)  $\text{KIO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 г)  $\text{KMnO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 д)  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KI} + \text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 е)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 ж)  $\text{KClO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{KCl}$   
 з)  $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
 и)  $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

6. Подобрать коэффициенты в следующих окислительно-восстановительных реакциях:

- а)  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}$   
 б)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{AsH}_3 \rightarrow \text{As} + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$   
 в)  $\text{KIO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 г)  $\text{KMnO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 д)  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KI} + \text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 е)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 ж)  $\text{KClO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{KCl}$   
 з)  $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
 и)  $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
 к)  $\text{Bi} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$   
 л)  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 м)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{COOH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 н)  $\text{V}_2\text{S}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} + \text{S} + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

### Задания к лабораторной работе №10

1. Написать молекулярные и ионные уравнения возможных реакций вытеснения металлов из их солей другим металлом и указать стрелками переход электронов:

- |                                           |                                                       |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| а) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$ | д) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ag}$             |
| б) $\text{AlCl}_3 + \text{Mg}$            | е) $\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разб.}) + \text{Ni}$ |
| в) $\text{AgNO}_3 + \text{Cu}$            | ж) $\text{HCl} (\text{разб.}) + \text{Cu}$            |
| г) $\text{FeSO}_4 + \text{Zn}$            | з) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Al}$               |

2. Химически чистый цинк почти не реагирует хлороводородной кислотой. При добавлении к указанным веществам соли никеля происходит энергичное выделение водорода. Объяснить эти явления.

3. Составить схемы гальванических элементов для определения стандартных электродных потенциалов электродов  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  и  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  в паре с

нормальным водородным электродом. Указать переход электронов во внешней цепи.

4. Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель является катодом, в другом – анодом. Написать уравнения процессов, протекающих на никелевых электродах во время работы элементов в первом и во втором случаях.

5. Дать схему гальванического элемента, составленного из кобальтовой и железной пластинок, опущенных в 1 М растворы их сульфитов. Указать направление движения электронов в сети и ионов в растворе. Написать уравнения катодного и анодного процессов во время работы элемента и вычислить э. д. с. элемента.

Ответ: 1,94 В.

6. Вычислить э.д.с. медно-цинкового гальванического элемента, работающего при концентрациях электролитов: 1,5 М  $\text{CuSO}_4$  и 0,01 М  $\text{ZnSO}_4$ .

Ответ: 1,163 В.

7. Вычислить э.д.с. концентрационного гальванического элемента, составленного из двух медных электродов, один из которых опущен в 0,001 М раствор  $\text{CuSO}_4$ , другой — в 1 М раствор  $\text{CuSO}_4$ .

Ответ: 0,087 В.

8. Из каких полуэлементов следует составить гальванический элемент, чтобы его э.д.с. была максимальной: 1)  $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$  и  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}$ ; 2)  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  и  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ ; 3)  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  и  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ ; 4)  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$  и  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$ ; 5)  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  и  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$ ?

9. Из каких полуэлементов следует составить гальванический элемент с целью получения максимальной э.д.с.:

1)  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  и  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ ; 2)  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$  и  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ ; 3)  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  и  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$ ; 4)  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$  и  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ; 5)  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  и  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ ?

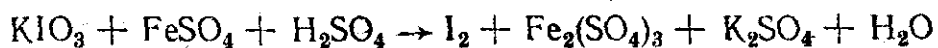
10. В каком случае коррозия железа при повреждении покрытия будет происходить быстрее:

а) в случае луженого железа или оцинкованного?

б) хромированного или никелированного?

Ответ мотивировать.

11. Составить уравнения полуреакций в окислительно-восстановительной системе:



Указать, в каком направлении будет протекать процесс, и вычислить э.д.с. окислительно-восстановительного гальванического элемента, работающего на основе данной реакции.

Ответ: 0,42 В.

12. В прямом или в обратном направлении будут протекать при стандартных условиях приведенные ниже окислительно-восстановительные реакции или система будет находиться в равновесии?

- а)  $\text{KMnO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{MnSO}_4 + \text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
 б)  $\text{KBrO}_3 + \text{KAsO}_2 + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$   
 в)  $\text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$   
 г)  $\text{NaI} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH}$   
 д)  $\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{HMnO}_4 + \text{PbSO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 е)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

13. Какой из окислителей –  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  или  $\text{I}_2$  (первые два в кислой среде) – будет окислять  $\text{Cl}^-$ -ионы?

14. Какой из ионов галогенов ( $\text{Г}^-$ ) –  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  – может быть окислен ионом  $\text{Fe}^{3+}$  по схеме:  $\text{Fe}^{3+} + \text{Г}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Г}^0$ ?

15. Найти среди нижеприведенных окислительно-восстановительных пар восстановитель, способный восстановить железо (III) до железа (II):

- а)  $\text{IO}_3^-/\text{I}_2$ ; б)  $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ ; в)  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ; г)  $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ ; д)  $\text{I}_2/2\text{I}^-$ .

16. Написать уравнения реакций катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе водных растворов указанных ниже веществ с графитовыми электродами:

а) хлорида никеля; б) нитрата кальция; в) гидроксида натрия; г) сульфата железа (II); д) серной кислоты; е) нитрата серебра.

17. Какие продукты будут выделяться на катоде и аноде в первую очередь при электролизе водных растворов при угольных электродах, если в электролизере находится смесь следующих солей:

- а)  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{KCl}$ ; б)  $\text{NiSO}_4$  и  $\text{NaCl}$ ; в)  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; г)  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{KI}$ ?

18. Написать уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе раствора: а) сульфата никеля с никелевыми электродами; б) нитрата серебра с серебряными электродами; в) хлорида меди с медными электродами.

19. Ток проходит последовательно через растворы сульфата меди и хлорида олова (II). За некоторый промежуток времени в первом растворе выделилось 3,176 г. меди. Определить массу выделившегося олова и теоретический объём образовавшегося хлора при нормальных условиях.

Ответ: 5,93 г олова; 1,12 л хлора.

20. Ток силой в 1,5 А проходит последовательно через растворы сульфата железа (II) и хлорида железа (III) в течение 1 ч. Определить массу железа, выделившегося в каждой ванне.

Ответ: 1,56 г и 1,04 г.

21. При прохождении тока силой 5 А через раствор электролита за 2 ч 2 мин 2 с выделилось 12,4 г металла. Определить его эквивалентную массу и электрохимический эквивалент.

Ответ: 32,7 г; 0,00034 г.

22. В течение какого времени следует пропускать через раствор электролита электрический ток силой 5 А, чтобы выделить химический эквивалент любого металла? Электрохимический эквивалент любого металла?

Ответ: 5 ч 22 мин; 0,2 с.



23. Проходя через раствор электролита, ток силой 0,5 А за 1 ч выделяет 0,60 г металла. Определить электрохимический эквивалент и эквивалентную массу этого металла.

Ответ: 0,00031 г; 29,43 г.

24. Проходя через раствор электролита, ток силой 2 А за 44 мин выделяя 2,3 г металла. Определить эквивалентную массу и электрохимический эквивалент этого металла.

Ответ: 56,6 г; 0,0006 г.

25. Вычислить электрохимический эквивалент железа в следующих соединениях:

а)  $\text{FeSO}_4$ ; б)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Ответ: а) 0,0003 г; б) 0,0002 г.

