

ИТМО

Д.А. Королев, Д.Д. Карцев, Е.А. Назарова,
П.В. Кривошапкин

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
ПО КУРСАМ ОБЩЕЙ, НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**



Санкт-Петербург
2025

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**Д.А. Королев, Д.Д. Карцев, Е.А. Назарова,
П.В. Кривошапкин**

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
ПО КУРСАМ ОБЩЕЙ, НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО

по направлениям подготовки

03.03.02 – Физика;

04.03.01 – Химия;

05.03.06 – Экотехнологии и устойчивое развитие;

12.03.03 – Фотоника и оптоинформатика;

12.03.04 – Биоинженерия;

12.03.05 – Лазерные технологии;

16.03.01 – Техническая физика;

18.03.01 – Химическая технология;

18.03.02 – Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии;

19.03.01 – Биотехнология

в качестве учебно-методического пособия для реализации основных
профессиональных образовательных программ высшего образования
бакалавриата

ИТМО

Санкт-Петербург

2025

Королев Д.А., Карцев Д.Д., Назарова Е.А., Кривошапкин П.В., Учебно-методическое пособие по курсам общей, неорганической и физической химии – СПб: Университет ИТМО, 2025. – 116 с.

Рецензент: Чежина Наталья Владимировна, д.х.н., профессор Института химии СПбГУ;

Настоящее пособие предназначено для самостоятельной и аудиторной работы студентов бакалавриата университета ИТМО, а также для сопровождения циклов лабораторных работ по курсам общей, неорганической и физической химии. Пособие является дополненным и переработанным пособием, выпущенным нами ранее [1], содержит по необходимым разделам учебных курсов краткий словарь основных терминов и определений, разбор типовых задач и задачи для самостоятельного решения, краткий конспект курса лекций по неорганической химии и соответствующее учебным курсам описание лабораторных работ.

ИТМО

Университет ИТМО – национальный исследовательский университет, ведущий вуз России в области информационных, фотонных и биохимических технологий. Альма-матер победы телей международных соревнований по программированию – ICPC (единственный в мире семикратный чемпион), Google Code Jam, Facebook Hacker Cup, Яндекс.Алгоритм, Russian Code Cup, Topcoder Open и др. Приоритетные направления: IT, фотоника, робототехника, квантовые коммуникации, трансляционная медицина, Life Sciences, Art&Science, Science Communication. Входит в ТОП-100 по направлению «Автоматизация и управление» Шанхайского предметного рейтинга (ARWU) и занимает 74 место в мире в британском предметном рейтинге QS по компьютерным наукам (Computer Science and Information Systems). Представлен в мировом ТОП-200 по телекоммуникационным технологиям (Telecommunication engineering), а также в ТОП-300 по нанонаукам и нанотехнологиям (Nanoscience & Nanotechnology) ARWU. Входит в ТОП-200 по инженерным наукам (Engineering and Technology), в ТОП-300 по физике и астрономии (Physics & Astronomy), наукам о материалах (Materials Sciences), а также по машиностроению, аэрокосмической и промышленной инженерии (Mechanical, Aeronautical & Manufacturing Engineering) рейтинга QS. Лидер проекта «Приоритет – 2030».

© Университет ИТМО, 2025

© Авторы, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
РАЗДЕЛ 1. ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ.....	7
Тема I. Основные классы неорганических соединений.....	7
Тема II. Атомно-молекулярное учение, фундаментальные законы химии	10
Тема III. Строение атома и Периодический закон. Химическая связь.....	12
Тема IV. Основы химической термодинамики, изменение энтальпии.....	20
Тема V. Изменение энергии Гиббса химических реакций	25
Тема VI. Химическое равновесие, вычисление константы равновесия из термодинамических характеристик системы.....	28
Тема VII. Растворы	32
Тема VIII. Окислительно-восстановительные реакции	39
Тема IX. Восстановительный потенциал.....	45
РАЗДЕЛ 2. КРАТКИЙ КОНСПЕКТ КУРСА ЛЕКЦИЙ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	51
Тема X. VII группа Периодической системы. Галогены и химия марганца.....	51
Тема XI. VI группа Периодической системы. Халькогены и химия хрома.....	58
Тема XII. V группа Периодической системы. Пниктогены	66
Тема XIII. IV группа Периодической системы. Углерод, кремний и подгруппа германия	69
Тема XIV. III группа Периодической системы. Бор, алюминий	75
Тема XV. II группа Периодической системы. Бериллий, магний, щелочноземельные металлы и подгруппа цинка.....	78
РАЗДЕЛ 3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	81
Цикл лабораторных работ по курсам "Основы химии", "Общая химия", «Физическая химия», «Общая и неорганическая химия»	
Лабораторная работа 1.1. Основные классы неорганических соединений	82
Лабораторная работа 1.2. Приготовление раствора заданной концентрации	82

Лабораторная работа 1.3. Определение константы диссоциации слабых кислот методом прямой кондуктометрии	85
Лабораторная работа 1.4. Водородный показатель	88
Лабораторная работа 1.5. Гидролиз	90
Лабораторная работа 1.6. Действие кислот и щелочей на металлы и неметаллы	91
Лабораторная работа 1.7. Примеры окислительно-восстановительных реакций	93
Лабораторная работа 1.8. Электролиз	95
Цикл лабораторных работ по курсу "Неорганическая химия"	
Лабораторная работа 1. Элементы VII группы.....	95
Лабораторная работа 2. Элементы VI группы	98
Лабораторная работа 3. Элементы V группы	100
Лабораторная работа 4. Элементы IV группы	101
Лабораторная работа 5. Элементы III группы	103
Литература.....	104
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	105
Таблица 1. Стандартные энтальпии образования и стандартные энтропии некоторых веществ	105
Таблица 2. Константы диссоциации кислот и оснований	107
Таблица 3. Плотности водных растворов некоторых кислот при 18°C (г/см ³) .	108
Таблица 4. Электрохимический ряд напряжений металлов.....	108
Таблица 5. Стандартные восстановительные потенциалы в кислом растворе (pH = 0).....	108
Таблица 6. Стандартные восстановительные потенциалы в щелочном растворе (pH = 14).....	110
Таблица 7. Стандартные восстановительные потенциалы для отдельных элементов	111

Для изучения курса общей и неорганической химии рекомендуются учебники и учебные пособия:

А. В. Суворов, А. Б. Никольский. Общая химия. СПб. Химия, 1994;

А.И. Горбунов, А.А. Гуров, Г.Г. Филиппов, В.Н. Шаповал. Теоретические основы общей химии. М. МГТУ им. Баумана, 2001;

Л. Полинг. Общая химия. М. Мир, 1974;

Л. С. Лилич, М. К. Хрипун. Растворы как химические системы. СПб. Изд. СПбГУ, 1994.

Н.С. Ахметов. Общая и неорганическая химия. Санкт-Петербург: Лань, 2014.

Д.А. Королев, П.В. Кривошапкин, Методическое пособие по курсам общей, неорганической и физической химии, учебно-методическое пособие. СПб. Изд. Университета ИТМО, 2021.

Справочный материал, необходимый для решения предложенных задач, приведен в приложении. При необходимости рекомендуется пользоваться справочниками:

А. И. Ефимов. Свойства неорганических соединений. Л. Химия, 1983;

Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. Константы неорганических веществ. Справочник. М. Изд. Дрофа. 2006.

ВВЕДЕНИЕ

Химия – наука, изучающая строение и состав вещества, процессы их превращения, сопровождающиеся изменением как состава, так и строения. В химическом процессе происходит перегруппировка атомов, разрыв химических связей в исходных веществах и образование химических связей в продуктах реакции. В результате химических реакций происходит превращение химической энергии в теплоту, свет и пр.

Химия как наука в своем современном представлении являет собой систему отдельных и в то же время тесно связанных областей: общей, неорганической, аналитической, органической, физической, коллоидной химии, кристаллохимии, биохимии, геохимии, космохимии, электрохимии и т.д. Основой химической науки являются атомно-молекулярное учение, закон сохранения материи, Периодический закон и теория строения вещества, а также учение о химическом процессе.

В результате изучения курсов «Общая химия», «Общая и неорганическая химия», «Основы химии», «Неорганическая химия» и «Физическая химия» студент должен знать основные понятия и научные законы химии, освоить закономерности протекания химических процессов и уметь использовать их в профессиональной деятельности.

Кроме того, студент освоит следующие компетенции. Будет способен осуществлять профессиональную деятельность с учетом экономических, финансовых, экологических, интеллектуально-правовых, социальных и других ограничений на всех этапах жизненного цикла профессиональной подготовки. Обязан владеть элементарными навыками деятельности на основе оценки их эффективности и получаемых результатов. Должен быть способен к теоретическим и экспериментальным исследованиям в области профессиональной деятельности, включая постановку эксперимента, верификацию результатов, анализ и интерпретацию получаемых экспериментальных и теоретических данных.

Данное учебно-методическое пособие является дополненной и переработанной версией нашего предыдущего пособия [1], в настоящей редакции в него включен краткий конспект курса лекций по неорганической химии, который освещает вопросы, напрямую связанные с лабораторным практикумом по дисциплине «Неорганическая химия». Это должно помочь обучающимся как в общем понимании происходящих процессов по ходу проведения опытов в лабораторном практикуме, так и при написании уравнений химических реакций.

РАЗДЕЛ 1. ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Тема I. Основные классы неорганических соединений

Основные понятия и определения

Простые вещества

Металлы – совокупность химических элементов, которые в виде простых веществ имеют характерные свойства, называемые металлическими (высокие значения электро- и теплопроводности, ковкость, пластичность, блеск). При образовании химической связи металлы, как правило, относительно легко отдают электроны.

Металлы в Периодической системе делят на переходные и непереходные. *Переходными* металлами называются те, в атомах которых происходит заполнение *d*- или *f*-подуровня, все прочие металлы, которые относятся к *s*- и *p*-элементам, называются *непереходными*.

Неметаллы – совокупность химических элементов, которые в виде простых веществ обладают свойствами, противоположными свойствам металлов (низкая теплопроводность, отсутствие электропроводности, хрупкость, отсутствие блеска). При образовании химической связи неметаллы, как правило, относительно легко принимают электроны [1].

Оксиды

Оксиды – группа бинарных соединений, одним из которых всегда является кислород в степени окисления -2.

Солеобразующие оксиды

Кислотные оксиды (ангидриды) образованы либо атомами неметалла (SO_2 , Cl_2O_7 , NO_2 и т. д.), либо переходными металлами в высших степенях окисления (Mn_2O_7 , ReO_3 , OsO_4 и т. д.). Им соответствуют кислоты (NO_2 – HNO_3 , Mn_2O_7 – HMnO_4). Реагируют с основными оксидами и основаниями с образованием солей.

Основные оксиды образованы непереходными металлами и переходными металлами в низших степенях окисления (Na_2O , MnO , CoO и т. д.). Им соответствуют основания (CoO – Co(OH)_2 , Na_2O – NaOH). Реагируют с кислотными оксидами и кислотами с образованием солей.

Амфотерные оксиды образованы некоторыми переходными (Zn , Cr , Fe и др.) и непереходными (Be , Al , Ga) металлами. Реагируют как с кислотными, так и с основными оксидами, с кислотами и с основаниями [1].

Несолеобразующие оксиды

Таким оксидам не соответствуют ни кислоты, ни основания (NO , CO).

Гидроксиды

Основные гидроксиды (основания) – вещества, образованные металлом (ионом аммония) и гидроксогруппой с общей формулой $M(OH)_n$. Основания бывают *однокислотными* (одна гидроксогруппа – NaOH) и *многокислотными* (несколько гидроксогрупп – $Al(OH)_3$, $Ba(OH)_2$). Сильные основания (*щелочи*) – все водорастворимые основания. Слабые основания являются плохо растворимыми в воде (исключение – гидроксид аммония) [1].

Типичные сильные и слабые основания

Сильные	Слабые
NaOH	NH_4OH
KOH	$Mg(OH)_2$
RbOH	$Ca(OH)_2$ (известковое
CsOH	молоко)
$Ca(OH)_2$ (известковая	$Al(OH)_3$
вода)	$Cr(OH)_3$
$Sr(OH)_2$	$Fe(OH)_2$
$Ba(OH)_2$	$Fe(OH)_3$
	$Co(OH)_2$
	$Ni(OH)_2$
	$Cu(OH)_2$
	$Zn(OH)_2$

Кислотные гидроксиды (кислоты) – вещества, образованные атомами водорода и кислотным остатком с общей формулой H_nX_m . Кислотный остаток может содержать атомы кислорода, тогда кислота называется *кислородсодержащей* (азотистая HNO_2 , хлорная $HClO_4$, серная H_2SO_4 и т. д.), если в кислотном остатке нет атомов кислорода, такая кислота называется *бескислородной* и к гидроксидам не относится (плавиковая HF, сероводородная H_2S , и т. д.)

Кислоты бывают *одноосновными* (один ион водорода – азотная HNO_3 , соляная HCl и т. д.) и *многоосновными* (два и более ионов водорода – сернистая H_2SO_3 , фосфорная H_3PO_4 , тиосерная $H_2S_2O_3$ и т. д.).

Сильные кислоты практически полностью распадаются (диссоциируют) в растворе с образованием ионов водорода. Слабые кислоты диссоциируют в растворе только частично [1].

Типичные сильные и слабые кислоты

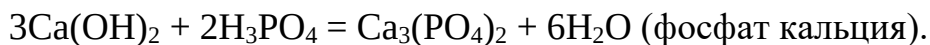
Сильные	Слабые
Хлороводородная (соляная) HCl	Фтороводородная (плавиковая) HF

Бромоводородная	HBr	Угольная	H ₂ CO ₃
Йодоводородная	HI	Сероводородная	H ₂ S
Серная	H ₂ SO ₄	Сернистая	H ₂ SO ₃
Азотная	HNO ₃	Азотистая	HNO ₂
Хлорноватая	HClO ₃	Хлористая	HClO ₂
Хлорная	HClO ₄	Хлорноватистая	HClO
Йодная	H ₅ IO ₆	Фосфорная	H ₃ PO ₄

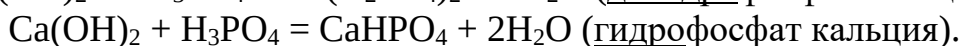
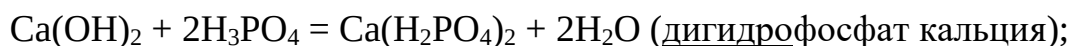
Соли

Соли – соединения, образованные катионом металла (или аммония) и анионом кислотного остатка.

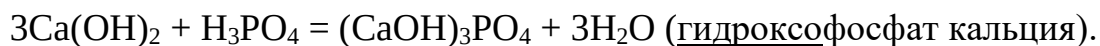
Средняя соль – продукт полного замещения ионов водорода кислоты на металл (продукт полного замещения гидроксогрупп основания на кислотный остаток):



Кислая соль – продукт неполного замещения ионов водорода кислоты на металл:



Основная соль – продукт неполного замещения гидроксогрупп основания на кислотный остаток:



Смешанная соль – соединение, образованное катионом металла и двумя разными кислотными остатками ($\text{CaOCl}_2 = \text{CaCl}(\text{ClO})$ – хлорид-гипохлорит кальция; AlClSO_4 – сульфат-хлорид алюминия).