### Задания к лабораторной работе №11

1. Определить степень окисления и координационное число комплексообразователя в следующих комплексных соединениях и привести их названия:

- |                                                     |                                                              |
|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| а) $\text{K} [\text{AuBr}_4]$                       | е) $\text{K} [\text{PtNH}_3\text{Cl}_5]$                     |
| б) $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$             | ж) $\text{H} [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_4]$ |
| в) $\text{Ca} [\text{ZrF}_6]$                       | з) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$          |
| г) $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ | и) $\text{Na}_2[\text{FeNO}(\text{CN})_5]$                   |
| д) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$          | к) $\text{K} [\text{Cr}(\text{SO}_4)_2]$                     |

2. Определить величину и знак заряда комплексных ионов. Составить формулы комплексных соединений с приведенным катионом или анионом:

- |                                                    |                                                            |
|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| а) $[\text{Bi}^{+III}\text{I}_4]$                  | в) $\{\text{Cr}^{+III}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2\}$ |
| б) $[\text{Cr}^{+III}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$    | г) $\{\text{Co}^{+III}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4\}$    |
| д) $[\text{Pd}^{+II}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$ | а) $[\text{Zr}^{+IV}(\text{OH})_6]$                        |
| е) $[\text{Fe}^{+III}\text{F}_6]$                  | и) $[\text{Ag}^{+I}(\text{CN})_2]$                         |
| ж) $[\text{Hg}^{+II}(\text{SCN})_4]$               | к) $\text{Fe}^{+III}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Br}$       |

3. Написать координационные формулы следующих комплексных соединений, обосновать выбор комплексообразователя и привести их названия:

- |                                                                      |                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| а) $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$                                  | з) $3\text{NaCl} \cdot \text{IrCl}_3$                                            |
| б) $\text{SiF}_4 \cdot \text{BaF}_2$                                 | и) $3\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$                                    |
| в) $2\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$            | к) $\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{NH}_3$                                   |
| г) $2\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$            | л) $\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4 \cdot \text{NH}_3$                            |
| д) $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$       | м) $\text{KCN} \cdot \text{Co}(\text{CN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$           |
| е) $2\text{KNO}_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{Au}(\text{NO}_3)_3$ | н) $\text{NH}_4\text{CN} \cdot \text{Cr}(\text{CN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| ж) $2\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{CuBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$    |                                                                                  |

4. Написать координационные формулы следующих комплексных соединений и привести их названия:

- |                                       |                                       |                                       |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| а) $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ | в) $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ | д) $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ |
| б) $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ | г) $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ |                                       |

5. Имея в виду, что координационное число кобальта (Ш) равно шести, написать координационные формулы следующих комплексных соединений:

- а)  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 6\text{NH}_3$                       в)  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{NH}_3$   
б)  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{KNO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$                       г)  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{KNO}_2$

6. Написать уравнения диссоциации в растворе комплексных ионов следующих соединений и выражение констант нестойкости комплексных ионов:

- а)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$                       д)  $\text{K}[\text{VF}_6]$   
б)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$                       е)  $\text{Ba}[\text{BF}_5]$   
в)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$                       ж)  $\text{Na}_2[\text{MoF}_6]$   
г)  $\text{Cs}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$                       з)  $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{OH})_6]$

7. Из каких молекул, способных к самостоятельному существованию, состоят следующие комплексные соединения:

- а)  $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$                       е)  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$   
б)  $\text{Ba}_2[\text{Co}(\text{OH})_6]$                       ж)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{Cl}$   
в)  $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$                       з)  $\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$   
г)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{OCl}_2]\text{Cl}$                       и)  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$   
д)  $\text{H}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_4]$                       к)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$

8. Известно, что из раствора комплексной соли  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  нитрат серебра осаждает весь хлор, а из раствора  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  только 2/3 хлора. Написать координационные формулы этих солей и уравнения их диссоциации.

9. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций обмена между следующими соединениями:

- а)  $\text{CdSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{BaCl}_2 =$                       в)  $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN} + \text{FeCl}_3 =$   
б)  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{AgNO}_3 =$

10. Какое основание является более сильным:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  или  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ?

Ответ мотивировать.

11. Какая кислота сильнее:  $\text{HCN}$  или  $\text{H}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ? Почему?

12. Степень гидролиза какой, соли больше?

а)  $\text{KCN}$  или  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ; б)  $\text{ZnCl}_2$  или  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ .

Ответ мотивировать.

13. Раствор сульфата меди образует осадки с растворами едкого натра и сульфида аммония. Раствор сульфата тетраамминмеди образует осадок только с сульфидом аммония. Объяснить эти явления, пользуясь таблицами ПР и  $K_{\text{нест}}$

14. Какой комплексный ион прочнее:

- а)  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  или  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$   
б)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  или  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Ответ мотивировать. Соответствуют ли величины констант нестойкости сделанным выводам?

15. Какой комплексообразователь должен давать более прочные комплексы:

- а)  $\text{Pt}^{1+}$  или  $\text{Pt}^{2+}$                       в)  $\text{Mg}^{2+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$   
б)  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$                       г)  $\text{Zn}^{2+}$  или  $\text{Cd}^{2+}$

Ответ мотивировать.

16. Написать графические формулы цис- и транс-изомеров тетрахлордиамминплатины (IV).

17. Существуют два комплексных соединения кобальта одинакового состава:  $\text{CoClSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Раствор одной соли дает осадок с раствором хлорида бария, но не взаимодействует с раствором нитрата серебра. Раствор другой соли дает осадок с нитратом серебра, но не взаимодействует с хлоридом бария. Написать координационные формулы обоих соединений.

18. Какие комплексные соединения называются хелатами? Привести два примера.

19. Определить возможный тип гибридизации электронных орбиталей комплексообразователя в комплексах, учитывая их магнитные свойства: а)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  – парамагнитен; б)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  – диамагнитен.

20. Какой тип гибридизации электронных орбиталей комплексообразователя и соответственно пространственная конфигурация ионов должна быть у комплексных частиц  $\text{Zn}[(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ?

### 3 Контроль знаний

#### 3.1 Вопросы к экзамену по дисциплине «Неорганическая химия»

1. Атомно-молекулярное учение. Понятие молекула, атом, вещество и химический элемент. Сложные и простые вещества.
2. Закон постоянства состава вещества. Химические элементы закон эквивалентов.
3. Закон Авогадро. Понятие моль, молярная масса. Число Авогадро.
4. Атомная масса элемента. Методы определения и уточнения атомных масс. Соотношения между атомной массой, эквивалентом, и валентностью.
5. Молекулярная масса вещества. Определение молекулярных масс веществ в газообразном состоянии.
6. Строение атома водорода. Объяснение линейчатой структуры спектра водорода.
7. Энергетические уровни и подуровни в электронной структуре атома, орбитали, их определение набором квантовых чисел.
8. Принцип Паули, расчёт на его основе электронной ёмкости энергетических уровней по подуровням.
9. Правило Хунда, распределение электронов по орбиталям и валентные электроны. Валентность атомов в стационарном и возбуждённом состоянии.
10. Периодический закон, его классическая формулировка, её недостатки, дальнейшее его развитие. Современная формулировка закона.
11. Причины периодичности изменения свойств элементов в порядке возрастания заряда ядра атома. Электронная аналогия и сходство в свойствах элементов.
12. Последовательность заполнения электронных структур атомов и структура П.С. Периодичность изменения валентности в малых и больших периодах.
13. Атомный и ионный радиусы, периодичность их изменения. Ионизационные потенциалы и сродство к электрону. Периодичность их изменения и обусловленное этим изменение свойств элементов по периодам и группам.
14. Химическая связь, механизм её возникновения. Важнейшие характеристики: кратность связи, длина и энергия связи.
15. Метод валентных связей, метод молекулярных орбиталей. Основные положения методов, примеры.
16. Гибридизация связи. Межмолекулярные взаимодействия.
17. Типы простейших молекул, их пространственная структура.
18. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи.