Двойная соль – соединение, образованное несколькими катионами металлов и одним кислотным остатком (KAlSO_4 – сульфат калия-алюминия).

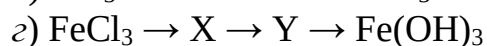
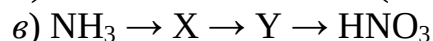
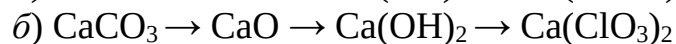
Комплексная соль – соединение, содержащее комплексный ион ($\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ – гексахлороплатинат калия; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ – хлорид гексаамминкобальта(II)).

Также к группе солей относят *кристаллогидраты* – соединения, содержащие одну или несколько молекул воды в кристаллическом состоянии. Например, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – пентагидрат сульфата меди (II), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – дигидрат сульфата кальция [1].

Задачи

1. Изобразите графические формулы следующих соединений: H_2SeO_4 , H_3PO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, H_3PO_3 (двухосновная кислота).
2. Приведите эмпирические формулы и назовите ангидриды следующих кислот: HNO_3 , HPO_3 , H_3AsO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, HNO_2 .
3. Какие гидроксиды соответствуют следующим оксидам: Ga_2O_3 , CO_2 , WO_3 , Cl_2O_7 , P_4O_{10} , Al_2O_3 ?

4. Напишите уравнения реакций для осуществления следующих цепочек превращений:



Тема II. Атомно-молекулярное учение, фундаментальные законы химии

Основные понятия и определения

Атом – наименьшая частица вещества, определяющая свойства конкретного химического элемента.

Молекула – сложная частица, состоящая из атомов, определяющая химические свойства вещества.

Химический элемент – совокупность атомов, имеющих одинаковый заряд ядра.

Относительная атомная (молекулярная) масса A_r (M_r) – число, показывающее, во сколько раз масса данного атома (молекулы) больше, чем 1/12 массы атома изотопа углерода ^{12}C , единицы измерения – атомные единицы массы (а.е.м.).

Моль – количество вещества, содержащее столько же частиц вещества (атомов, ионов, молекул), сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода ^{12}C .

Молярная масса (M) – масса одного моля вещества, определяется отношением массы вещества (m) к его количеству, измеряется в г/моль:

$$M = \frac{m}{n}.$$

Молярный объем (V_m) – объем одного моля газа определяется отношением объема газа (V) к его количеству, измеряется в л/моль:

$$V_m = \frac{V}{n}.$$

Массовая доля элемента X в соединении B_nX_m равна отношению атомной массы элемента $A(X)$, с учетом числа его атомов (m), к молярной массе соединения:

$$\omega(X) = \frac{A(X)k}{M(B_nX_m)}.$$

Фундаментальные законы химии

Закон сохранения массы: масса системы в закрытой системе при химических превращениях остается постоянной (Ломоносов, 1748 г.; Лавуазье, 1789 г.).

Закон Авогадро: в равных объемах газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул (Авогадро, 1811 г.).

Следствия из закона Авогадро:

- при одинаковых внешних условиях (температуре, давлении) одно и то же число молекул будет занимать одинаковый объем;
- массы двух газов, взятых в равных объемах и при одних и тех же условиях, должны относиться друг к другу как их молярные массы.
- при нормальных условиях (н.у.) 1 моль любого газа занимает объем 22.4 л (нормальные условия – $p^0 = 1$ атм или 760 мм рт. ст. и $T^0 = 0^\circ\text{C}$ или 273 К).

Число Авогадро (N_A) – физическая константа, равная числу структурных единиц (атомов, ионов или молекул) в 1 моле вещества, равна $6.02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Закон постоянства состава: любое химически чистое вещество молекулярного состава, независимо от способа его получения, состоит из одних и тех же химических элементов (Пруст, 1799 г.).

Закон простых кратных отношений: если два химических элемента образуют несколько соединений, то массы одного из элементов, приходящиеся на одну и ту же массу другого элемента, относятся как небольшие целые числа (Дальтон, 1804 г.).

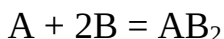
Закон простых объемных отношений: объемы реагирующих газов при одинаковых условиях относятся друг к другу и к объему газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа (Гей-Люссак, 1805 г.).

Закон Дальтона: сумма парциальных давлений газов в смеси равна общему давлению газовой смеси (Дальтон, 1801 г.).

Парциальное давление газа – давление, которое создавал бы газ, если бы он полностью занимал объем газовой смеси при той же температуре.

Закон химических эквивалентов: вещества взаимодействуют друг с другом и образуются в количествах, равных их эквивалентам (Рихтер, 1792 г.).

Таким образом, для реакции



закон эквивалентов запишется в виде

$$n_{\text{э}}(A) = n_{\text{э}}(B).$$

Количество вещества эквивалента ($n_{\text{э}}$) – это количество вещества, которое может замещать, присоединять, высвобождать или каким-либо другим способом быть эквивалентно 1 моль ионов водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или 1 моль электронов в окислительно-восстановительных реакциях (ОВР). Связано с количеством вещества через фактор эквивалентности, измеряется в (моль экв):

$$n_{\text{э}} = n f.$$

Молярная масса эквивалента ($M_{\text{э}}$) – масса одного моля эквивалента, измеряется в г/(моль экв):

$$M_{\text{э}} = M f.$$

Молярный объем эквивалента ($V_э$) – масса одного моля эквивалента, измеряется в л/(моль экв):

$$V_э = Vf .$$

Тема III. Строение атома и Периодический закон. Химическая связь

Основные понятия и определения

Атом – электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и электронов.

Атомное ядро – устойчивая совокупность из протонов и нейтронов. **Протон** – элементарная частица, имеющая положительный заряд (+1 отн. ед. заряда). **Нейтрон** – элементарная частица, не имеющая заряда. Массы протона и нейтрона одинаковы и равны $1.67 \cdot 10^{-27}$ кг.

Электрон – элементарная частица, имеющая отрицательный заряд (-1 отн. ед. заряда) и массу $9.11 \cdot 10^{-31}$ кг. Число электронов в атоме равно порядковому номеру элемента в Периодической системе (Z).

Ион – заряженная частица, которая получается из атома путем отрыва электронов или в результате их присоединения. В результате отрыва электрона(ов) получается положительный ион (катион), а в результате присоединения электрона(ов) – отрицательный ион (анион).

Изотоп – тип атомов, имеющих одинаковое количество протонов (и электронов), но разное число нейтронов. Именно из-за наличия изотопов у химических элементов их атомная масса является дробной величиной. Число нейтронов равно $N = A - Z$, где A – атомная масса элемента, округленная до целочисленного значения.

Модель атома по Бору (постулаты Бора):

- ❖ электрон вращается вокруг ядра только по строго определенным (стационарным) орбитам;
- ❖ при движении электрона по орбитам нет поглощения или выделения энергии;
- ❖ при переходе с одной орбиты на другую происходит выделение либо поглощение энергии.

Уравнение Шредингера – уравнение квантовой механики, описывающее состояние и энергию электрона в атоме. В самом простом случае выглядит следующим образом:

$$\hat{H}\Psi_{n,l,m} = E\Psi_{n,l,m},$$

где $\hat{H}$ – оператор Гамильтона (гамильтониан, полная энергия) системы; E – собственные значения гамильтониана (энергия электрона); $\Psi_{n,l,m}$ – собственные функции гамильтониана (волновая функция электрона).

Квантовая механика – раздел физики, рассматривающий поведение и взаимодействие элементарных частиц, как протон, нейтрон и электрон (частицы микромира) со своим, особым математическим аппаратом. Одним из

основных принципов в квантовой механике является принцип неопределенности Гейзенберга.

Принцип неопределенности Гейзенберга – соотношение, в соответствии с которым оказывается невозможным точное определение координаты частицы (x) микромира, если известно точное значение величины импульса p (энергии) частицы, либо оказывается невозможным точное значение импульса (энергии) частицы, если известна ее координата; он выражается следующим образом:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2},$$

где $\hbar$ – поправленная постоянная Планка ($\hbar$), $\hbar = h/2\pi$.

Иными словами, принцип неопределенности Гейзенберга дает возможность точно определить либо только координату частицы, либо только ее импульс (энергию).

Корпускулярно-волновой дуализм – свойство частиц микромира (протона, нейтрона, электрона и др.) в квантовой механике, в соответствии с которым каждая частица одновременно обладает как свойствами конечной частицы заданной массы, так и свойствами волны (массы не имеет).

Волновая функция электрона $\Psi_{n,l,m}$ – функция, определяющая состояние электрона в атоме, является решением уравнения Шредингера, зависит от квантовых чисел. Сама по себе физического смысла не имеет, но квадрат ее модуля $|\Psi_{n,l,m}|^2$ определяет вероятность нахождения электрона в конкретной области пространства вокруг ядра атома.

Атомная орбиталь (АО) – область пространства вокруг ядра, где вероятность обнаружить электрон наибольшая. Каждая атомная орбиталь задается набором трех квантовых чисел (n, l, m).

Квантовые числа электрона (n, l, m, s) – совокупность чисел, появляющихся из решения уравнения Шредингера (n, l, m) и характеризующих состояние электрона в атоме.

Всего квантовых чисел электрона четыре:

- ❖ **главное квантовое число (n)** – определяет энергию электрона в атоме, а также размер атомной орбитали (ее протяженность в пространстве) и число подуровней энергетического уровня. Принимает значения 1, 2, 3, 4, ... $+\infty$.
- ❖ **орбитальное (побочное) квантовое число (l)** – определяет орбитальный момент количества движения электрона и его энергию в атоме и форму АО, на которой находится электрон. Принимает значения 0, 1, ..., ($n - 1$) и обозначает энергетический подуровень. Для орбитального квантового числа часто используют буквенные обозначения – s ($l = 0$); p ($l = 1$); d ($l = 2$); f ($l = 3$) и т.д.
- ❖ **магнитное квантовое число (m)** – определяет пространственную ориентацию АО. Принимает значения $-l, \dots, 0, \dots, +l$, всего $(2l + 1)$ значений.

❖ *спиновое квантовое число (s)* – определяет собственный момент количества движения электрона. Принимает значения $\pm 1/2$.

Энергетический уровень – совокупность АО, имеющих одинаковое значение главного квантового числа. Каждый энергетический уровень состоит из одного или нескольких подуровней.

Энергетический подуровень – совокупность АО, имеющих разные значения l при фиксированном n .

Принцип Паули: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех квантовых чисел (n, l, m, s).

Правило Хунда: заполнение орбиталей электронами в атоме происходит таким образом, чтобы суммарный спин атома был наибольшим.

Правило Клечковского: 1. электроны в атоме заполняют орбитали в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$); 2. если сумма ($n + l$) одинакова для орбиталей, то первой будет заполняться орбиталь с меньшим главным квантовым числом n .

Электроны заполняют АО в следующем порядке:

	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	5p	6s	4f	5d	6p
$n+l$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	7	7	7
n	1	2	2	3	3	4	3	4	5	5	6	4	5	6

Кайносимметрия – явление, при котором в атоме происходит заполнение электронами орбитали (или ее вовлечение в химическую связь), не имеющей себе аналога по квантовым числам из всех уже заполненных орбиталей (т. е. появляющейся в атоме впервые). Кайносимметричными орбиталями в атоме являются 1s-, 2p-, 3d- и 4f-орбитали. Элементом-каиносимметриком будет тот тип атомов, в котором происходит заполнение электронами данных орбиталей или использование их в химической связи.

Энергия ионизации (I) – энергия, необходимая для отрыва электрона от атома (или катиона). Всегда является положительной по знаку величиной, поскольку для этого процесса необходимо затрачивать энергию.

Сродство к электрону (A) – энергия, которая выделяется или поглощается при присоединении электрона к атому (или аниону). Может быть как отрицательной, так и положительной величиной.

Электроотрицательность ($ЭО$) – характеристика атома, определяющая его способность смещать электронную плотность в свою сторону. Существуют разные шкалы ЭО, в которых эта величина может иметь размерность или быть безразмерной. Наиболее известны шкалы ЭО по Полингу, Малликену и Оллреду – Рохову.

Первые упоминания о разделении всех известных химических элементов на электроположительные и электроотрицательные относятся к 1895 г. и сделаны Томсеном.

В 1932 г. Полинг количественно оценивает значения электроотрицательности, основываясь на том факте, что энергия связи между двумя различными атомами А – В (E_{AB}) больше, чем среднее значение энергий связи для пар одинаковых атомов А – А (E_{AA}) и В – В (E_{BB}). В своей книге [2] Полинг приводит для разности ЭО два соотношения, основываясь на термохимических данных по энергиям диссоциации (коэффициент 23 появляется, потому что энергии диссоциации измеряются в ккал/моль):

$$E_{AB} = \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) + 23(\chi_A - \chi_B)^2;$$

$$E_{AB} = \sqrt{E_{AA}E_{BB}} + 23(\chi_A - \chi_B)^2.$$

Одно соотношение базируется на среднем арифметическом энергий диссоциации связей в гомоатомных соединениях, другое – на их среднем геометрическом, причем сам Полинг отмечает лучшую сходимость результатов для среднего геометрического, хотя сам он использовал по непонятным причинам среднее арифметическое. Так или иначе, чаще приходится сталкиваться со средним арифметическим энергий диссоциации гомоатомных связей:

$$\chi_A - \chi_B = (\text{эВ})^{-1/2} \sqrt{E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})},$$

фактор $(\text{эВ})^{-1/2}$ введен искусственно, обеспечивая безразмерный результат разности ЭО при условии, что энергии диссоциации измеряются в эВ.

Следует обратить внимание, что соотношения Полинга не дают конкретного значения ЭО отдельного элемента, а только их разность, поэтому в шкале Полинга необходимо выбрать некую «точку отсчета», для того чтобы вычислить значения ЭО других атомов. Полингом для этой цели был выбран водород, и его значение ЭО принято 2.1.

По Малликену (1934) [3, 4] величина ЭО атома определяется как полусумма первого потенциала ионизации и сродства к электрону, измеряется в эВ или кДж/моль:

$$\chi = 1/2(I_1 + A).$$

Использованные фундаментальные характеристики атомов Малликеном позволяют назвать эту шкалу абсолютной, в отличие от относительной шкалы Полинга. Величины ЭО по Малликену часто называют *орбитальными электроотрицательностями*. Для того, чтобы привести шкалы Полинга и Малликена в соответствие друг с другом, на практике используют линейное преобразование абсолютных величин ЭО по Малликену к величинам ЭО наиболее близким шкале Полинга [5]:

$$\chi = 0.187(I_1 + A) + 0.17 \text{ (эВ)}.$$

Оллред и Рохов в 1958 г. [6] связали ЭО атома с эффективным зарядом, который испытывает электрон – чем выше эффективный заряд на единицу площади поверхности атома, тем более выраженной становится тенденция притягивать электрон. Эффективный заряд ядра (Z^*) определяется по Слэтеру, а площадь поверхности атома пропорциональна квадрату ковалентного радиуса атома (r_c , Å):

$$\chi = 0.359 \frac{Z^*}{r_c^2} + 0.744.$$

В 1961 г. Оллред пересмотрел и уточнил шкалу Полинга, основываясь на более точных и обширных термодимических данных. Эта шкала ЭО рекомендована для использования в настоящее время ИЮПАК и является наиболее употребительной. Она также является относительной, где принято «эталонное» значение ЭО водорода, равное 2.2, а значения ЭО определяются также, как и у Полинга.