19. Металлическая связь, особенности структуры кристаллов металлов и обусловленность его характерного комплекса общих металлических свойств.
20. Учение о скорости химической реакции, закон действующих масс.
21. Зависимость скорости химической реакции от температуры, правило Вант Гоффа. Энергия активации. Фотохимические реакции.
22. Обратимые и необратимые реакции, химическое равновесие. Константа  $K$  равновесия.
23. Катализ, типы катализа, теория катализа.
24. Энергетика химических реакций. Понятие об энтальпии и энтропии, энергии Гиббса химических процессов. Возможность и условия протекания химических реакций.
25. Степень диссоциации электролитов. Константа диссоциации слабого электролита. Закон разбавления Оствальда.
26. Теория Аррениуса. Слабые электролиты.
27. Сильные электролиты теория Дебая и Гюккеля. Коэффициент активности сильных электролитов.
28. Реакции обмена в растворах электролитов, их направленность ионные уравнения.
29. Соли как электролиты. Нормальные, кислые и основные соли. Привести примеры их образования.
30. Амфотерные электролиты. Характер диссоциации в водных растворах, химические свойства. Привести примеры.
31. Вода как электролит, ионное произведение воды. нейтральная, кислотная и щелочная среда, водородный показатель как характеристика среды.
32. Гидролиз солей. Типичные случаи гидролиза.
33. Окислительно-восстановительные реакции. Типы окислительно-восстановительных реакций.
34. Понятие о двойном электрическом слое. Скачок потенциала на границе металл-раствор. Определение ЭДС гальванического элемента.
35. Химизм работы гальванических элементов.
36. Комплексные соединения. Основные положения координационной теории. Химическая связь комплексных соединений.
37. Реакции комплексообразования в растворах. Константа нестойкости.
38. Щелочные металлы. Общая характеристика оксидов, пероксидов, гидроксидов солей.
39. Бериллий, магний, щелочноземельные металлы. Общая характеристика оксидов, пероксидов, гидроксидов и солей.
40. Алюминий, подгруппа галлия. Общая характеристика оксидов, пероксидов, гидроксидов и солей.
41. Амфотерность алюминия и соединений алюминия, гидролиз солей алюминия.

42. Металлы IV A группы. Подгруппа германия, нахождение германия, олова и свинца в природе, получение их. Свойства германия. Валентные состояния и типичные соединения германия, олова, свинца.
43. Строение электронных оболочек атомов элементов побочных подгрупп, общая характеристика их свойств. Высшие валентные состояния по группам периодической системы.
44. Общая характеристика групп меди и цинка. Соединения меди (I) и (II) и цинка (II). Оксиды, гидроксиды, соли. Комплексные соединения меди и цинка.
45. Железо, нахождение в природе, его валентные состояния и общая характеристика соединений. Комплексные соединения железа.
46. Оксиды, гидроксиды и соли железа, кобальта и никеля. Гидролиз солей железа. Комплексные соединения железа и кобальта и их роль в процессах жизнедеятельности живых организмов.
47. Подгруппа хрома, общая характеристика и типичные валентные состояния. Шестивалентные соединения хрома, их окислительные свойства.
48. Марганец, строение, свойства, типичные соединения. Перманганат калия как окислитель в кислой, нейтральной и щелочной среде.
49. Общая характеристика элементов главной подгруппы IV группы, углерод, аллотропия углерода. Оксид углерода её образования и свойства.
50. Угольная кислота и её соли. Равновесия в водных растворах диоксида углерода. Карбонаты и гидрокарбонаты. Временная жёсткость воды и способы её устранения.
51. Оксид углерода IV, угольная кислота и её соли, карбонаты в природе.
52. Оксид кремния IV. Кремниевые кислоты и их соли. Силикаты, алюмосиликаты, стекло, цемент. Кремний и германий как полупроводники.
53. Фосфор. Природные соединения, получения, аллотропия, водородные и кислотные соединения в стационарном и возбуждённом состоянии.
54. Оксид фосфора (V). Фосфорный ангидрид. Фосфорные кислоты. Нормальные и кислые соли фосфорной кислоты. Фосфорные удобрения.
55. Водородные соединения азота. Аммиак и соли аммония.
56. Кислородные соединения азота. Оксиды азота.
57. Азотистая кислота и нитриты. Их окислительные и восстановительные свойства.
58. Азотная кислота и её соли. Азотные удобрения.
59. Кислород, его нахождение в природе, получение, свойства и применение.
60. Сера, нахождение в природе, свойства серы, аллотропия, применение. Водородные соединения серы, сульфиды металлов.
61. Оксид серы IV, сернистая кислота и её соли.
62. Оксид серы VI, серная кислота, особенности сульфатов.

63. Водород, его нахождение в природе, получение свойства и применение. Типичные соединения водорода.

64. Водородные соединения галогенов (хлор и подгруппа брома).

65. Кислородные соединения хлора.

66. Структура молекулы воды. Понятие о водородной связи, ассоциация молекул воды. Физические и химические свойства воды.

68. Пероксид водорода, строение молекулы, получение оксида водорода, свойства как окислителя, восстановителя.

69. Халькогениды, оксиды халькогенов, кислородсодержащие кислоты и их соли. Биологическая роль и химические основы применения серы, селена, и их соединений.

### 3.2 Образец тестовых заданий по дисциплине

Категория Основные стехиометрические законы (выбор)

::001:: Химическое вещество – это

- 1) химическое соединения, имеющее постоянный состав
- 2) любая совокупность атомов и молекул
- 3) любой вид материи, обладающий собственной массой
- 4) совокупность атомов и молекул, взятых в стехиометрическом соотношении

::002:: Укажите основные законы химии

- 1) периодический закон, закон кратных отношений
- 2) закон Авогадро, закон постоянства состава
- 3) закон Гесса, закон Дальтона
- 4) периодический закон, закон сохранения массы и энергии

::003:: Укажите важнейшие теории, составляющие основу химии

- 1) теория типов, электронная теория
- 2) атомно-молекулярная теория, квантовая теория строения атомов и молекул
- 3) обобщённая теория кислот и оснований, теория химической связи
- 4) окислительно-восстановительная теория, теория идеальных газов

::004:: Из перечисленных явлений выберите то, которое нельзя отнести к химическим

- 1) растворение соли в воде
- 2) свёртывание крови
- 3) разделение изотопов урана с помощью диффузии
- 4) взрыв динамита

::005:: Простейшая (эмпирическая) формула указывает

- 1) число атомов в молекуле
- 2) соотношение между числом атомов в веществе
- 3) порядок соединения атомов в молекуле
- 4) молекулярную массу вещества

::006:: относительная формула вещества, относительная молекулярная масса которого равна 142

- 1) 4
- 2) 12
- 3) 7
- 4) 1



::007:: Постоянная Авогадро ( $N_A$ ) – это число молекул, содержащихся в 1 моль любого вещества, это число равно

- 1)  $3 \cdot 10^{23}$  молекул
- 2)  $2,6 \cdot 10^{23}$  молекул
- 3)  $9 \cdot 10^{23}$  молекул
- 4)  $6 \cdot 10^{23}$  молекул

::008:: Объём 0,5 моль водорода ( $H_2$ ) при н.у. равен

- 1) 33,6 л
- 2) 22,4 л
- 3) 11,2 л
- 4) 5,6 л

::009:: Химический элемент – это

- 1) определённый вид атомов
- 2) мельчайшая химически неделимая частица
- 3) определённый вид молекулы
- 4) мельчайшая частица вещества, сохраняющая его свойства

::010:: Количество вещества – это

- 1) величина, показывающая массу 1 моль вещества
- 2) произведение массы вещества на его молярную массу
- 3) масса вещества
- 4) физическая величина, которая означает определённое число структурных единиц (молекул, атомов, ионов и др.) и имеет размерность «моль»

Категория Важнейшие классы и номенклатура неорганических соединений (выбор)

11. К оксидам не относится вещество, формула которого

- 1)  $H_2O$
- 2)  $CO_2$
- 3)  $Na_2O_2$
- 4)  $Na_2O$

12. Гидролизу меди(II)  $Cu(OH)_2$  соответствует оксид, формула которого

- 1)  $CO$
- 2)  $CO_2$
- 3)  $Cu_2O$
- 4)  $CuO$

13. Название вещества, формула которого  $H_3PO_4$

- 1) ортофосфорная кислота
- 2) оксид фосфора
- 3) фосфат натрия
- 4) фосфин

14. Какая из солей нерастворима в воде

- 1) нитрат меди(II)
- 2) карбонат калия
- 3) хлорид бария
- 4) ортофосфат кальция

15. Кислоты это сложные вещества

- 1) состоящие из двух химических элементов, 1 из которых – кислород со степенью окисления – 2
- 2) состоящие из атомов металлов и связанных с ними одного или нескольких гидроксид-ионов
- 3) состоящие из ионов металлов и кислотных остатков
- 4) молекулы которых состоят из атомов водорода и кислотных остатков

16. Вещество, формула которого  $\text{CaH}_2$ , называется

- 1) сульфатом кальция
- 2) оксидом кальция
- 3) гидридом кальция
- 4) хлоридом кальция

17. Определите ряд формул, состоящих только из основных оксидов

- 1)  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$
- 2)  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SeO}_3$
- 3)  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$
- 4)  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

18. Среди указанных солей в воде не растворяется

- 1) карбонат калия
- 2) карбонат кальция
- 3) ортофосфат натрия
- 4) хлорид кальция

19. Какая соль является основной составной частью мрамора и известняка, горных пород, используемых в строительстве, отделочных работах и др.

- 1) хлорид натрия
- 2) фосфат кальция
- 3) карбонат кальция

4) сульфат кальция

20. Общая схема  $\text{Э} \rightarrow \text{ЭО} \rightarrow \text{Э(ОН)}_2$  соответствует цепочке превращений

- 1) кальций  $\rightarrow$  оксид кальция  $\rightarrow$  гидроксид кальция
- 2) натрий  $\rightarrow$  оксид натрия  $\rightarrow$  гидроксид натрия
- 3) алюминий  $\rightarrow$  оксид алюминия  $\rightarrow$  гидроксид алюминия
- 4) сера  $\rightarrow$  оксид серы(VI)  $\rightarrow$  гидроксид серы (VI)

### 3.3 Критерии оценок по дисциплине

#### **10 баллов - десять:**

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы, а также по основным вопросам, выходящим за ее пределы;
- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;
- безупречное владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- выраженная способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации;
- полное и глубокое усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку, использовать научные достижения других дисциплин;
- творческая самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, активное участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

#### **9 баллов - девять:**

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;
- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации в рамках учебной программы;
- полное усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, творческое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

#### **8 баллов - восемь:**

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем поставленным вопросам в объеме учебной программы;
- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;

- владение инструментарием учебной дисциплины (методами комплексного анализа, техникой информационных технологий), умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно решать сложные проблемы в рамках учебной программы;
- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку с позиций государственной идеологии (по дисциплинам социально-гуманитарного цикла);
- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, систематическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

#### **7 баллов - семь:**

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;
- использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), лингвистически и логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

#### **6 баллов - шесть:**

- достаточно полные и систематизированные знания в объеме учебной программы;
- использование необходимой научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;

- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, периодическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

**5 баллов - пять:**

- достаточные знания в объеме учебной программы;
- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

**4 балла - четыре, ЗАЧТЕНО:**

- достаточный объем знаний в рамках образовательного стандарта;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- использование научной терминологии, стилистическое и логическое изложение ответа на вопросы, умение делать выводы без существенных ошибок;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении стандартных (типовых) задач;
- умение под руководством преподавателя решать стандартные задачи в рамках учебной программы;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им оценку;
- работа под руководством преподавателя на практических, лабораторных занятиях, допустимый уровень культуры исполнения заданий.

**3 балла - три, НЕЗАЧТЕНО:**

- недостаточно полный объем знаний в рамках образовательного стандарта;
- знание части основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- использование научной терминологии, изложение ответа на вопросы с существенными лингвистическими и логическими ошибками;
- слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;
- неумение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине;
- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

**2 балла - два, НЕЗАЧТЕНО:**

- фрагментарные знания в рамках образовательного стандарта;
- знание отдельных литературных источников, рекомендованных учебной программой дисциплины;
- неумение использовать научную терминологию, наличие в ответе грубых стилистических и логических ошибок;
- слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;
- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

**1 балл - один, НЕЗАЧТЕНО:**

- отсутствие знаний и компетенций в рамках образовательного стандарта или отказ от ответа.

## 4 Вспомогательный раздел

### 4.1 Учебная программа дисциплины «Неорганическая химия»

Учреждение образования  
«Гомельский государственный университет имени Франциска  
Скорины»

**УТВЕРЖДАЮ**

Ректор  
ГГУ имени Ф. Скорины

\_\_\_\_\_ С.А. Хахомов  
(подпись)

\_\_\_\_\_  
(дата утверждения)

Регистрационный № УД-\_\_\_\_\_/уч.

Модуль «Химия органических и неорганических соединений»

### **ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Учебная программа учреждения образования  
по учебной дисциплине для специальности 6-05-0113-03  
Природоведческое образование (биология и химия)

2024 г.



## **ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА**

### ***1.1. Актуальность изучения дисциплины***

Учебная дисциплина «Общая и неорганическая химия» предусмотрена образовательным стандартом общего высшего образования ОСВО 6-05-0113-03-2023 и учебным планом подготовки студентов по специальности 6-05-0113-03 Природоведческое образование (биология и химия). Учебная дисциплина должна быть основой для дальнейшего изучения химических дисциплин студентами педагогических университетов и способствовать развитию их творческого мышления. Вопросы, рассмотренные в процессе изучения учебной дисциплины, позволяют студентам овладеть основами фундаментальных знаний в области химических наук, освоить фактический материал общей и неорганической химии, сформировать системный подход к пониманию основных закономерностей строения и химического поведения веществ, связи между строением и физико-химическими свойствами соединений.

### ***1.2. Цели и задачи учебной дисциплины***

Целью изучения учебной дисциплины «Общая и неорганическая химия» является формирование у студентов основы системы фундаментальных естественнонаучных знаний и химического мышления, необходимых для понимания физико-химических основ развития природных объектов.

К основным задачам учебной дисциплины относятся:

- знакомство студентов с основными понятиями учебной дисциплины «Общая и неорганическая химия»;
- изучение основных закономерностей строения и химического поведения веществ, протекания химических процессов;
- усвоение взаимосвязи между строением и свойствами соединений;
- формирование навыков решения расчетных и качественных химических задач;
- формирование навыков работы в химической лаборатории.

Содержание учебной дисциплины основывается на базе знаний по химии, физике и математике в объеме программы средней школы и сочетается с дисциплинами «Органическая химия», «Аналитическая химия», «Физическая химия», «Коллоидная химия», а также с рядом дисциплин биологического блока, путем установления межпредметных связей, что способствует усвоению и глубокому пониманию физико-химической сущности биологических наук.