Для ковалентных соединений:

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.208(\text{эВ})^{-1/2} \sqrt{E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})};$$

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.208(\text{эВ})^{-1/2} \sqrt{E_{AB} - (E_{AA}E_{BB})^{1/2}};$$

для ионных соединений типа MX_n :

$$|\chi_M - \chi_X| = 0.208(\text{эВ})^{-1/2} \sqrt{\frac{-\Delta_f H_{298}^\circ(\text{MX}_n)}{n}}.$$

На рис. 1 продемонстрировано изменение величин ЭО атомов в зависимости от их атомного номера.

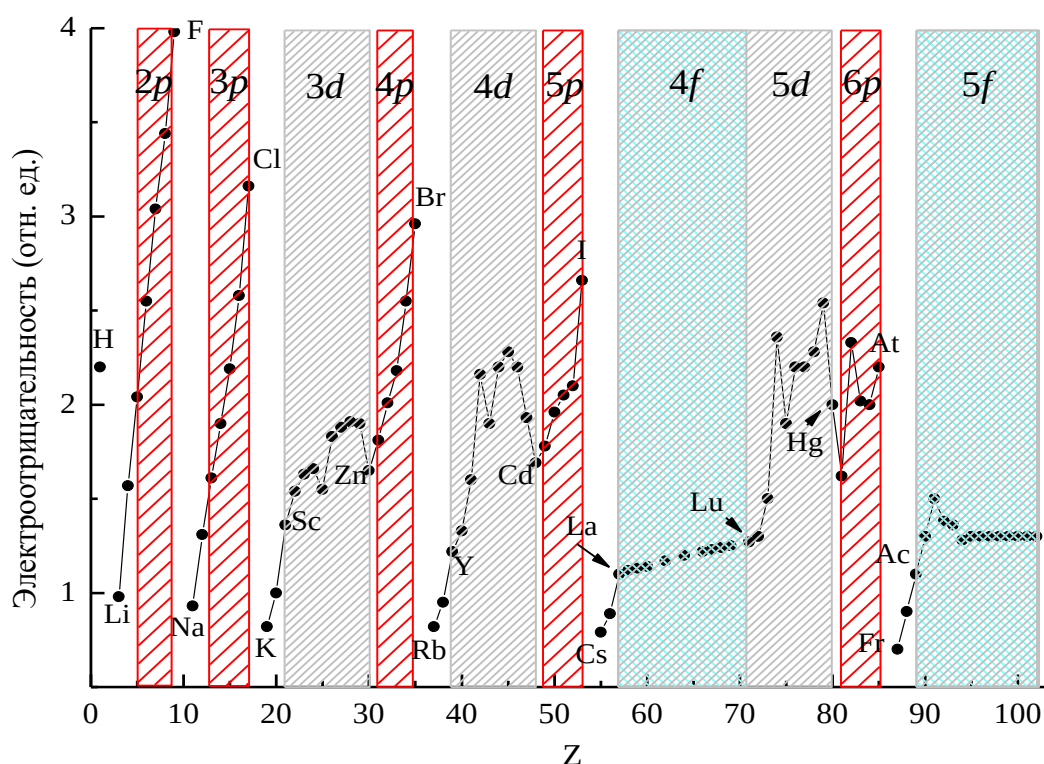


Рис.1. Зависимость ЭО (по пересмотренной шкале Полинга) от порядкового номера элемента (Z) в Периодической системе (благородные газы не показаны).

Следует упомянуть также шкалу Аллена (1989 г.) [7], в которой ЭО атома пропорциональна средней энергии связи валентных s - и p -электронов в атоме:

$$\chi = \frac{n_s \varepsilon_s + n_p \varepsilon_p}{n_s + n_p} (\text{эВ}),$$

где n_s и n_p — число валентных s - и p -электронов; ε_s и ε_p — одноэлектронные энергии s - и p -электронов в атоме.

Одноэлектронные энергии могут быть с достаточной степенью точности определены из спектроскопических данных, поэтому полученные значения ЭО атомов также называют *спектроскопическими электроотрицательностями*. К недостаткам шкалы Аллена можно отнести неясность смысла ЭО для d - и f -элементов в силу неопределенности для них понятия валентных s - и p -электронов. Также вызывает некоторое замешательство величины ЭО неона (4.787 эВ) и фтора (4.193 эВ), что, на наш взгляд, не имеет под собой реальной химической основы в силу определения понятия ЭО.

Периодический закон Д. И. Менделеева (современная формулировка): свойства химических элементов, а также формы и свойства образуемых ими простых веществ и соединений находятся в периодической зависимости от величины зарядов ядер их атомов.

Химическая связь – физическое по своей природе взаимодействие, приводящее к перераспределению электронной плотности между ядрами атомов, изменению положения самих ядер и выигрышу в энергии с образованием устойчивых ассоциатов из атомов (молекулы, кристаллы). Основные характеристики химической связи – энергия, длина, направленность.

По энергии все взаимодействия делятся на две группы: сильные (ковалентная, ионная, металлическая) и слабые (водородная, ван-дер-ваальсова связь).

Сильные типы взаимодействий характеризуются большой энергией связи, порядка 100 – 1000 кДж/моль и короткими длинами связей 1 – 5 Å:

- ❖ *металлическая связь* характерна для металлов и возникает в результате обобществления всех электронов в кристалле между всеми атомами-ионами таким образом, что в каждый момент времени в металлах имеет место динамическое равновесие между атомом и ионом: $M^0 \rightleftharpoons M^{n+} + ne$.
- ❖ *ковалентная связь* образуется в результате обобществления электронной пары двумя (или более) атомами. *Ковалентная неполярная* связь возникает тогда, когда пара общих электронов для двух атомов расположена точно между ними (например, в молекуле водорода, H:H). *Ковалентная полярная* связь возникает тогда, когда пара электронов смещена в сторону более электроотрицательного атома (например, в молекуле хлороводорода пара смещена в сторону атома хлора, $H^{\delta+} \rightarrow :Cl^{\delta-}$). Механизмов образования ковалентной связи два: *обменный*, когда каждый атом отдает по одному электрону для образования пары ($H\cdot + \cdot H$), и *донорно-акцепторный*, когда один атом (молекула) имеет уже готовую электронную пару – *донор*, а второй атом (молекула) имеет вакантную орбиталь – *акцептор* – для ее принятия ($H_3N: + \square BF_3$). Если электронная пара обобществлена двумя атомами, речь идет о двухэлектронной двухцентрковой связи (2e, 2c), если, например, одна электронная пара является общей для трех атомов, то такая связь называется двухэлектронной трехцентрковой (2e, 3c).
- ❖ *ионная связь* может быть рассмотрена как предельный случай ковалентной полярной связи, когда пара электронов полностью смещена (отдана) к одному из атомов, в результате чего имеется кулоновское взаимодействие между заряженными частицами – катионом и анионом (Na^+Cl^-).

Слабые типы взаимодействий характеризуются меньшей энергией связи, 10-100 кДж/моль, и большими длинами связей, до 10 Å:

- ❖ *водородная связь* образуется по донорно-акцепторному механизму между атомом водорода и более электроотрицательным атомом. Подобная ситуация характерна, например, для таких веществ, как фтороводород $\text{H}^{\delta+} - \text{F}^{\delta-} \cdots \text{H}^{\delta+} - \text{F}^{\delta-}$, вода и т.п.
- ❖ *ван-дер-ваальсово взаимодействие* бывает трех типов – *ориентационное, индукционное и дисперсионное* – и связано с особенностями взаимодействующих частиц (диполь, наведенный диполь).

По способу перекрывания орбиталей атомов химическая связь делится на σ -, π - и δ -связь:

- ❖ σ -связь образуется в результате перекрывания АО по линии связи – воображаемой прямой, соединяющей центры тяжести атомов; характерна для всех типов орбиталей;
- ❖ π -связь формируется в результате перекрывания АО вне линии связи между двумя атомами;
- ❖ δ -связь также, как и π -связь, возникает вне линии связи и характерна только для перекрывания d -орбиталей (комплексные соединения).

Основные положения метода валентных связей (МВС):

- ❖ химическая связь образована парой электронов (каждый от разного атома) с противоположно направленными спинами, в этом методе связь всегда двухэлектронная двухцентровая;
- ❖ связь направлена в сторону наибольшего перекрывания АО;
- ❖ связь тем прочнее, чем сильнее перекрываются АО;
- ❖ характеристики связи определяются типом перекрывающихся АО.

Недостатки МВС – не объясняет магнитных свойств молекул, существование молекулярных ионов (H_2^+ , NO^+ , F_2^+), существование соединений инертных газов.

Достоинства МВС – наглядность, объясняет геометрию молекул с помощью теории гибридизации.

Основные положения метода молекулярных орбиталей (ММО):

- ❖ каждый электрон принадлежит молекуле в целом и движется в поле всех ее ядер и электронов, поэтому химическая связь в методе МО рассматривается как многоцентровая;
- ❖ состояние электрона в молекуле описывается одноэлектронной ВФ, называемой молекулярной орбиталью (МО);
- ❖ каждая МО – это линейная комбинация АО (ЛКАО);
- ❖ число МО равно числу АО взаимодействующих атомов;
- ❖ заселение электронами МО подчиняется принципу минимума энергии, принципу Паули и правилу Хунда.

Недостаток ММО – не позволяет определить геометрию молекулы.

Достоинства ММО – позволяет объяснить существование молекулярных ионов (H_2^+ , NO^+ и т.п.), молекулярных радикалов ($\text{NO}\cdot$) и электронодефицитных молекул (диборан B_2H_6); объясняет парамагнетизм некоторых частиц (O_2) в отличие от МВС; объясняет образование химической связи в соединениях благородных газов (XeF_2).

Порядок связи показывает, насколько число электронов на связывающих МО превышает число электронов на разрыхляющих МО и определяется как:

$$\eta = \frac{N_{\text{св}} - N_{\text{разр}}}{2}$$

где $N_{\text{св}}$ и $N_{\text{разр}}$ – суммарное число электронов на связывающих и разрыхляющих МО соответственно.

Чем больше порядок связи, тем прочнее, устойчивее частица (молекула, молекулярный ион и т.п.).

Вопросы и задачи

1. Что такое атомная орбиталь?
2. Дайте определение следующим понятиям: а) энергия ионизации; б) сродство к электрону; в) электроотрицательность.
3. Какие элементы называют кайносимметриками и в чем особенность их электронного строения?
4. С помощью ячеек и стрелок изобразите электронные конфигурации атомов и ионов следующих элементов: Li, C, N, O^{2-} , O, N^- , Li^+ , N^{3-} , F, Zn, Cr^{3+} , Kr, S, S^{4+} , S^{6+} , S^{2-} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe, Cl, Mn, Zn, Se. Какие из перечисленных частиц парамагнитны?

Тема IV. Основы химической термодинамики, изменение энтальпии и энтропии в химических реакциях

Основные понятия и определения

Система – выделенная для рассмотрения область пространства. Прочая область пространства, не входящая в состав системы, называется *внешней (окружающей) средой*.

Внутренняя энергия системы (U) – термодинамический потенциал, функция состояния системы, энергия взаимодействия всех структурных единиц системы, за исключением кинетической энергии системы как единого целого. Невозможно посчитать абсолютное значение внутренней энергии вещества в силу того, что число частиц (протонов, нейтронов и электронов) в веществе чрезвычайно велико, и учесть все типы взаимодействий между этими частицами в атомах и молекулах на данный момент нельзя. Однако можно измерить и посчитать изменение внутренней энергии (ΔU) системы при ее переходе из состояния 1 в состояние 2.

Обратите внимание на различие понятий: абсолютное значение внутренней энергии и ее обозначение – U , с одной стороны, и изменение внутренней энергии и ее обозначение – ΔU , с другой стороны, – это разные по своему смыслу величины.

Тепловой эффект химической реакции – количество теплоты (Q), выделяющееся или поглощающееся при протекании химической реакции.

Первое начало термодинамики: количество теплоты, выделяемое или поглощаемое системой в равновесном процессе, связано с изменением внутренней энергии системы (ΔU) и работой системы по расширению/сжатию ($W_V = pdV$). Фактически первое начало термодинамики является выражением фундаментального принципа природы – закона сохранения энергии. Математически дается следующими выражениями:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W$$

$$\delta Q = \Delta U - pdV$$

Экзотермическая (эндотермическая) реакция – реакция, протекающая с выделением (поглощением) теплоты. Для экзотермической реакции $Q > 0$, для эндотермической – $Q < 0$.

Энтальпия (H) – термодинамический потенциал, функция состояния системы, определяется как сумма внутренней энергией системы и работы системы:

$$H \equiv U + pV.$$

Нельзя измерить абсолютное значение энтальпии, потому что нельзя определить абсолютное значение внутренней энергии системы. Поскольку энтальпия является функцией состояния системы, а количество теплоты при постоянном давлении (Q_p) связано с характеристикой окружающей среды, то эти две величины равны по абсолютному значению, но обратны по знаку. Поэтому при постоянном давлении для экзотермической реакции $Q_p > 0$ и $\Delta H < 0$, а для эндотермической – $Q_p < 0$ и $\Delta H > 0$.

Стандартная энтальпия образования вещества ($\Delta_f H_{298}^\circ$) – изменение энтальпии реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ, взятых при стандартных условиях в их устойчивых модификациях. Индекс “ f ” обозначает образование (англ. *formation* – образование), индекс “ o ” относится к стандартному давлению (1 атм), индекс “298” – к стандартной температуре (298 К).

Стандартные условия – давление 1 атм (101.325 кПа) и температура 25°C (298 К).

Стандартная энтальпия сгорания вещества ($\Delta_c H_{298}^\circ$) – изменение энтальпии реакции при сгорании 1 моль вещества в атмосфере кислорода при давлении 1 атм.

Стандартная энтальпия атомизации ($\Delta_{ат} H_{298}^\circ$) – изменение энтальпии реакции при разложении 1 моль вещества на газообразные атомы.

Закон Лавуазье – Лапласа: тепловые эффекты прямой и обратной реакций равны по абсолютной величине и обратны по знаку.



Закон Гесса: тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от числа промежуточных стадий процесса (не зависит от пути протекания процесса).

Следствия из закона Гесса:

- ❖ тепловой эффект кругового (циклического) процесса равен нулю, поскольку система возвращается в исходное состояние;
- ❖ изменение энтальпии реакции равно разности сумм стандартных энтальпий образования продуктов реакций и стандартных энтальпий образования реагентов с учетом их количеств в реакции:

$$\begin{aligned} aA + bB &= cC + dD \\ \Delta_r H &= \sum_{C,D} n \Delta_f H_{298}^\circ - \sum_{A,B} m \Delta_f H_{298}^\circ = \\ &= [c \Delta_f H_{298}^\circ(C) + d \Delta_f H_{298}^\circ(D)] - [a \Delta_f H_{298}^\circ(A) + b \Delta_f H_{298}^\circ(B)]. \end{aligned}$$

Энтропия (феноменологическое определение) – функция состояния системы, не является термодинамическим потенциалом, характеризует ту часть энергии системы, которая не может быть превращена в работу, мера неупорядоченности системы.

$$S = \frac{Q}{T} \text{ (равновесный процесс);}$$

$$S < \frac{Q}{T} \text{ (неравновесный процесс).}$$

Энтропия (микроскопическое определение) – величина, характеризующая состояние системы и пропорциональная логарифму термодинамической вероятности системы (W).

$$S = k \ln W,$$

где k – постоянная Больцмана.

Молярная энтропия рассчитывается на моль вещества:

$$S_m = R \ln W, \text{ где } R - \text{универсальная газовая постоянная; } kN_A = R.$$

Термодинамическая вероятность системы (W) – вероятность нахождения рассматриваемого ансамбля частиц системы в состоянии с определенным значением энергии.

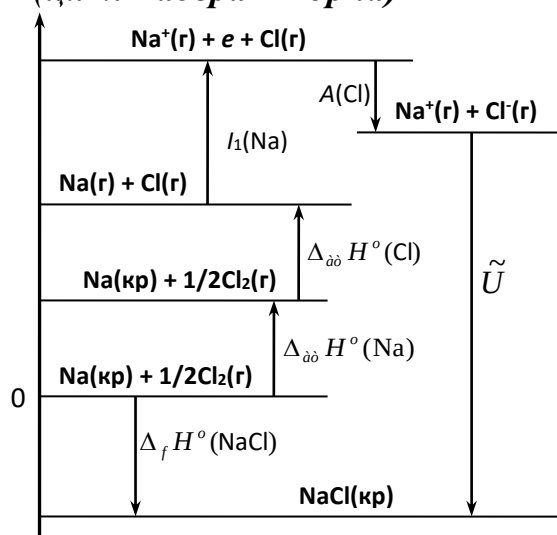
Второе начало термодинамики: в изолированной системе самопроизвольно могут происходить только те процессы, которые приводят к увеличению энтропии ($\Delta S > 0$).

Третье начало термодинамики (постулат Нернста): энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле (0 K) равна нулю. Из этого начала

следует вывод – можно всегда посчитать абсолютное значение энтропии образования вещества, чего нельзя сделать, например, для внутренней энергии и для энтальпии.

Энергия кристалла ($\tilde{U}$) – теплота, выделяющаяся при образовании 1 моль кристалла из газообразных ионов. Всегда отрицательная по знаку величина, измеряется в кДж/моль.

**Энтальпийная диаграмма для определения энергии кристалла
(цикл Габера – Борна)**



$$-\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NaCl}) + \Delta_{\text{ат}} H^\circ(\text{Na}) + \Delta_{\text{ат}} H^\circ(\text{Cl}) + I_1(\text{Na}) - A(\text{Cl}) - \tilde{U} = 0;$$

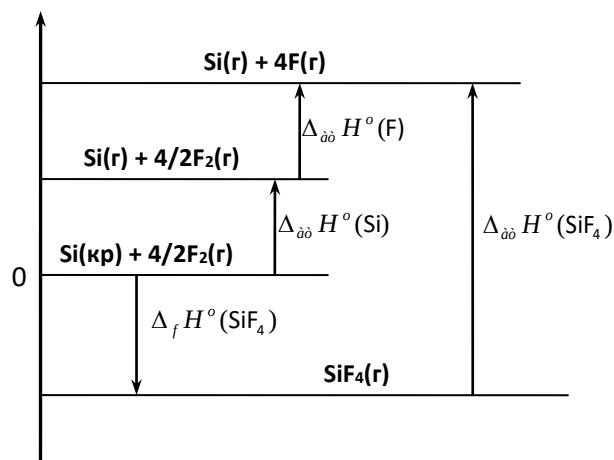
$$\Delta_{\text{кр}} H^\circ = -\tilde{U} = -\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NaCl}) + \Delta_{\text{ат}} H^\circ(\text{Na}) + \Delta_{\text{ат}} H^\circ(\text{Cl}) + I_1(\text{Na}) - A(\text{Cl}).$$

Для кристалла NaCl получаем следующее численное значение:

$$\tilde{U} = -(411.4 \text{ кДж/моль} + 107.5 \text{ кДж/моль} + 121.3 \text{ кДж/моль} + 496.0 \text{ кДж/моль} - -349.0 \text{ кДж/моль}) = -787.5 \text{ кДж/моль}.$$

Средняя энергия связи – теплота, необходимая для диссоциации 1 моль молекул с образованием газообразных атомов, отнесенная к количеству связей в молекуле. Всегда положительная по знаку величина, измеряется в кДж/моль.

Энтальпийная диаграмма для определения средней энергии связи



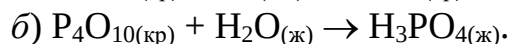
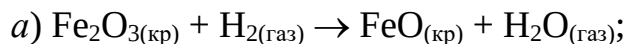
$$\bar{E}(\text{SiF}_4) = -\frac{1}{4}\Delta_{\text{ат}}H^\circ(\text{SiF}_4) = \frac{1}{4}(-\Delta_f H^\circ(\text{SiF}_4) + \Delta_{\text{ат}}H^\circ(\text{Si}) + \Delta_{\text{ат}}H^\circ(\text{F}))$$

Средняя энергия связи в тетрафториде кремния составляет:

$$\bar{E}(\text{SiF}_4) = \frac{1}{4}(1694.9 \text{ кДж/моль} + 452 \text{ кДж/моль} + 79.5 \text{ кДж/моль}) = 556.5 \text{ кДж/моль}.$$

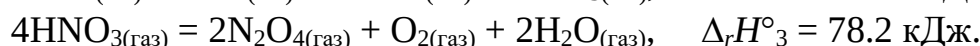
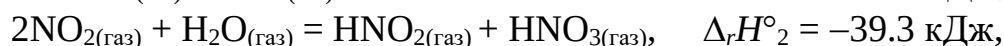
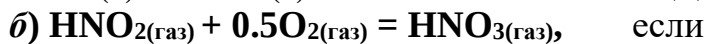
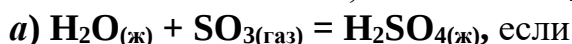
Задачи

1. Пользуясь табличными данными для $\Delta_f H^\circ_{298}$, рассчитайте изменение энтальпии следующих реакций:



2. Чему равна энтальпия образования газообразного SO_2 , если при сгорании 1 г серы выделилось 9.28 кДж тепла?

3. Основываясь на следствиях из закона Гесса, вычислите $\Delta_r H^\circ$ реакций:



4. Исходя из табличных данных, рассчитайте энергию кристаллической структуры NaF, KBr, CaCl_2 .

Элемент	Энергия ионизации (I), кДж/моль	Сродство к электрону (A), кДж/моль
Na	496.0	33.8
K	418.8	28.9
Ca	1735.1*	-186.2

F	1681.0	332.9
Cl	1251.6	348.4
Br	1142.6	325.2

*Для кальция приведена сумма первых двух энергий ионизации.

5. Вычислите по табличным данным $\Delta_f S$ образования следующих соединений из простых веществ: $\text{HCl}_{(г)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$, $\text{CO}_{2(г)}$, $\text{BaCl}_{2(кр)}$.

Тема V. Изменение энергии Гиббса химических реакций

Основные понятия и определения

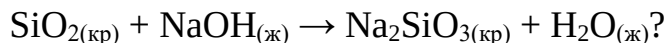
Свободная энергия (энергия Гиббса) системы – функция состояния системы. Определение энергии Гиббса: $G \equiv H - TS$. Иными словами, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, т. е. ΔG представляет часть энергии системы, которую можно превратить в работу.

Принцип Гиббса: в любой химической системе при постоянных температуре и давлении самопроизвольно будет происходить только такой процесс, который приводит к уменьшению свободной энергии системы, т.е.

$$G \rightarrow 0 \text{ или } \Delta G < 0.$$

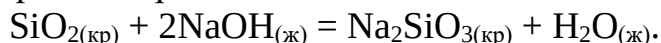
Примеры решения задач

ПРИМЕР 1. Определение возможности протекания процесса по величине изменения энергии Гиббса. Возможна ли следующая реакция при стандартных условиях:



Можно ли выпаривать щелочь в стеклянной посуде? Для расчета изменения величины свободной энергии воспользуйтесь величинами стандартных энтальпий и энтропий образования веществ в Приложении 1.

РЕШЕНИЕ. Уравняем реакцию:



Найдем изменение энтальпии реакции:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= (n(\text{Na}_2\text{SiO}_3) \cdot \Delta_f H_{298}^0(\text{Na}_2\text{SiO}_3) + n(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) \cdot \Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(ж)})) \\ &\quad - (n(\text{SiO}_2) \cdot \Delta_f H_{298}^0(\text{SiO}_2) + n(\text{NaOH}) \cdot \Delta_f H_{298}^0(\text{NaOH})) = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot (-1518 \text{ кДж/моль}) + 1 \text{ моль} \cdot (-285.84 \text{ кДж/моль})) \\ &\quad - (1 \text{ моль} \cdot (-911 \text{ кДж/моль}) + 2 \text{ моль} \cdot (-426.6 \text{ кДж/моль})) = \\ &= -1518 \text{ кДж} - 285.84 \text{ кДж} + 911 \text{ кДж} + 853.2 \text{ кДж} = -39.64 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Найдем изменение энтропии реакции:

$$\begin{aligned}
\Delta_r S_{298}^{\circ} &= (n(\text{Na}_2\text{SiO}_3) \cdot S_{298}^{\circ}(\text{Na}_2\text{SiO}_3) + n(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) \cdot S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})})) \\
&\quad - (n(\text{SiO}_2) \cdot S_{298}^{\circ}(\text{SiO}_2) + n(\text{NaOH}) \cdot S_{298}^{\circ}(\text{NaOH})) = \\
&= (1 \text{ моль} \cdot 113.8 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}) + 1 \text{ моль} \cdot 69.96 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})) \\
&\quad - (1 \text{ моль} \cdot 41.8 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}) + 2 \text{ моль} \cdot 64.18 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})) = \\
&= 113.8 \text{ Дж}/\text{К} + 69.96 \text{ Дж}/\text{К} - 41.8 \text{ Дж}/\text{К} - 128.36 \text{ Дж}/\text{К} = \\
&= 13.6 \text{ Дж}/\text{К}.
\end{aligned}$$

Найдем изменение энергии Гиббса реакции при стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$):

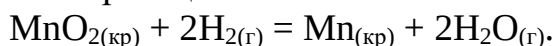
$$\begin{aligned}
\Delta_r G_T^{\circ} &= \Delta_r H_{298}^{\circ} - T \Delta_r S_{298}^{\circ}; \\
\Delta_r G_T^{\circ} &= -39640 \text{ Дж} - 298 \text{ К} \cdot 13.6 \text{ Дж}/\text{К} = -43692.8 \text{ Дж} \quad (-43.7 \text{ кДж}).
\end{aligned}$$

Обратите внимание, что при расчете $\Delta_r G_T^{\circ}$, единицы измерения $\Delta_r H_{298}^{\circ}$ и $\Delta_r S_{298}^{\circ}$ должны быть одинаковыми – либо в Дж, либо в кДж!

ОТВЕТ: полученное значение $\Delta_r G_T^{\circ} < 0$, следовательно, данная реакция при стандартных условиях возможна, и поэтому щелочь нельзя выпаривать в стеклянной посуде, так как в состав стекла входит SiO_2 .

ПРИМЕР 2. Определение изменения энергии Гиббса при разных температурах; оценка температуры, при которой изменение энергии Гиббса равно нулю. Вычислите изменение энергии Гиббса при 298 и 1000 К по табличным данным для энтальпии и энтропии образования веществ в следующей реакции: $\text{MnO}_{2(\text{кр})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{Mn}_{(\text{кр})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$. Определите температуру, при которой $\Delta_r G_T^{\circ} = 0$.

РЕШЕНИЕ. Уравняем реакцию:



Найдем изменение энтальпии реакции:

$$\begin{aligned}
\Delta_r H_{298}^{\circ} &= (n(\text{Mn}) \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Mn}) + n(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})})) - \\
&\quad - (n(\text{MnO}_2) \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{MnO}_2) + n(\text{H}_2) \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2)) = \\
&= (1 \text{ моль} \cdot 0 \text{ кДж}/\text{моль} + 2 \text{ моль} \cdot (-241.84 \text{ кДж}/\text{моль})) - \\
&\quad - (1 \text{ моль} \cdot (-520.9 \text{ кДж}/\text{моль}) + 2 \text{ моль} \cdot 0 \text{ кДж}/\text{моль}) = \\
&= -483.68 \text{ кДж} + 520.9 \text{ кДж} = 37.22 \text{ кДж}.
\end{aligned}$$

Найдем изменение энтропии реакции:

$$\begin{aligned}
\Delta_r S_{298}^{\circ} &= (n(\text{Mn}) \cdot S_{298}^{\circ}(\text{Mn}) + n(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) \cdot S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})})) - \\
&\quad - (n(\text{MnO}_2) \cdot S_{298}^{\circ}(\text{MnO}_2) + n(\text{H}_2) \cdot S_{298}^{\circ}(\text{H}_2)) = \\
&= (1 \text{ моль} \cdot 32 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}) + 2 \text{ моль} \cdot 188.74 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})) - \\
&\quad - (1 \text{ моль} \cdot 53.1 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}) + 2 \text{ моль} \cdot 130.52 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})) = \\
&= 32 \text{ Дж}/\text{К} + 377.48 \text{ Дж}/\text{К} - 53.1 \text{ Дж}/\text{К} - 261.04 \text{ Дж}/\text{К} = 95.34 \text{ Дж}/\text{К}.
\end{aligned}$$

Найдем изменение энергии Гиббса реакции при $T = 298 \text{ К}$:

$$\Delta_r G_T^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} - T \Delta_r S_{298}^{\circ};$$

$$\Delta_r G_T^{\circ} = 37220 \text{ Дж} - 298 \text{ К} \cdot 95.34 \text{ Дж/К} = 8808.68 \text{ Дж} \text{ (8.8 кДж)}.$$

Аналогичным образом находим изменение энергии Гиббса реакции при $T = 1000 \text{ К}$:

$$\Delta_r G_T^{\circ} = 37220 \text{ Дж} - 1000 \text{ К} \cdot 95.34 \text{ Дж/К} = -58120 \text{ Дж} \text{ (-58.1 кДж)}$$

Из полученных значений можно сделать вывод о том, что при 298 К реакция не идет, а при температуре 1000 К она возможна.

Определим температуру, при которой $\Delta_r G_T^{\circ} = 0$:

$$T = \frac{\Delta_r H_{298}^{\circ}}{\Delta_r S_{298}^{\circ}} = \frac{37220 \text{ Дж}}{95.34 \text{ Дж/К}} = 390.4 \text{ К}.$$

Обратите внимание, что значение температуры всегда будет положительным, если получено отрицательное или близкое к единице значение, то допущена ошибка в расчетах величин изменения энтальпии и(или) энтропии реакции или они не приведены к одному значению (Дж или кДж).