Изучение учебной дисциплины «Общая и неорганическая химия» должно обеспечить формирование у студентов базовых профессиональных компетенций.

### ***1.3 Требования к уровню освоения содержания учебного материала***

В результате изучения дисциплины студент должен закрепить и развить базовые профессиональные компетенции, предусмотренные в учебном плане УО «ГГУ им. Ф. Скорины» специальности учебного плана специальности 6-05-0113-03 Природоведческое образование (биология и химия): владеть классическими разделами химических дисциплин для осуществления учебно-исследовательской деятельности.

### ***1.4 Структура содержания учебной дисциплины***

Содержание дисциплины представлено в виде тем, которые характеризуются самостоятельными укрупненными дидактическими единицами содержания обучения.

Содержание тем опирается на приобретенные ранее студентами компетенции при изучении естественнонаучных дисциплин «Химия», «Математика», «Информатика», «Физика».

### ***1.5 Методы (технологии) обучения***

Основными методами (технологиями) обучения, отвечающими целям изучения дисциплины являются:

- элементы проблемного обучения (проблемное изложение, вариативное изложение, частично-поисковый метод), реализуемые на лекционных занятиях;
- элементы учебно-исследовательской деятельности, реализация творческого подхода, используемые на лабораторных занятиях и при самостоятельной работе.

### ***1.6 Организация самостоятельной работы студентов***

При изучении дисциплины используются следующие формы самостоятельной работы:

- контролируемая самостоятельная работа в виде решения индивидуальных вариантов в аудитории во время проведения лабораторных занятий под контролем преподавателя в соответствии с расписанием;
- управляемая самостоятельная работа, в том числе в виде выполнения индивидуальных расчетных заданий с консультацией преподавателем.

### ***1.7 Диагностика компетенции студента***

Для оценки достижений студентов используется следующий диагностический инструментарий (в скобках какие компетенции проверяются):

- проведение текущих контрольных опросов по отдельным темам.

Форма обучения – дневная, курс 1, семестры – 1,2. 9 зачетных единиц. Всего 324 академических часа, из них: 158 ч аудиторных: 50 ч лекций, 52 ч лабораторных, семинарских занятий – 28 ч., практических занятий – 28 ч.

Формы текущей аттестации – контрольные работы. Формы промежуточной аттестации – экзамен 1 семестр; зачет 2 семестр.

## **СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА**

### **ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

#### **Тема 1 ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ**

Понятие о материи. Конкретные виды материи: вещество и поле. Предмет химии. Разделы химии и их взаимосвязь. Единство химии как науки и ее место в системе естественных наук, связь химии с биологией, физикой и иными науками о природе.

Типы химических частиц: атомы, молекулы, простые и сложные ионы, макромолекулы. Типы химических формул (эмпирическая, молекулярная, структурная, пространственная) и области их применения. Методы определения эмпирических и молекулярных формул химических соединений. Расчеты по химическим формулам. Структурные единицы в химии. Молекулярная и немолекулярная структура, особенности веществ с этими типами структуры.

Закон сохранения массы-энергии и его значение в химии. Закон постоянства состава Пруста. Закон кратных отношений Дальтона. Границы применения этих законов. Закон простых объемных отношений Гей-Люссака. Закон Авогадро и выводы из него. Атомы и молекулы, их размеры и массы. Относительные атомные и молекулярные массы. Постоянная Авогадро. Моль – единица количества вещества. Молярная масса и молярный объем. Молярный объем газа.

#### **Тема 2 КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Классификация веществ в химии: по составу, по структуре, по свойствам. Кислотно-основные свойства как общепринятый принцип классификации. Основные классы неорганических веществ: оксиды, гидроксиды, соли. Общие химические свойства представителей этих классов и генетическая связь между ними. Другие классы неорганических веществ: гидриды, галогенангидриды, интерметаллиды и т.д. Понятие о комплексных соединениях. Номенклатурные правила ИЮПАК для неорганических веществ. Номенклатура оксидов, кислот, оснований, солей. Общие химические свойства и способы получения оксидов, гидроксидов (оснований, кислот, амфотерных гидроксидов). Общие химические свойства и способы получения солей (средних, кислых, основных).

#### **Тема 3 СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Строение атома. Ядро как динамическая система протонов и нейтронов. Устойчивость ядер. Виды радиоактивности. Период полураспада. Ядерные реакции и превращения химических элементов, образование химических элементов в ходе эволюции звезд. Искусственная радиоактивность. "Меченые" атомы и их применение в биологических и палеонтологических исследованиях. Использование ядерной энергии в мирных целях. Корпускулярно-волновой дуализм. Постоянная Планка. Фотоны. Волны де Бройля. Принцип неопределенности Гейзенберга. Квантовомеханическая модель атома водорода. Квантовые числа как параметры, определяющие состояние электрона в атоме. Главное ( $n$ ), орбитальное ( $l$ ), магнитное ( $m_l$ ), спиновое ( $m_s$ ) квантовые числа. Физический смысл квантовых чисел. Понятие об электронном облаке. Атомные орбитали (АО). Основное и возбужденное состояние. Пространственная форма атомных орбиталей ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ). Многоэлектронные атомы. Закономерности заполнения орбиталей в атомах: принцип (запрет) Паули, принцип наименьшей энергии, правило Хунда. Последовательность заполнения АО. Электронные схемы, электронные формулы и электронно-графические схемы атомов.

Периодический закон в свете представлений о строении атома. Периодическая система как естественная система элементов. Периоды, группы, подгруппы. Особенности электронных конфигураций атомов элементов групп А и В. Элементы  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ - семейств. Взаимосвязь местонахождения элемента в периодической системе с электронным строением его атома и свойствами элемента.

#### Тема 4 ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Основные типы химической связи. Ковалентная связь. Метод валентных связей (МВС). Основные положения метода: создание двухцентровых двухэлектронных связей, принцип максимального перекрытия АО. Два механизма образования ковалентной связи: обобществление неспаренных электронов разных атомов (обменный механизм) и донорно- акцепторный механизм. Делокализованная (многоцентровая) химическая связь. Резонансные структуры как более адекватный способ ее описания в рамках метода ВС. Свойства ковалентной связи (длина и энергия как мера прочности связи, насыщаемость, направленность, полярность, поляризуемость) и их количественные характеристики. Направленность и насыщаемость ковалентной связи. Гибридизация АО. Условия устойчивости гибридных АО. Типы гибридизации и геометрия молекул.

Полярность связей и полярность молекул,  $\sigma$  - $\pi$ - и  $\delta$ -связи. Кратность связи. Факторы, влияющие на прочность связи. Поляризуемость ковалентной связи. Зависимость поляризуемости связи от её природы и длины. Влияние прочности, полярности и поляризуемости ковалентных связей на реакционную способность молекул. Понятие о межмолекулярном

взаимодействии. Ориентационное, индукционное, дисперсионное взаимодействия. Связь энергии межмолекулярного взаимодействия с физическими свойствами вещества.

Водородная связь. Межмолекулярная и внутримолекулярная водородная связь. Влияние водородной связи на свойства веществ. Роль водородной связи в биологических процессах.