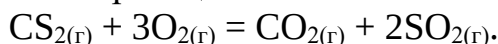
ОТВЕТ: $\Delta_r G_{298}^{\circ} = 8.8 \text{ кДж}$; $\Delta_r G_{1000}^{\circ} = -58.1 \text{ кДж}$; температура, при которой $\Delta_r G_T^{\circ} = 0$ составляет 390.4 К.

ПРИМЕР 3. Оценка знака $\Delta_r G_T^{\circ}$ реакции. Не пользуясь табличными данными, определите знак $\Delta_r G_T^{\circ}$ реакций:

а) $\text{CS}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{SO}_{2(\text{г})}$, если $\Delta_r H_{298}^{\circ} < 0$;

б) $\text{KClO}_{3(\text{кр})} \rightarrow \text{KCl}_{(\text{кр})} + \text{O}_{2(\text{г})}$, если $\Delta_r H_{298}^{\circ} < 0$.

РЕШЕНИЕ. а) Уравняем реакцию:



Для определения знака изменения энергии Гиббса нам требуется определить знак изменения энтропии реакции, знак изменения энтальпии реакции нам известен по условию задачи. Поскольку все участники реакции – газы, то изменение энтропии будет связано с числом молей газообразных продуктов и реагентов: если суммарное число молей продуктов больше, чем суммарное число молей реагентов, то $\Delta_r S_{298}^{\circ} > 0$, в противном случае – $\Delta_r S_{298}^{\circ} < 0$. В уравнении реакции суммарное число молей продуктов равно 2 моль, а реагентов – 4 моль, отсюда заключаем, что $\Delta_r S_{298}^{\circ} < 0$.

Отсюда изменение энергии Гиббса $\Delta_r G_T^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} - T \Delta_r S_{298}^{\circ}$ при условии, что $\Delta_r H_{298}^{\circ} < 0$ и $\Delta_r S_{298}^{\circ} < 0$, будет меньше нуля при небольших значениях T , но может стать больше нуля, если T будет иметь большие значения, такие, что слагаемое $T \Delta_r S_{298}^{\circ}$ окажется больше $\Delta_r H_{298}^{\circ}$.

б) Уравняем реакцию:



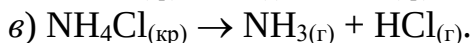
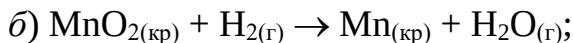
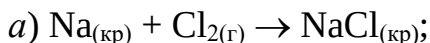
Оценим знак изменения энтропии реакции, посмотрев, какие вещества в продуктах и реагентах находятся в кристаллической, жидкой или газовой фазах. По реакции из 2 моль кристаллического хлората калия получается 2 моль кристаллического хлорида калия и 3 моль газообразного кислорода, поэтому сумма энтропий образования продуктов реакции окажется больше, чем сумма энтропий реагентов из-за образования газообразного кислорода, т. е. $\Delta_r S_{298}^\circ > 0$.

Отсюда изменение энергии Гиббса $\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T\Delta_r S_{298}^\circ$ при условии, что $\Delta_r H_{298}^\circ < 0$ и $\Delta_r S_{298}^\circ > 0$, будет меньше нуля при любых значениях T .

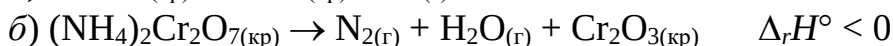
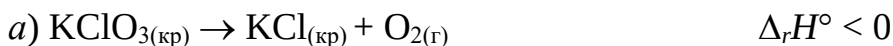
ОТВЕТ: а) знак изменения энергии Гиббса может меняться в зависимости от значений температуры; б) знак изменения энергии Гиббса всегда меньше нуля при любых значениях температуры.

Вопросы и задачи

1. Почему нельзя определить энтальпию вещества, но можно определить энтропию вещества?
2. В чем различие ΔG и ΔG° ?
3. Объясните, почему величину $\Delta_r G^\circ(T)$ можно вычислить с использованием значений $\Delta_r H_{298}^\circ$ и $\Delta_r S_{298}^\circ$? Какое допущение при этом делается?
4. Вычислите $\Delta_r G^\circ(T)$ реакций при 298 и 1000 К по табличным данным для $\Delta_f H_{298}^\circ$ и S_{298}° . Оцените температуру, при которой $\Delta_r G^\circ(T) = 0$.



5. Не пользуясь табличными данными, определите знак $\Delta_r G^\circ(T)$ следующих реакций:



Тема VI. Химическое равновесие, вычисление константы равновесия из термодинамических характеристик системы

Основные понятия и определения

Истинное химическое равновесие характеризуется следующими признаками:

❖ равенство скоростей прямой и обратной реакций и постоянство во времени концентраций всех веществ при постоянных внешних условиях (температура, давление, концентрации веществ);

❖ равновесие подвижно, т. е. при небольших изменениях внешних условий происходит сдвиг равновесия и спустя некоторое время устанавливается новое состояние равновесия;

❖ одно и то же состояние равновесия может быть достигнуто со стороны как прямой, так и обратной реакции.

Ложное химическое равновесие также может характеризоваться постоянством концентраций веществ во времени при постоянных внешних условиях, однако при изменении условий система не приходит к новому состоянию равновесия.

Равновесная концентрация вещества X, [X] – постоянная во времени концентрация вещества в системе, находящейся в состоянии истинного химического равновесия.

Гомогенное равновесие – равновесие в гомогенной системе (реагенты и продукты реакции находятся в одной фазе).

Гетерогенное равновесие – равновесие в гетерогенной системе (реагенты и продукты находятся в разных фазах, между фазами всегда есть граница раздела).

Принцип Ле Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие (изменить концентрации веществ, давление или температуру), то равновесие сместится таким образом, чтобы уменьшить это воздействие.

а) Увеличение концентраций реагентов смещает равновесие реакции в сторону образования продуктов реакции, и наоборот – увеличение концентрации продуктов реакции смещает равновесие в сторону образования реагентов;

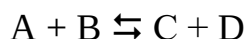
б) увеличение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, а уменьшение температуры – в сторону экзотермической реакции;

в) увеличение давления (уменьшение объема системы) смещает равновесие в сторону с меньшим числом молей газов, и наоборот – уменьшение давления (увеличение объема) смещает равновесие в сторону с большим числом молей газов;

г) катализатор не оказывает влияния на смещение равновесия в системе, а лишь уменьшает время достижения состояния равновесия.

Описание химического равновесия с точки зрения химической кинетики (кинетический подход)

С позиции химической кинетики состояние химического равновесия в системе возникает тогда, когда скорость прямой реакции становится равной скорости обратной реакции.



$$\vec{v} = \vec{k}c_Ac_B \text{ (скорость прямой реакции);}$$

$$\vec{v} = \vec{k}c_Cc_D \text{ (скорость обратной реакции).}$$

Если в состоянии равновесия $\vec{v} = \bar{v}$, тогда $\vec{k}[A][B] = \bar{k}[C][D]$, и отношение констант скоростей прямой и обратной реакций равно некой новой постоянной величине, которая называется **термодинамической константой химического равновесия (K)**:

$$\frac{\vec{k}}{\bar{k}} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \text{const};$$

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}.$$

Термодинамическая константа химического равновесия характеризует степень протекания реакции и всегда является безразмерной величиной.

На термодинамическую константу химического равновесия **влияют только природа веществ и температура**. Концентрация веществ, давление и объем системы не влияют на величину константы химического равновесия.

Описание химического равновесия с точки зрения химической термодинамики (термодинамический подход)

Рассмотрим равновесие:



Изменение энергии Гиббса реакции дается уравнением:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b},$$

где ΔG° – изменение стандартной энергии Гиббса (энергии Гиббса при стандартных условиях (1 атм, 298 К) и концентрациях 1 моль/л).

С точки зрения термодинамики состояние равновесия возникает тогда, когда значение энергии Гиббса G системы минимально, т. е. $\Delta G = 0$, тогда имеем:

$$\Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = 0;$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b};$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K.$$

Таким образом, значение величины ΔG , как и ранее, указывает на возможность ($\Delta G < 0$) или невозможность ($\Delta G > 0$) прохождения химической реакции или состояние равновесия ($\Delta G = 0$).

Величина ΔG° указывает на степень протекания реакции, поскольку она непосредственно связана с константой равновесия.

Следует принять во внимание, что состояние равновесия характеризуется интервалом значений $-50 < \Delta G < 50$ кДж, если ΔG принимает значения, выходящие

за границы данного интервала, то состояние равновесия в исследуемой системе отсутствует.

Примеры решения задач

ПРИМЕР 4. Вычисление константы равновесия по равновесным концентрациям веществ и определение их исходных концентраций. В реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ равновесие установилось при следующих концентрациях веществ (моль/л): $[\text{N}_2] = 2.5$; $[\text{H}_2] = 1.8$; $[\text{NH}_3] = 3.6$. Рассчитайте константу равновесия этой реакции и исходные концентрации азота и водорода.

РЕШЕНИЕ. Рассчитаем константу равновесия:

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{3.6^2}{2.5 \cdot 1.8^3} = 0.89.$$

Исходные концентрации азота и водорода находим по уравнению реакции. Поскольку на образование 2 моль аммиака расходуется 1 моль азота, то на образование 3.6 моль аммиака потратилось 1.8 моль азота. Учитывая, что в состоянии равновесия остались непрореагировавшие 2.5 моль азота, его исходная концентрация равна $c(\text{N}_2) = 2.5 + 1.8 = 4.3$ моль.

Аналогичным образом вычисляем исходную концентрацию водорода. Для получения 3.6 моль аммиака израсходовалось $(3/2) \cdot 3.6 = 5.4$ моль водорода, а его исходная концентрация равна $c(\text{H}_2) = 1.8 + 5.4 = 7.2$ моль.

ОТВЕТ: константа равновесия реакции равна 0.89; исходные концентрации азота и водорода равны 4.3 и 7.2 моль/л соответственно.

ПРИМЕР 5. Вычисление изменения энергии Гиббса реакции по данным о константе равновесия. Рассчитайте величину энергии Гиббса и определите, возможна ли реакция $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ при 700 К, если константа равновесия реакции при этой температуре $K_p = 1.06 \cdot 10^{-4}$, парциальные давления всех веществ одинаковы и равны 101325 Па.

РЕШЕНИЕ. Если все парциальные давления веществ равны 1 атм, то изменение энергии Гиббса равно

$$\Delta G^0 = -RT \ln K.$$

По условию задачи парциальные давления равны 101325 Па, т. е. нам необходимо перейти от K_p к термодинамической константе:

$$K = K_p p^{-\Delta n},$$

учитывая, что $\Delta n = 1 - 2 = -1$, получим выражение $K = K_p p$.

Рассчитаем ΔG^0 :

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_p p);$$

$$\Delta G^{\circ} = -8.31 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot 700 \text{ К} \cdot \ln (101325 \cdot 1.06 \cdot 10^{-4}) = -13.81 \text{ кДж}.$$

ОТВЕТ: величина энергии Гиббса реакции равна -13.81 кДж.

Задачи

1. В системе $\text{H}_{2(\text{газ})} + \text{I}_{2(\text{газ})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{газ})}$ установились следующие равновесные концентрации реагирующих веществ (моль/л): $[\text{H}_2] = 0.25$; $[\text{I}_2] = 0.05$; $[\text{HI}] = 0.9$. Определите начальные концентрации и константу равновесия.
2. Выразите константу равновесия реакции

$$\text{CO}_{(\text{газ})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{газ})} + \text{H}_{2(\text{г})}$$
 через константы двух других равновесий:

$$2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(\text{г})} \quad K_1;$$

$$2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \quad K_2.$$
3. Оцените температуру, при которой давление диссоциации $\text{CaCO}_{3(\text{кр})}$ достигает 1 атм. Какие допущения используются при этой оценке?

Тема VII. Растворы

В задачах по теме «Растворы» и «Окислительно-восстановительные реакции» предполагается, что во всех случаях активность равна концентрации.

Основные понятия и определения

Раствор – сложная физико-химическая гомогенная система, состоящая из растворителя, растворенных веществ и продуктов их взаимодействия.

Растворитель – вещество, которое находится в той же фазе, что и раствор, и в растворе присутствует в наибольшем количестве.

Растворенное вещество – вещество, которое присутствует в растворе в наименьшем количестве.

Растворимость – концентрация насыщенного раствора. Насыщенный раствор – раствор в равновесии с осадком.

По фазовому составу растворы делятся на газообразные, жидкие и твердые.

По количеству растворенных веществ растворы делятся на разбавленные и концентрированные.

По содержанию веществ относительно их растворимости растворы делятся на насыщенные (растворимость достигнута, вещество более не растворяется), ненасыщенные (предел растворимости не достигнут) и пересыщенные (содержание вещества в растворе превышает его растворимость).

Растворы неэлектролитов и растворы электролитов, теория электролитической диссоциации

Неэлектролит – вещество, которое при растворении переходит в раствор в виде молекул. К типичным неэлектролитам относятся большинство органических соединений.

Электролит – вещество, при растворении которого образуются ионы. К электролитам относятся кислоты, основания и соли.

Положения теории электролитической диссоциации: 1. электролиты при растворении образуют ионы; 2. диссоциация вещества может происходить в разной степени (полностью или частично).

Количественно процесс диссоциации определяется величиной *степени диссоциации электролита*:

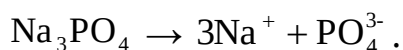
$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс}}}{N},$$

где $N_{\text{дисс}}$ – число частиц, подвергшихся диссоциации, N – общее число частиц в растворе.

Электролиты могут быть разделены на *сильные* (степень диссоциации велика и примерно составляет от 80 до 100%) и *слабые* (степень диссоциации мала и принимает значения от 0 до 10%).

К сильным электролитам относят все сильные кислоты, основания (щелочи) и все растворимые соли. Группу слабых электролитов составляют все слабые кислоты.

Сильные электролиты всегда диссоциируют полностью (стрелка « $\rightarrow$ » в уравнении указывает на процесс полной диссоциации):



Процесс диссоциации слабого электролита можно описать с точки зрения существования химического равновесия в системе (стрелка « $\rightleftharpoons$ » в уравнении указывает на процесс равновесия):

❖ для слабой кислоты

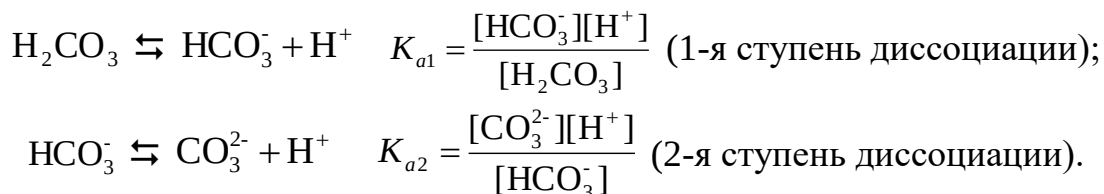


❖ для слабого основания



Константа диссоциации кислоты обозначается K_a (от англ. acid – кислота), а константа диссоциации основания – K_b (от англ. base – основание). Константа диссоциации является термодинамической константой равновесия процесса диссоциации.