Метод молекулярных орбиталей (ММО). Основные положения метода: делокализация электронной плотности между всеми ядрами. Метод МО ЛКАО.  $\sigma$ - и  $\pi$ - Молекулярные орбитали как линейные комбинации  $s$ - и  $p$ - атомных орбиталей. Связывающие и разрыхляющие МО. Принципы заполнения МО. Энергетические диаграммы двухатомных молекул и ионов, образованных элементами I и II периодов. Зависимость кратности, энергии и длины связи, а также магнитных свойств вещества от характера заполнения МО в этих частицах. Типы кристаллических решеток, образованные веществами с ковалентной связью. Взаимосвязь между типом кристаллической решетки и свойствами этих веществ. Ионная связь. Свойства ионной связи. Ионные кристаллические решетки. Поляризация и поляризующее воздействие ионов. Свойства веществ с ионным типом связи. Металлическая связь. Особенности электронного строения атомов элементов, способных к образованию металлической связи.

## Тема 5 ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Понятия системы, фазы, процесса. Гомогенные и гетерогенные системы и процессы. Химическая реакция как процесс. Понятия реагента, продукта. Классификацию химических реакций: по типу преобразования, по изменению степени окисления, по агрегатному состоянию реагирующих веществ. Типы уравнений химических реакций: молекулярное, полное и сокращенное ионные, с использованием структурных формул. Схемы реакций. Стехиометрические схемы. Расчеты по химическим уравнениям и стехиометрическим схемам.

Понятие функции состояния. Изменение внутренней энергии системы. Энтальпия. Тепловые эффекты химических реакций. Теплоты образования химических соединений. Закон Гесса и следствия из него.

Энтропия. Законы термодинамики. Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса). Роль энтальпийного и энтропийного факторов в направленности процессов при различных условиях. Предсказание возможности протекания химических реакций и физико-химических процессов. Связь константы равновесия с термодинамическими функциями состояния.

## Тема 6 СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Понятие агрегатного состояния вещества. Основные агрегатные состояния: плазма, газ, жидкость, твердое (кристаллическое и аморфное).

Упорядоченность частиц и особенности их взаимодействия в каждом из агрегатных состояний. Понятие о промежуточных агрегатных состояниях: жидкие кристаллы, пластические кристаллы, аморфные вещества, особенности их строения и свойств, применение. Диаграммы состояния, понятие о критических параметрах. Сверхкритическое состояние вещества. Характеристика дисперсных систем и их классификация. Суспензии, эмульсии и коллоидные растворы. Биологические системы как коллоиды.

## Тема 7 РАСТВОРЫ

Истинные растворы. Механизм процесса растворения. Сольватация (гидратация) при растворении. Энергетика процесса растворения. Особенности воды как растворителя. Растворимость твердых веществ в воде. Коэффициент растворимости и его зависимость от температуры. Кривые растворимости. Насыщенный раствор как динамическая равновесная система. Пересыщенные растворы и условия их устойчивости. Кристаллизация твердых веществ из растворов. Кристаллогидраты. Очистка веществ перекристаллизацией из растворов. Растворимость газов. Зависимость растворимости газов от температуры и их парциального давления. Коллигативные свойства растворов. Закон Генри, закон Рауля. Эбуллиоскопия и криоскопия. Осмос и обратный осмос. Биологическая функция осмоса.

Концентрация растворов. Способы выражения содержания вещества в растворе. Массовая и молярная (мольная) доля растворенного вещества. Массовая концентрация. Молярная концентрация. Моляльность. Расчеты для приготовления растворов различной концентрации. Методика приготовления растворов. Меры безопасности при работе с концентрированными растворами кислот и щелочей.

## Тема 8 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Скорость химической реакции. Понятие о мгновенной и средней скорости. Факторы, влияющие на скорость химических реакций. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Закон действия (действующих) масс. Константа скорости реакции. Влияние площади поверхности на скорость реакции в гетерогенной среде. Зависимость скорости реакции от температуры. Температурный коэффициент скорости реакции, правило Вант-Гоффа.

Понятие об активных молекулах и энергии активации процесса. Уравнение Аррениуса как более точное описание температурной зависимости скорости реакции. Энергетический профиль реакции. Молекулярность и порядок реакции. Механизмы химических реакций. Переходное состояние и интермедиат. Зависимость скорости реакции от стабильности интермедиата. Скорость многостадийного процесса.

Лимитирующая стадия. Понятие о термодинамическом и кинетическом контроле направления процессов.

Катализ. Влияние катализаторов на скорость реакции. Виды катализа: гомогенный, гетерогенный, ферментативный катализ, автокатализ. Механизм каталитического действия. Понятие об ингибиторах. Особенности ферментов как катализаторов. Роль ферментов в биологических процессах.

Свободные радикалы. Понятие о цепных реакциях. Разветвлённые и неразветвлённые цепные реакции.

## Тема 9 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Необратимые и обратимые процессы. Химическое равновесие. Константа химического равновесия. Принцип Ле Шателье. Смещение химического равновесия при изменении концентраций реагентов, давления и температуры.

Определение константы равновесия химической реакции.

## Тема 10 РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролиты и неэлектролиты. Основные положения теории электролитической диссоциации. Работы С. Аррениуса. Механизм диссоциации веществ с различным типом химической связи. Роль полярных молекул воды в процессах диссоциации, ионизации веществ. Механизм гидратации анионов и катионов. Влияние на гидратацию размеров и зарядов ионов. Образование иона гидроксония. Энергетика процесса электролитической диссоциации.

Степень электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Факторы, влияющие на степень диссоциации. Понятие о коэффициенте активности. Применение ЗДМ к процессу диссоциации слабых электролитов. Константа диссоциации. Закон разбавления Оствальда. Смещение равновесия диссоциации слабых электролитов.

Кислоты, основания, соли с точки зрения электролитической диссоциации. Ступенчатая диссоциация. Основной и кислотный типы диссоциации гидроксидов. Амфотерные гидроксиды. Зависимость типа диссоциации и силы гидроксидов от относительной полярности химических связей в молекулах. Протолитическая теория кислот и оснований. Понятие о других теориях кислотно-основного взаимодействия (электронная теория Льюиса, теория жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) Пирсона, теория сольвосистем).

Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Влияние температуры на процесс диссоциации воды. Концентрация ионов водорода в растворах. Водородный показатель (рН). Расчет рН в растворах сильных и слабых электролитов. Значение постоянства величины рН в химических и биологических процессах. Равновесие в насыщенных растворах малорастворимых электролитов. Константа растворимости. Условия образования и растворения осадков. Реакции ионного обмена в

растворах электролитов, их механизм и условия смещения равновесия. Гидролиз. Общие представления о гидролизе различных классов соединений. Гидролиз солей. Различные случаи гидролиза солей. Реакция среды в водных растворах солей. Обратимый и необратимый гидролиз солей. Степень и константа гидролиза. Факторы, смещающие равновесие гидролиза. Объяснение механизма гидролиза солей с точки зрения протолитической теории. Роль гидролиза в химическом синтезе, биологических процессах и процессах выветривания минералов и горных пород.

## Тема 11 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Реакции, протекающие с изменением и без изменения степени окисления атомов элементов. Классификация окислительно-восстановительных реакций (ОВР). Окислители и восстановители. Методы электронного баланса и ионно-электронный (полуреакций). Роль среды в протекании окислительно-восстановительных процессов. Значение ОВР в живой и неживой природе.

Возникновение двойного электрического слоя на границе раздела металл–вода и металл–водный раствор соли металла. Понятие о гальваническом элементе. Водородный электрод сравнения. Стандартные электродные потенциалы. Электрохимический ряд напряжений (стандартных электродных потенциалов) металлов. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы и их связь с изменением энергии Гиббса реакции. Уравнение Нернста и зависимость окислительно-восстановительного потенциала от температуры, рН, концентрации окисленной и восстановленной форм. Предсказание направления ОВР в растворах. Понятие о коррозии металлов.

Электролиз как окислительно-восстановительный процесс. Электролиз расплавов, водных растворов электролитов и его практическое значение. Количественные законы электролиза.

## Тема 12 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Природа химической связи в комплексных (координационных) соединениях. Внешняя и внутренняя сферы комплексов. Комплексообразователи и лиганды. Классификация лигандов. Координационное число и заряд комплексообразователя. Основные классы комплексных соединений.

Электролитическая диссоциация комплексных соединений (первичная и вторичная). Вторичная диссоциация как реакция замещения лигандов молекулами растворителя. Устойчивость комплексных ионов в растворах. Константы нестойкости и устойчивости. Условия образования и разрушения комплексных ионов в растворах. Химические свойства комплексных соединений. Кислотная диссоциация аквакомплексов с образованием аквагидроксо- и гидроксо- комплексов. Объяснение амфотерности гидроксидов и гидролиза солей с точки зрения комплексообразования и



протолитической теории кислотно-основного равновесия. Значение процессов комплексообразования в химии и биологии.

### Тема 13. ВОДОРОД

Атом водорода, изотопы, аллотропия водорода, распространение в природе. Особенности местоположения в периодической системе. Характеристика молекулы водорода с точек зрения МВС и ММО: энергия, длина и кратность связи. Физические и химические свойства водорода. Соединения водорода с металлами и неметаллами: степени окисления атомов элементов и природа химической связи в них; кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Применение водорода. Правила безопасности при работе с водородом.

### Тема 14. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ 17

Общая характеристика атомов элементов и простых веществ. Меры предосторожности при работе с галогенами.

Фтор. Распространение фтора в природе, его физические и химические свойства. Соединения фтора. Фтороводород: свойства, ассоциация молекул. Фтороводородная (плавиковая) кислота, фториды, фторид кислорода. Применение фтора и его соединений.

Хлор. Нахождение в природе, изотопы. Физические и химические свойства хлора. Характер соединений хлора с металлами. Механизм реакции взаимодействия хлора с водородом. Хлороводород, хлороводородная (соляная) кислота. Физические и химические свойства хлоридов, их применение. Взаимодействие хлора с водой, щелочами и иными сложными веществами. Кислородсодержащие соединения хлора: оксиды, кислоты, соли. Хлорноватистая кислота, типы распада в растворе. Гипохлориты, белильная известь. Хлорноватая и хлорная кислоты, их соли. Бертолетова соль. Сравнение силы, устойчивости, окислительных свойств оксокислот хлора. Применение хлора и его соединений. Охрана окружающей среды от загрязнения хлором. Хладагенты (хладоны).

Бром. Иод. Распространение в природе. Физические и химические свойства простых веществ. Бромоводород и иодоводород, бромоводородная и иодоводородная кислоты, их соли. Свойства, применение и сравнительная характеристика силы галогеноводородных кислот и восстановительных свойств их анионов. Кислородные соединения брома и иода.

Сравнительная характеристика оксокислот галогенов с одинаковыми степенями окисления кислотообразующих элементов. Биологическая роль простых веществ и соединений, образованных галогенами.

### Тема 15. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ 16

Общая характеристика атомов элементов и простых веществ.

Кислород. Изотопный состав природного кислорода. Аллотропия кислорода. Химическая связь в молекуле кислорода с точек зрения МВС и

ММО, парамагнетизм кислорода. Физические и химические свойства кислорода. Кислород как окислитель, взаимодействие его с простыми и сложными веществами. Оксиды: способы получения, классификация и свойства. Озон, его свойства, образование в природе. Озоныды металлов. Борьба за сохранение озонового слоя. Применение кислорода и его роль в природе. Водородные соединения кислорода. Вода и пероксид водорода, состав и электронное строение их молекул. Кислотно-основные и окислительно- восстановительные свойства пероксида водорода. Свойства и применение пероксидов металлов. Надпероксиды (супероксиды).

Сера. Сера в природе. Аллотропия серы. Физические свойства ее наиболее важных модификаций. Химические свойства. Водородные соединения серы. Сероводород: физические и химические свойства. Физиологическое действие сероводорода. Сероводородная кислота и сульфиды. Восстановительные свойства сероводорода и сульфидов. Полисульфаны и полисульфиды. Кислородные соединения серы: строение молекул, характер валентных связей. Сера(IV) оксид: физические и химические свойства. Химические свойства сернистой кислоты и сульфитов. Тиосерная кислота, тиосульфаты, их практическое значение. Сера(VI) оксид: физические и химические свойства. Серная кислота. Свойства концентрированной и разбавленной серной кислоты. Взаимодействие с металлами, неметаллами и сложными веществами. Правила обращения с концентрированной серной кислотой. Метод нитрозного и контактного способов получения серной кислоты. Производство серной кислоты и проблема охраны окружающей среды. Олеум и полисерные кислоты. Пиросерная (дисерная) кислота, пиросульфаты (дисульфаты). Соли серной кислоты, их нахождение в природе, свойства и применение. Значение серной кислоты и ее солей в народном хозяйстве. Надсерная (пероксодисерная) кислота и перосульфаты (пероксодисульфаты), их применение. Пероксомоносерная кислота. Политионовые кислоты.

Селен и теллур: физические и химические свойства, использование в современной технике и медицине. Водородные и кислородные соединения селена и теллура. Оксиды селена и теллура и их кислоты.

## Тема 16. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ 15

Общая характеристика атомов элементов и простых веществ.

Азот. Азот в природе. Химическая связь в молекуле азота с точек зрения МВС и ММО, объяснение ее особой устойчивости. Физические и химические свойства, применение азота. Соединения азота с водородом. Аммиак. Электронное строение и геометрия молекулы. Физические и химические свойства аммиака. Окисление аммиака. Способность аммиака к образованию связи по донорно- акцепторному механизму: взаимодействие с водой, кислотами, образование амминкомплексов. Соли аммония, их структура, свойства. Продукты термического разложения различных солей аммония. Реакция замещения атомов водорода в молекуле аммиака. Амиды, имида и

нитриды металлов. Аммиак как растворитель. Практическое использование аммиака и солей аммония. Гидразин: строение молекулы, химические свойства. Гидроксиламин. Азотистоводородная кислота, азиды.

Кислородные соединения азота. Оксиды азота: строение молекул, устойчивость, свойства. Молекула оксида азота(II) с точки зрения ММО. Равновесие димеризации оксида азота(IV). Азотистая кислота, нитриты. Азотная кислота. Электронное строение и геометрия молекулы. Химические свойства азотной кислоты. Взаимодействие с металлами и неметаллами. Царская водка, нитрозилхлорид. Нитраты. Термическое разложение нитратов.

Биологическая роль азота. Азотные удобрения. Охрана окружающей среды от загрязнения оксидами азота. Фосфор. Наиболее важные природные соединения. Аллотропные видоизменения фосфора, их строение и свойства. Токсичность белого фосфора. Фосфиды металлов. Соединения фосфора с водородом. Фосфин. Сравнение геометрии молекул и свойств фосфина и аммиака. Кислородные соединения фосфора. Оксиды фосфора. Оксокислоты фосфора. Фосфорноватистая, фосфористая и фосфорные кислоты: строение молекул, основность. Метафосфаты, полифосфаты. Соли ортофосфорной кислоты, их практическое применение. Галогениды и оксогалогениды фосфора, их применение. Биологическая роль фосфора. Фосфорные удобрения.