Слабые многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато, например:



Закон разбавления Оствальда определяет зависимость между степенью диссоциации и концентрацией слабого электролита в растворе.

Рассмотрим диссоциацию уксусной кислоты:



Пусть исходная концентрация уксусной кислоты была c моль/л, если ее степень диссоциации равна α , то в результате диссоциации образовалось αc моль/л ионов CH_3COO^- и столько же ионов H^+ , а молекул CH_3COOH , оставшихся в недиссоциированной форме, осталось в состоянии равновесия $(1 - \alpha)c$ моль/л.

Запишем выражение для константы диссоциации и подставим вместо равновесных концентраций найденные значения, выраженные через α и c :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]};$$

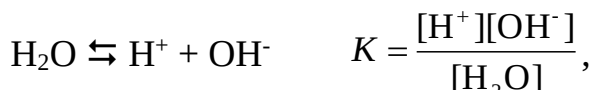
$$K_a = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{(1 - \alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}.$$

В том случае, когда $\alpha \rightarrow 0$, получаем, что слагаемое $(1 - \alpha) \rightarrow 1$, и выражение для константы диссоциации упрощается до выражения:

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \cong \alpha^2 c.$$

Автопротолиз воды и водородный показатель (pH)

Вода – слабый электролит, для нее характерен процесс *автопротолиза* (самоионизации). Уравнение автопротолиза может быть записано по-разному, либо в упрощенной форме (достаточной при решении задач),



либо в более строгой форме, с участием иона гидроксония H_3O^+ ,



Константа диссоциации воды (константа автопротолиза) $K = 1.8 \cdot 10^{-16}$ – это экспериментально полученное значение термодинамической константы равновесия автопротолиза при 25°C. Поскольку степень диссоциации воды мала, то можно принять, что $[\text{H}_2\text{O}]$ практически постоянна и равна $[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ г/л}}{18 \text{ г/моль}} = 55.56 \text{ М}$, тогда произведение константы равновесия автопротолиза на концентрацию воды даст новую постоянную величину – K_w (ионное произведение воды):

$$K_w = K[\text{H}_2\text{O}] = 1.8 \cdot 10^{-16} \cdot 55.56 = 10^{-14};$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}.$$

Водородный показатель (pH) – величина, характеризующая концентрацию ионов водорода в растворе, численно равна отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода:

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

Если $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$, такие растворы называют нейтральными, $\text{pH} = 7$. Если $\text{pH} < 7$, т. е. $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ – раствор имеет кислую среду, если $\text{pH} > 7$, т. е. $[\text{H}^+] < 10^{-7}$, то раствор является щелочным.

Значение pH растворов можно рассчитывать теоретически и определять экспериментально с помощью *индикаторов* и специальных приборов, называемых *pH-метрами*.

Примеры решения задач

ПРИМЕР 6. Вычисление степени диссоциации и pH раствора слабого электролита. Определите степень диссоциации и значение pH 0.08 н раствора уксусной кислоты.

РЕШЕНИЕ. Запишем уравнение диссоциации кислоты:



По закону разбавления Оствальда найдем степень диссоциации с учетом молярной концентрации раствора (0.08 М):

$$K_a = \alpha^2 c;$$
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{1.8 \cdot 10^{-5}}{0.08}} = 1.5 \cdot 10^{-2}.$$

В соответствии с уравнением диссоциации концентрация ионов водорода в растворе равна

$$[\text{H}^+] = \alpha c;$$
$$[\text{H}^+] = 1.5 \cdot 10^{-2} \cdot 0.08 = 12 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

Возьмем отрицательный десятичный логарифм от полученного значения и найдем pH раствора:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(12 \cdot 10^{-4}) = 4 - \lg 12 = 2.92$$

ОТВЕТ: степень диссоциации уксусной кислоты в ее 0.08 н растворе равна $1.5 \cdot 10^{-2}$; pH раствора равен 2.92.

Гидролиз

Гидролиз – обменная реакция вещества с водой с образованием слабого электролита. Реакция гидролиза является эндотермической реакцией.

Гидролизу подвержены соли и некоторые бинарные соединения.

❖ *Гидролиз исключен для солей, которые образованы сильным основанием и сильной кислотой.*

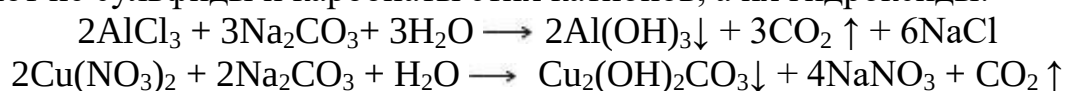
❖ Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, подвергаются гидролизу по аниону, например, карбонат натрия:

❖ Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой, подвергаются гидролизу по катиону, например, хлорид цинка:

❖ Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, подвергаются гидролизу и по катиону, и по аниону. Здесь нужно выделить несколько возможных случаев.

Взаимное усиление гидролиза

При взаимодействии солей трехзарядных катионов (Al^{3+} , Cr^{3+} и Fe^{3+}) с водными растворами карбонатов и сульфидов щелочных металлов в осадок выпадают не сульфиды и карбонаты этих катионов, а их гидроксиды:

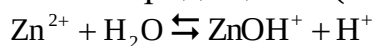


Степень гидролиза

Показывает отношение числа частиц, подвергшихся гидролизу ($N_{\text{гидр}}$) к общему числу частиц в растворе (N):

$$h = \frac{N_{\text{гидр}}}{N}.$$

Степень гидролиза связана с константой гидролиза. Вспомним уже рассмотренный пример гидролиза хлорида цинка (первая ступень):



$$K_{h1} = \frac{[\text{ZnOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Zn}^{2+}]}.$$

Если концентрация соли в растворе равна c моль/л, а ее степень гидролиза по первой ступени h_1 , то в результате гидролиза образовалось h_1c моль/л ZnOH^+ и столько же ионов H^+ , в то время как ионов Zn^{2+} осталось $(1 - h_1)c$ моль/л. Перепишем выражение для константы гидролиза, заменив равновесные концентрации через величины h_1 и c :

$$K_{h1} = \frac{h_1c \cdot h_1c}{(1 - h_1)c} = \frac{h_1^2c}{1 - h_1}.$$

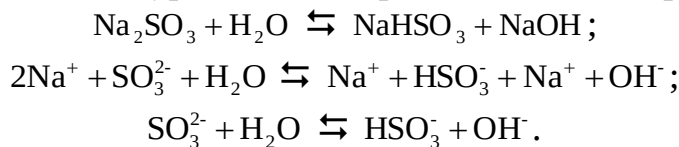
Учитывая, что во многих случаях степень гидролиза чрезвычайно мала, приближенно можно пользоваться следующей зависимостью, аналогичной по форме закону разбавления Оствальда:

$$K_{h1} \cong h_1^2c.$$

Примеры решения задач

ПРИМЕР 7. Расчеты, связанные с определением степени гидролиза и pH раствора соли. Определите степень гидролиза и pH 0.05 М раствора сульфита натрия (гидролизом по второй ступени пренебречь).

РЕШЕНИЕ. Запишем уравнение гидролиза соли по первой ступени:



Чтобы отыскать значение степени гидролиза соли, используем связь степени гидролиза с константой гидролиза:

$$K_{h1} \cong h_1^2 c.$$

Вычислим значение константы гидролиза:

$$\begin{aligned}K_{h1} &= \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{SO}_3^{2-}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^+]} [\text{OH}^-][\text{H}^+] = \frac{K_w}{K_{a2}}; \\ K_{h1} &= \frac{10^{-14}}{1.2 \cdot 10^{-8}} = 0.8 \cdot 10^{-6}.\end{aligned}$$

Определим величину степени гидролиза с учетом молярной концентрации раствора (0.05 М):

$$h_1 = \sqrt{\frac{K_{h1}}{c}} = \sqrt{\frac{0.8 \cdot 10^{-6}}{0.05}} = 4 \cdot 10^{-3}.$$

Концентрация ионов OH^- в растворе в результате гидролиза равна

$$[\text{OH}^-] = h_1 c = 4 \cdot 10^{-3} \cdot 0.05 = 2 \cdot 10^{-4}.$$

Определяем концентрацию ионов H^+ и находим значение pH:

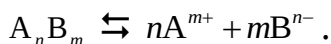
$$\begin{aligned}[\text{H}^+] &= \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-4}} = 5 \cdot 10^{-11}; \\ \text{pH} &= -\lg[\text{H}^+] = -\lg(5 \cdot 10^{-11}) = 11 - \lg 5 = 10.3.\end{aligned}$$

Полученное значение pH отвечает записанному уравнению гидролиза – среда щелочная.

ОТВЕТ: степень гидролиза сульфита натрия по первой ступени равна 0.004; значение pH раствора составляет 10.3.

Произведение растворимости (ПР)

Рассмотрим равновесие между малорастворимым соединением (донной фазой, осадком) и раствором:



Запишем выражение для термодинамической константы равновесия:

$$K = \frac{[\text{A}^{m+}]^n [\text{B}^{n-}]^m}{[\text{A}_n\text{B}_m]}.$$

Можно принять, что концентрация донной фазы остается практически постоянной, и внести ее концентрацию под знак константы, получая при этом новую постоянную величину, называемую *произведением растворимости*:

$$K[\text{A}_n\text{B}_m] = \text{ПР} = [\text{A}^{m+}]^n [\text{B}^{n-}]^m.$$

ПР для конкретного соединения является постоянной величиной при фиксированной температуре.

Связь ПР с растворимостью (s)

Для малорастворимого соединения общей формулы A_nB_m получим связь между ПР и растворимостью. Запишем уравнение, характеризующее равновесие между осадком и раствором:



Если растворимость соединения A_nB_m равна s моль/л, то концентрация A^{m+} равна ns моль/л, а концентрация B^{n-} составляет ms моль/л. Запишем выражение для ПР(A_nB_m), выразив значения равновесных концентраций A^{m+} и B^{n-} через s :

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

$$\text{ПР}(A_nB_m) = n^n m^m s^{n+m};$$

$$s = \sqrt[n+m]{\frac{\text{ПР}(A_nB_m)}{n^n m^m}}.$$

Так, для фосфата кальция имеем:



$$\text{ПР}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3s)^3 (2s)^2;$$

$$s = \sqrt[5]{\frac{\text{ПР}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)}{3^3 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{\text{ПР}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)}{108}}.$$

ПРИМЕР 8. Определение условий выпадения осадка. Произведение растворимости сульфида магния при 25°C равно $2 \cdot 10^{-15}$. Образуется ли осадок сульфида магния при смешении равных объемов 0.004 н раствора нитрата магния и 0.0006 н раствора сульфида натрия?

РЕШЕНИЕ. При смешении равных объемов растворов объем смеси увеличился вдвое, а концентрация каждого раствора уменьшилась в два раза, т. е. $c_N(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 0.002$ н; $c_N(\text{Na}_2\text{S}) = 0.0003$ н. С учетом эквивалентов веществ молярные концентрации будут равны $c_M(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 10^{-3}$ М; $c_M(\text{Na}_2\text{S}) = 1.5 \cdot 10^{-4}$ М.

Концентрации Mg^{2+} и S^{2-} равны соответственно

$$c(\text{Mg}^{2+}) = 10^{-3} \text{ М}; \quad c(\text{S}^{2-}) = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

Произведение концентраций ионов $1.5 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-3} = 1.5 \cdot 10^{-7}$ больше ПР(MgS), поэтому осадок образуется.

ОТВЕТ: при смешении равных объемов 0.004 н раствора нитрата магния и 0.0006 н раствора сульфида натрия осадок сульфида магния образуется.

Задачи

Гидролиз

5. Какие из приведенных ниже реакций следует отнести к реакциям гидролиза?
- а) $F_2 + H_2O = 2HF + 0.5O_2$;
 - б) $CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O$;
 - в) $KClO_2 + H_2O = HClO_2 + KOH$;
 - г) $Na_2CO_3 + CuSO_4 + H_2O = CO_2 + Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$;
 - д) $PBr_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HBr$;
 - е) $P_2S_5 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 5H_2S$.
6. Напишите в ионной и молекулярной форме уравнения реакций гидролиза следующих солей: $AgNO_3$, NH_4ClO_4 , KNO_2 , $NaAlO_2$, NH_4NO_2 , CH_3COOAg .
7. Определите степень гидролиза солей и pH для следующих растворов: а) 1 М KCN ; б) 0.1 н $Zn(NO_3)_2$; в) 3 н Na_3PO_4 ; г) 0.1 М Rb_2CO_3 . При расчете учитывайте только первую стадию гидролиза.

Произведение растворимости

8. При каком условии смешивание двух растворов приводит к выпадению осадка малорастворимого электролита?
9. Напишите выражения для произведения растворимости следующих веществ: $AgCl$; AgN_3 ; $BaSO_4$; $Ca(OH)_2$; Ag_2S ; Bi_2S_3 ; $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Считая молярность насыщенного раствора равной x , выразите через x ПР каждого вещества.

Тема IX. Окислительно-восстановительные реакции

Основные понятия и определения

Метод полуреакций (метод электронно-ионного баланса)

- определите окислитель и восстановитель, а также возможные продукты реакции;
- составьте схемы полуреакций окисления и восстановления с указанием исходных и образующихся веществ, реально существующих в растворе: сильные электролиты – в виде ионов, а слабые электролиты, малорастворимые вещества и газы – в молекулярной форме;
- выполните материальный баланс - уравняйте обе полуреакции по числу атомов каждого элемента, используя для этого молекулы воды или ионы среды (H^+ или OH^-);
- выполните баланс по заряду – посчитайте суммарный заряд в левой и в правой частях полуреакций, определите, какое число электронов необходимо прибавить либо вычесть из левой части каждой полуреакции;
- найдите наименьшее общее кратное по числу электронов обеих полуреакций и определите соответствующие коэффициенты для полуреакций так, чтобы число электронов, отданных восстановителем, равнялось числу электронов, принятых окислителем;
- сложите уравнения полуреакций с учетом найденных коэффициентов;

- добавьте необходимое количество противоионов в левую и правую части ионной формы ОВР. Число противоионов, добавленных в левую часть уравнения, должно быть строго равно числу противоионов, добавленных в правую часть уравнения;
- запишите ОВР в молекулярной форме.

Примеры решения задач

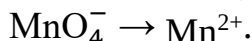
ПРИМЕР 9. Использование метода полуреакций для ОВР в кислой среде. Восстановление перманганата калия в кислой среде:



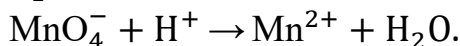
1. Из-за диссоциации существуют в водном растворе следующие частицы: MnO_4^- , SO_3^{2-} , H^+ , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ .

2. Перманганат-ион MnO_4^- является *окислителем*, так как Mn^{7+} в MnO_4^- может только принимать электроны. Сульфит-ион SO_3^{2-} является *восстановителем*, так как S^{4+} в SO_3^{2-} может отдавать электроны. В кислой среде MnO_4^- восстанавливается до Mn^{2+} , а S^{4+} в SO_3^{2-} окислится до S^{6+} в SO_4^{2-} .