## Тема 17. ЭЛЕМЕНТЫ-НЕМЕТАЛЛЫ ГРУППЫ 14

Общая характеристика атомов элементов и простых веществ. Углерод. Углерод в природе. Аллотропия углерода: алмаз, графит, карбин, фуллерены, графен, углеродные нанотрубки; их структура, физические и химические свойства, практическое значение. Тип гибридизации АО углерода в них. Химические свойства углерода. Краткая характеристика водородных соединений углерода. Углерод в органических соединениях. Карбиды металлов, их общая характеристика. Кислородные соединения углерода. Оксид углерода(II). Строение молекулы CO с точек зрения МВС и ММО, химические свойства. Оксид углерода(II) как восстановитель. Физиологическое воздействие оксида углерода(II) и меры безопасности при работе с ним. Первая помощь при отравлении угарным газом. Фосген. Карбонилы металлов. Оксид углерода(IV), строение его молекулы, физические и химические свойства. Оксид углерода(IV) в природе. Экстракция биологически активных веществ сверхкритическим CO<sub>2</sub>. Фотосинтез в зеленых частях растений. Угольная кислота. Карбонаты и гидрокарбонаты: растворимость, гидролиз, термическая устойчивость. Соединения углерода с азотом и галогенами. Синильная (циановодородная) кислота. Цианиды. Цианаты, тиоцианаты, фульминаты. Тетрахлорид углерода. Фторосодержащие углеводороды, понятие о фреонах.

Кремний и его соединения. Кремний в природе. Природные силикаты. Свойства кремния и его применение. Водородные соединения кремния,

отличие их свойств от аналогичных соединений углерода. Силициды металлов. Оксид кремния(IV), его строение. Кварц. Стеклообразное состояние, кварцевое стекло, его применение. Кремниевые кислоты. Силикагель, его применение. Силикаты, растворимое стекло. Полимерные силикаты. Искусственные силикаты. Стекло, цемент, бетон, фарфор, фаянс.

Германий, сравнение свойств его соединений с соединениями кремния.

### Тема 18. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ 13

Общая характеристика атомов элементов, физических и химических свойств простых веществ.

Бор. Аллотропные модификации, важнейшие физические и химические свойства кристаллического бора, его применение. Особенности структуры бороводородов, их свойства. Бориды металлов. Нитрид бора. Оксид и гидроксид бора: структура, свойства, применение. Ортоборная кислота. Бура. Биологическая роль соединений бора.

Алюминий. Физические и химические свойства простого вещества. Алюмотермия. Применение алюминия и его сплавов. Свойства наиболее важных соединений алюминия: оксида, гидроксида, гидроксоалюминатов, солей, их практическое применение.

### Тема 19. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ 1 и 2

Общая характеристика атомов элементов, физических и химических свойств простых веществ. Правила хранения и техника безопасности при работе со щелочными металлами.

Свойства и применение простых веществ и важнейших соединений элементов: гидридов, оксидов, гидроксидов, пероксидов, солей. Меры безопасности при работе со щелочами. Биологическое значение соединений натрия и калия. Калийные удобрения.

### Тема 20. ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12.

Общая характеристика атомов элементов 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 групп.

Физические и химические свойства простых веществ. Элементы семейства железа. Распространение в земной коре, наиболее важные природные соединения, история их открытия. Наиболее важные сплавы железа: чугун, сталь, легированная сталь. Химизм производства чугуна и переработки его в сталь. Производство чугуна и стали. Сравнение свойств важнейших соединений железа, кобальта и никеля (II) и (III), их применение. Ферраты. Биологическая роль соединений железа, кобальта, никеля.

Элементы семейства платины. Распространение в природе. Особенности физических и химических свойств простых веществ, их практическое использование. Свойства наиболее важных соединений элементов, их применение в лабораторной практике, технологии и медицине. Каталитическая активность металлов семейства платины и их соединений.

## 4.2 Перечень рекомендованной литературы

### *Основная*

1. Лекции по общей и неорганической химии : учебное пособие / составители О. Н. Киселева [и др.]. – Самара : Реавиз, 2022. – 215 с. – Режим доступа : для авториз. пользователей : <https://e.lanbook.com/book/326486>
2. Мифтахова, Н. Ш. Общая и неорганическая химия : теория и практика : учебное пособие / Н. Ш. Мифтахова, Т. П. Петрова. – 2-е изд., испр. и доп. – Казань : КНИТУ, 2019. – 336 с. : ил., табл., схем. – Режим доступа : по подписке : <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=683799>

### *Дополнительная*

1. Аликина, И. Б. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учебное пособие / И. Б. Аликина [и др.]. – Люберцы : Юрайт, 2016. – 477 с.
2. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия : учебник / Н. С. Ахметов. – СПб. : Лань, 2014. – 752 с.
3. Бабков, А. В. Общая, неорганическая и органическая химия / А. В. Бабков. – Москва : МИА, 2016. – 568 с.
4. Барагузина, В. В. Общая и неорганическая химия : учебное пособие / В. В. Барагузина, И. В. Богомолова, Е. В. Федоренко. – Москва : РИОР, 2013. – 272 с.
5. Бертини, И. Биологическая неорганическая химия: структура и реакционная способность / И. Бертини. – Москва : Бином, 2014. – 1079 с.
6. Богомолова, И. В. Неорганическая химия : учебное пособие / И. В. Богомолова. – Москва : Альфа-М, 2014. – 32 с.
7. Гаршин, А. П. Общая и неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах, химических реакциях : учебное пособие / А. П. Гаршин. – СПб. : Питер, 2018. – 128 с.
8. Глинка, Н. Л. Общая химия. Задачи и упражнения : учебно-практическое пособие / Н. Л. Глинка. – Москва : Юрайт, 2016. – 238 с.
9. Глинка, Н. Л. Общая химия : учебное пособие / Н. Л. Глинка; под ред. А. И. Ермакова. – Изд. 31-е, исправленное. – Москва : Интеграл - Пресс, 2005. – 727 с.
10. Грибанова, О. В. Общая и неорганическая химия : учебное пособие / О. В. Грибанова. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2019. – 416 с.
11. Иванов, В. Г. Неорганическая химия. Краткий курс / В. Г. Иванов, О. Н. Гева. – Москва : Инфра-М, 2016. – 320 с.
12. Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – Москва : Ленанд, 2018. – 600 с.

13. Князев, Д. А. Неорганическая химия : учебник / Д. А. Князев, С. Н. Смартыгин. – Люберцы : Юрайт, 2016. – 592 с.
14. Мартынова, Т. В. Неорганическая химия : учебник / Т. В. Мартынова, И. И. Супоницкая, Ю. С. Агеева. – Москва : Инфра-М, 2017. – 720 с.
15. Общая и неорганическая химия : учебное пособие / под ред. В. В. Денисова, В. М. Таланова. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2018. – 144 с.
16. Павлов, Н. Н. Общая и неорганическая химия : учебник / Н. Н. Павлов. – СПб. : Лань, 2011. – 496 с.
17. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия : в 2 т. : учебник / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. – Люберцы : Юрайт, 2016.
18. Хаданович, А. В. Неорганическая химия. Строение атома. Периодический закон Д. И. Менделеева. Химическая связь : практическое пособие / А. В. Хаданович. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2018. – 37 с. – Режим доступа : <http://elib.gsu.by/handle/123456789/6281/>
19. Хаданович, А. В. Общая и аналитическая химия: строение вещества, закономерности протекания химических реакций : практическое руководство / А. В. Хаданович, С. М. Пантелеева. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2019. – 47 с. – Режим доступа : <http://elib.gsu.by/handle/123456789/6347>.
20. Хрущева, И. В. Общая и неорганическая химия : учебник / И. В. Хрущева. – СПб. : Лань, 2016. – 496 с.