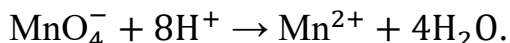
3. Составим *полуреакцию восстановления*, рассмотрев переход



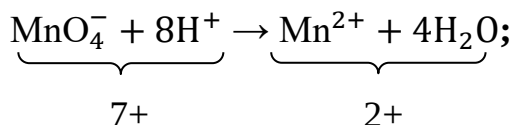
Чем можно отнять кислород от MnO_4^- в кислой среде? – Ионами H^+ , которые свяжутся с кислородом до H_2O :



3.1. *Материальный баланс* – уравниваем число частиц одного сорта слева и справа:

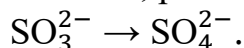


3.2. *Баланс по заряду* – считаем суммарный заряд в левой и правой частях уравнения, добавляем или вычитаем из левой части необходимое число электронов:

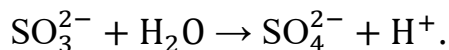


$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ – полуреакция восстановления.

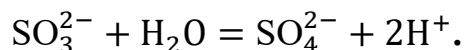
4. Составим *полуреакцию окисления*, рассмотрев переход:



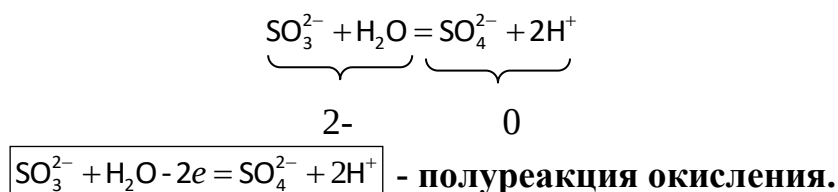
Как можно добавить кислород к SO_3^{2-} в кислой среде? – С помощью молекул H_2O , которые в итоге отщепят ион H^+ :



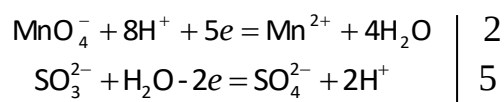
4.1. *Материальный баланс* – уравниваем число частиц одного сорта слева и справа:



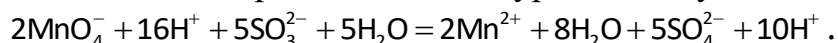
4.2. *Баланс по заряду* – считаем суммарный заряд в левой и правой частях уравнения и добавляем или вычитаем из левой части необходимое число электронов:



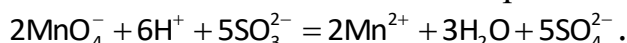
5. Записываем полуреакции, находим наименьшее общее кратное по числу электронов, равное 10, и коэффициенты полуреакций окисления (5) и восстановления (2):



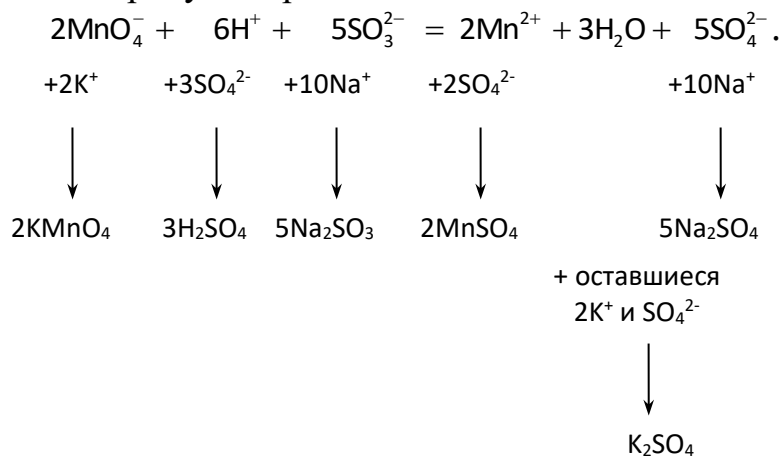
6. Складываем левые и правые части полуреакций с учетом коэффициентов:



7. Сокращаем одинаковые частицы в левой и правой частях уравнения:



8. Добавляем в левую и правую части уравнения одинаковое число противоионов – 2K^+ , 3SO_4^{2-} и 10Na^+ . Комбинируем ионы, составляя молекулярные формулы реагентов и продуктов реакции:



9. Записываем уравнение ОВР в молекулярной форме:



10. Для того чтобы проверить, правильно ли уравнена реакция, следует всегда считать число атомов кислорода справа и слева в уравнении реакции. Слева атомов кислорода 35, справа также 35, отсюда вывод – уравнение ОВР записано верно. Также можно провести аналогичную проверку и по другим атомам.

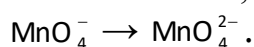
ПРИМЕР 10. Использование метода полуреакций для ОВР в щелочной среде. Восстановление перманганата калия в щелочной среде:



1. Из-за диссоциации существуют в водном растворе следующие частицы: MnO_4^- , SO_3^{2-} , OH^- , Na^+ , K^+ .

2. Перманганат-ион MnO_4^- является *окислителем*, так как Mn^{7+} в MnO_4^- может только принимать электроны. Сульфит-ион SO_3^{2-} является *восстановителем*, так как S^{4+} в SO_3^{2-} может отдавать электроны. В щелочной среде MnO_4^- восстанавливается до MnO_4^{2-} , а S^{4+} в SO_3^{2-} окислится до S^{6+} в SO_4^{2-} .

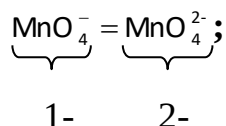
3. Составим *полуреакцию восстановления*, рассмотрим переход:



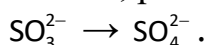
Число атомов кислорода слева и справа в схеме превращения одинаковое количество, в этом случае не нужно добавлять ни H^+ , ни OH^- .

3.1. *Материальный баланс* также выполнен, число частиц одного сорта слева и справа в уравнении одинаково.

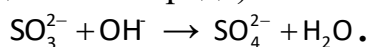
3.2. *Баланс по заряду* – считаем суммарный заряд в левой и правой частях уравнения, добавляем в левую часть необходимое число электронов:



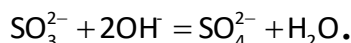
4. Составим *полуреакцию окисления*, рассмотрим переход:



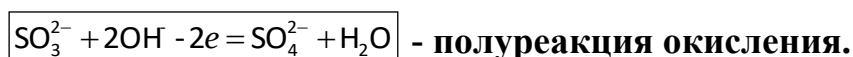
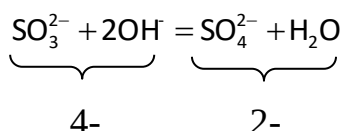
Как можно добавить кислород к SO_3^{2-} в щелочной среде? – С помощью ионов OH^- , в итоге при присоединении кислорода к SO_3^{2-} получится не H^+ , а вода (ионы H^+ не могут существовать в щелочной среде):



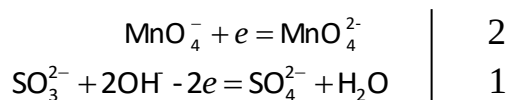
4.1. *Материальный баланс* – уравниваем число частиц одного сорта слева и справа:



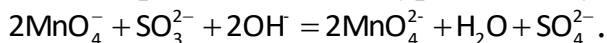
4.2. *Баланс по заряду* – считаем суммарный заряд в левой и правой частях уравнения и добавляем или вычитаем из левой части необходимое число электронов:



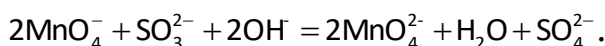
5. Записываем полуреакции, находим наименьшее общее кратное по числу электронов, равное 2 и коэффициенты полуреакций окисления (1) и восстановления (2):



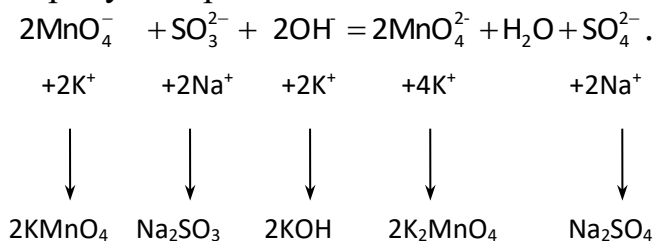
6. Складываем левые и правые части полуреакций с учетом коэффициентов:



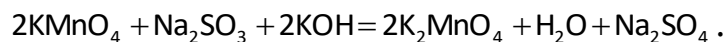
7. Сокращать одинаковые частицы в данном случае не нужно – их нет, уравнение остается без изменений:



8. Добавляем в левую и правую части уравнения **одинаковое** число противоионов – 4K^+ и 2Na^+ . Комбинируем ионы, составляя молекулярные формулы реагентов и продуктов реакции:



9. Записываем уравнение ОВР в молекулярной форме:



В данном примере для продуктов реакции можно предложить и другой вариант, он будет тоже верным:



10. Для того чтобы проверить, правильно ли уравнена реакция, следует всегда считать число атомов кислорода справа и слева в уравнении реакции. Слева атомов кислорода 13, справа также 13, отсюда вывод – уравнение ОВР записано верно. Также можно провести аналогичную проверку и по другим атомам.

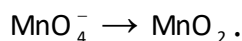
ПРИМЕР 11. Использование метода полуреакций для ОВР в нейтральной среде. Восстановление перманганата калия в нейтральной среде:



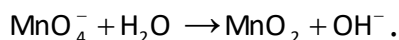
1. Из-за диссоциации существуют в водном растворе следующие частицы: MnO_4^- , SO_3^{2-} , Na^+ , K^+ .

2. Перманганат-ион MnO_4^- является *окислителем*, так как Mn^{7+} в MnO_4^- может только принимать электроны. Сульфит-ион SO_3^{2-} является *восстановителем*, так как S^{4+} в SO_3^{2-} может отдавать электроны. В щелочной среде MnO_4^- восстанавливается до малорастворимого соединения MnO_2 , а S^{4+} в SO_3^{2-} окислится до S^{6+} в SO_4^{2-} .

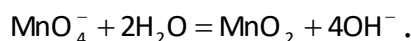
3. Составим *полуреакцию восстановления*, рассмотрев переход



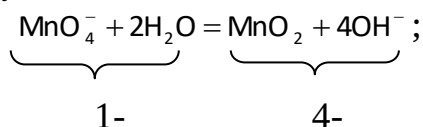
Число атомов кислорода слева и справа разное, поэтому в левую часть мы обязаны добавить воду, а в правой части останется OH^- :



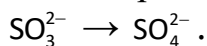
3.1. *Материальный баланс* – уравниваем число частиц одного сорта слева и справа:



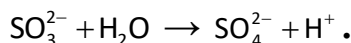
3.2. *Баланс по заряду* – считаем суммарный заряд в левой и правой частях уравнения, добавляем в левую часть необходимое число электронов:



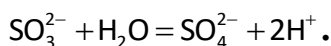
4. Составим *полуреакцию окисления*, рассмотрев переход:



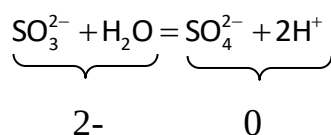
Как можно добавить кислород к SO_3^{2-} в нейтральной среде? – С помощью молекул H_2O , в итоге при присоединении кислорода к SO_3^{2-} получится H^+ :



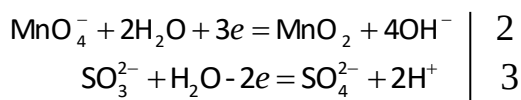
4.1. *Материальный баланс* – уравниваем число частиц одного сорта слева и справа:



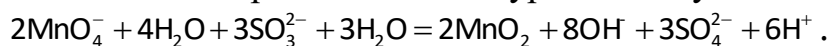
4.2. *Баланс по заряду* – считаем суммарный заряд в левой и правой частях уравнения и добавляем или вычитаем из левой части необходимое число электронов:



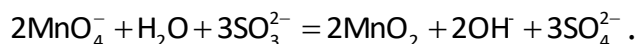
4.3. Записываем полуреакции, находим наименьшее общее кратное по числу электронов, равное 6, и коэффициенты полуреакций окисления (3) и восстановления (2):



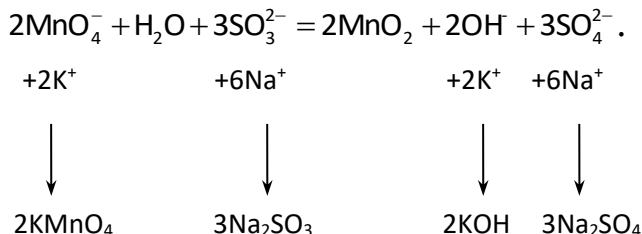
6. Складываем левые и правые части полуреакций с учетом коэффициентов:



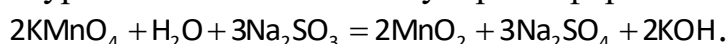
7. В правой части уравнения 6H^+ и 6OH^- образуют $6\text{H}_2\text{O}$ и останется 2OH^- . Сокращаем $6\text{H}_2\text{O}$ в левой и правой частях уравнения:



8. Добавляем в левую и правую части уравнения **одинаковое** число противоионов – 2K^+ и 6Na^+ . Комбинируем ионы, составляя молекулярные формулы реагентов и продуктов реакции:



9. Записываем уравнение ОВР в молекулярной форме:



В данном примере для продуктов реакции можно предложить и другой вариант, он будет тоже верным:



10. Для того чтобы проверить, правильно ли уравнена реакция, следует всегда считать число атомов кислорода справа и слева в уравнении реакции. Слева атомов кислорода 18, справа также 18, отсюда вывод – уравнение ОВР записано верно. Также можно провести аналогичную проверку и по другим атомам.

Задачи

- Какие из указанных ниже частиц могут быть только окислителями; только восстановителями; как окислителями, так и восстановителями? KMnO_4 ; SO_3 ; K ; KI ; NO ; Cu^{2+} ; CO_2 ; HNO_2 ; Ba ; Cl^- ; MnO_2 ; NH_3 ; NaNH_2 ; F_2 ; H_2S ; Sn^{2+} .
- Приведите несколько примеров веществ и реакций с их участием при условии, что вещество обладает:
 - только восстановительными свойствами;
 - только окислительными свойствами;
 - как теми, так и другими свойствами в зависимости от партнера.

Тема IX. Восстановительный потенциал

Основные понятия и определения

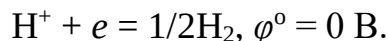
Для того чтобы сказать, какой из окислителей или восстановителей сильнее/слабее, используют количественную характеристику – восстановительный потенциал. Измеряется в вольтах (В).

Стандартный восстановительный потенциал (φ^0) – это стандартная энергия Гиббса полуреакции, отнесенная к заряду одного электрона:

$$\begin{aligned}
 \text{Ox} + ne &= \text{Red} \quad \varphi^0, \text{ В} \\
 \varphi^0 &= -\frac{G^0}{nF},
 \end{aligned}$$

где n – число электронов, участвующих в полуреакции, F – постоянная Фарадея, равная заряду 1 моль электронов (96500 Кл/моль).

За точку отсчета принят потенциал стандартного водородного электрода при $p(\text{H}_2) = 1$ атм, $[\text{H}^+] = 1$ М, Pt:



Стандартные восстановительные потенциалы прочих полуреакций определены относительно потенциала стандартного водородного электрода для стандартного кислого ($[\text{H}^+] = 1$ М, $\text{pH} = 0$) и стандартного щелочного ($[\text{OH}^-] = 1$ М, $\text{pH} = 14$) растворов.

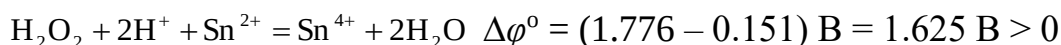
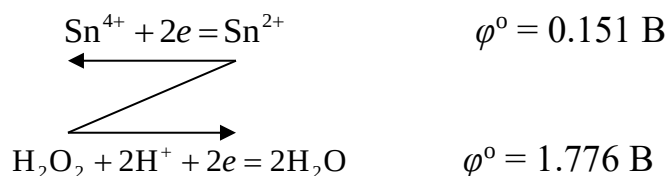
Критерием протекания ОВР является разница в стандартных восстановительных потенциалах окислителя и восстановителя, равная ЭДС (E). Если $E > 0$, то $\Delta G^0 < 0$, и наоборот:

$$E = \Delta\varphi = \varphi_{\text{Ox}}^0 - \varphi_{\text{Red}}^0 \quad \Delta G^0 = -nF\Delta\varphi = -nFE.$$

Таким образом, сильные окислители имеют наиболее положительные величины φ^0 , а сильные восстановители – наиболее отрицательное значение φ^0 .

Правило Z

При определении возможности протекания ОВР удобно пользоваться этим эмпирическим правилом. Для этого необходимо записать две полуреакции одну под другой, причем верхняя полуреакция должна иметь меньшее значение φ^0 . Тогда окислитель в нижней полуреакции будет взаимодействовать с восстановителем в верхней полуреакции, концы стрелок в виде буквы Z укажут на продукты ОВР:



Уравнение Нернста

Связь стандартного восстановительного потенциала и потенциала полуреакции при нестандартных условиях дается уравнением Нернста:



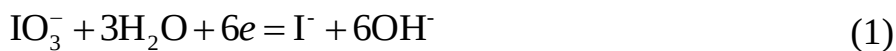
$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a} \quad \text{или}$$

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}.$$

Приняв условия стандартными ($T = 298 \text{ K}$), подставив значение универсальной газовой постоянной, постоянной Фарадея и заменив натуральный логарифм на десятичный, получаем иной вид уравнения Нернста:

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}.$$

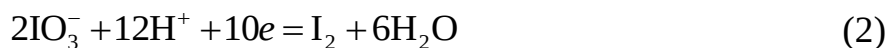
Например, для полуреакции



имеем запись уравнения Нернста:

$$\varphi_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-} = \varphi_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^0 + \frac{0.059}{6} \lg \frac{[\text{IO}_3^-]}{[\text{I}^-][\text{OH}^-]^6};$$

А для полуреакции



в выражение уравнения Нернста не будет входить концентрация твердой фазы (I_2):

$$\varphi_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2} = \varphi_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^0 + \frac{0.059}{10} \lg [\text{IO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{12}.$$

Под знаком логарифма в уравнении Нернста никогда не записывают концентрацию воды и твердых фаз!

Потенциалы полуреакций (1) и (2) **зависят от pH раствора**, так как в уравнении Нернста под логарифмом есть либо $[\text{H}^+]$, либо $[\text{OH}^-]$.

Потенциалы полуреакций **не зависят от pH раствора**, если в полуреакциях нет H^+ или OH^- и при этом окисленные и восстановленные формы не образуют иных форм (например, гидрокомплексов и т.п.). В частности, не зависят от pH раствора стандартные восстановительные потенциалы для галогенов: $\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$.

Устойчивость соединений в водных растворах (правила запрета существования частиц в одном растворе)

Рассматривается устойчивость соединений по отношению к воде, так как вода может выступать в ОВР как окислитель или как восстановитель.

Стандартный кислый раствор (pH = 0)

H_2O как окислитель: $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2 \quad 0 \text{ В};$

H_2O как восстановитель: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O} \quad 1.229 \text{ В}.$

Потенциал, отвечающий 0 В, называется потенциалом *восстановительного разложения воды*, а потенциал 1.229 В – потенциалом *окислительного разложения воды*.

Уравнения Нернста для этих важнейших полуреакций удобно записать через рН (принимая парциальное давление $p(\text{H}_2) = 1$ атм), предварительно пронормировав на единичное количество электронов:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} &= \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0.059 \lg [\text{H}^+]; \\ \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} &= -0.059 \text{ рН}; \\ \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} &= \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + 0.059 \lg [\text{H}^+] = 1.229 + 0.059 \lg [\text{H}^+]; \\ \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} &= 1.229 - 0.059 \text{ рН}.\end{aligned}$$

Те окислители, стандартный восстановительный потенциал для которых больше 1.229 В, будут окислять воду с выделением кислорода.

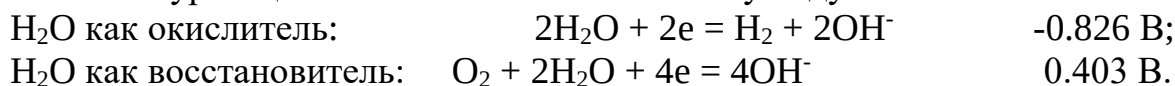
Те восстановители, стандартный восстановительный потенциал для которых меньше 0 В, будут восстанавливать воду с выделением водорода.

Стандартный щелочной раствор (рН = 14)

При рН = 14 потенциалы восстановительного и окислительного разложения воды изменятся:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} &= -0.059 \cdot 14 = -0.826 \text{ В}; \\ \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} &= 1.229 - 0.059 \cdot 14 = 0.403 \text{ В}.\end{aligned}$$

Полуреакции также изменятся по своему виду:

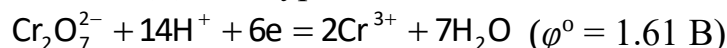


Те окислители, стандартный восстановительный потенциал для которых больше 0.403 В, будут окислять воду с выделением кислорода.

Те восстановители, стандартный восстановительный потенциал для которых меньше -0.826 В, будут восстанавливать воду с выделением водорода.

Примеры решения задач

ПРИМЕР 12. Вычисление восстановительного потенциала в нестандартных условиях. Для полуреакции



рассчитайте значение восстановительного потенциала при: а) рН = 3; б) концентрации ионов хрома(III), равной 10^{-2} М. Все концентрации прочих участников реакции примите стандартными.

РЕШЕНИЕ. Запишем выражение для уравнения Нернста полуреакции:

$$\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0.059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}.$$

а) Определяем значение потенциала при $pH = 3$, все концентрации прочих участников реакции принимаем стандартными, т. е. равными 1 М. Если $pH = 3$, то $[H^+] = 10^{-3}$ М, имеем для потенциала:

$$\varphi_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 1.61 + \frac{0.059}{6} \lg \frac{1 \cdot (10^{-3})^{14}}{1} = 1.61 + 0.01 \cdot (-42) = 1.19 \text{ В.}$$

б) Определяем значение потенциала при концентрации ионов хрома(III) 10^{-2} М, все концентрации прочих участников реакции принимаем стандартными, т. е. равными 1 М. Имеем для потенциала:

$$\varphi_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 1.61 + \frac{0.059}{6} \lg \frac{1 \cdot 1}{(10^{-2})^2} = 1.61 + 0.01 \cdot 4 = 1.65 \text{ В.}$$

ОТВЕТ: а) восстановительный потенциал реакции равен 1.19 В; б) восстановительный потенциал реакции равен 1.65 В.

Электролиз расплавов и растворов солей, законы Фарадея

Электролиз – совокупность окислительно-восстановительных процессов, происходящих в расплаве или растворе при прохождении постоянного электрического тока через него. Следствием электролиза является выделение на электродах (катоде(-) и аноде(+)) компонентов расплава или раствора.

При электролизе анионы будут окисляться на аноде, а катионы будут восстанавливаться на катоде.

Образующиеся в результате электролиза продукты будут сильно зависеть как от природы электродов, так и от химического состава того вещества, которое подверглось электролизу и его состояния (раствор/расплав).

Используемые при электролизе могут быть активными и инертными.

Активные электроды – электроды, обеспечивающие переход ионов металла через границу раздела фаз (электрод – электролит). Наиболее часто используются медные, никелевые, железные электроды и т.п. Анод активного электрода всегда подвергается растворению. Активные электроды бывают I и II рода. Электроды I рода – это электроды, для которых характерно наличие равновесия «металл – соль этого металла», перенос заряда осуществляется ионами металла. Так, например, цинковая пластинка, погруженная в раствор соли цинка, представляет собой активный электрод I рода: $Zn^{2+} + 2e = Zn$. Для электродов II рода характерно наличие равновесия «малорастворимая соль металла – металл», здесь перенос заряда осуществляется анионами, примерами таких электродов являются хлорсеребряный или каломельный электроды: $AgCl + e = Ag + Cl^-$.

Инертные электроды – электроды, обеспечивающие перенос только электронов через границу раздела фаз (электрод – электролит), анод не подвергается растворению. Такие электроды сделаны из золота, платины или графита.

Активности металлов можно сопоставить между собой с помощью электрохимического ряда напряжений металлов (см. табл. 4 Приложения).

Электролиз водных растворов солей, кислот и щелочей принципиально отличается от электролиза их расплавов, потому что вода будет непосредственным участником окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах.

Законы Фарадея

Первый закон Фарадея: при протекании одной электрохимической реакции на границе раздела электрод-электролит, количество веществ, выделившихся на электродах прямо пропорционально количеству электричества, прошедшему через эту границу.

Второй закон Фарадея: при прохождении через электролит одного и того же количества электричества, количество вещества, выделившегося на электроде прямо пропорционально эквивалентной массе вещества.

Задачи

1. Какова связь между разностью потенциалов и изменением свободной энергии Гиббса реакции?
2. От каких факторов зависит значение восстановительного потенциала? Сформулируйте в общем виде утверждение, для каких полуреакций восстановительный потенциал не зависит от pH и для каких зависит.
3. Какова связь между $\Delta\varphi^\circ$ и константой равновесия?
4. Пользуясь таблицей потенциалов, определите направление самопроизвольного протекания следующих реакций:
 - a) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$;
 - б) $\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 - в) $\text{NaI} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH}$.
5. Вычислите потенциал перехода $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ при:
 - a) концентрации нитрат-иона 0.001 моль/л;
 - б) pH = 5,принимая в каждом случае концентрации прочих реагирующих веществ стандартными.
6. Вычислите потенциал перехода $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, если концентрации FeCl_3 и FeCl_2 составляют 0.05 М и 0.85 М соответственно.

РАЗДЕЛ 2. КРАТКИЙ КОНСПЕКТ КУРСА ЛЕКЦИЙ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Тема X. VII группа Периодической системы. Галогены и химия марганца

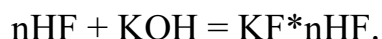
Когда мы рассматриваем класс «галогенов», что в переводе означает «рождающие соли», мы говорим в первую очередь об элементах фторе, хлоре, броме и йоде. Астат, будучи радиоактивным, нами рассмотрен не будет.

Фтор находится во втором периоде, является кайносимметриком, а также сильнейшим окислителем с учетом его максимальной электроотрицательности (3.98 по Полингу). Поэтому свойства фтора как элемента будут значительно отличаться от свойств хлора, брома и йода.

Элемент	R (Э ⁰), Å	ЭО	Характерные степени окисления
F	0,64	3,98	-1, 0
Cl	0,99	3,16	-1, 0, +1, +3, +5, +7
Br	1,14	2,96	-1, 0, +1, +5, +7
I	1,33	2,66	-1, 0, +1, +5, +7
At	-	-	радиоактивен

Методы получения галогенов

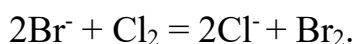
По поводу методов получения простых веществ в промышленности и в лаборатории можно сказать следующее. Фтор получают по реакции между фторидом кальция в твердом виде и концентрированной серной кислотой с образованием фтороводорода, потом по реакции с щелочью образуются гидрофториды, которые путем электролиза позволяют получить фтор, водород, и в растворе остается фторид калия:



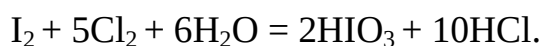
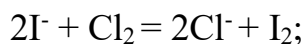
Хлор в лаборатории получают преимущественно реакцией типичных окислителей с соляной кислотой:



Бром в промышленности получают путем хлорирования рассолов морской воды, содержащих бромид-ионы, и последующей отгонкой потоком воздуха газообразного брома при температуре около 60°:



Йод в промышленности получают также путем хлорирования рассолов, содержащих йодид-ионы, однако нужно иметь в виду, что в избытке хлора йод может окисляться, превращаясь в йодноватую кислоту:



Физические свойства простых веществ

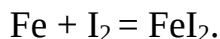
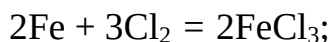
При стандартных условиях фтор является газом желтого цвета с резким запахом, хлор при стандартных условиях — желто-зеленый газ также с резким, удушающим запахом. При стандартных условиях бром представляет собой красно-бурую жидкость, а йод — кристаллы черно-фиолетового цвета с металлическим блеском, которые легко возгоняются (сублимируются).

Химические свойства галогенов

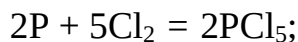
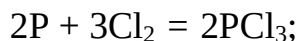
Для всех галогенов характерны окислительные свойства, которые ослабевают при движении от фтора к йоду.

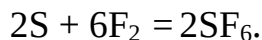
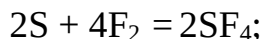
Взаимодействие галогенов с металлами и металлами

Большинство металлов взаимодействует с галогенами при нагревании, например, железо, которое с хлором дает хлорид железа (III). Однако, учитывая, что окислительная способность галогенов падает от фтора к йоду, при реакции металлического железа с йодом образуется йодид железа (II):



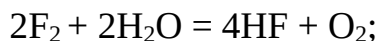
Взаимодействие галогенов для большинства неметаллов проходит при обычных условиях с образованием различных продуктов, например:



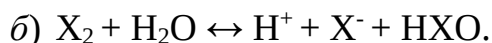
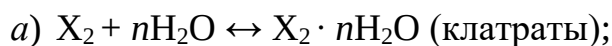


Взаимодействие галогенов с водой и растворами щелочей

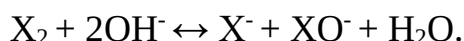
Фтор при реакции с водой образует фтороводород и кислород, а при реакции с щелочью образуются фторид кислорода, фторид натрия и вода:



Однако при реакции других галогенов с водой реакция протекает иначе, и при рассмотрении этой реакции нужно разделять два процесса: а) физический процесс образования клатратов и б) химический процесс образования кислот по реакции диспропорционирования, который усиливается при переходе от йода к хлору, то есть реакция диспропорционирования наиболее характерна для хлора:



При реакции хлора, брома и йода с растворами щелочей равновесие реакции диспропорционирования практически полностью сдвинуто вправо:



Галогеноводороды

Одним из методов получения галогеноводородов является синтез из простых веществ:



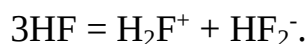
Изменение энтальпии реакции отрицательно, и для увеличения выхода по данной реакции нужно понижать температуру, что в свою очередь уменьшает скорость реакции. Образование HF идет интенсивно, со взрывом. Для других галогеноводородов степень диссоциации HCl при 1000°C составляет 0.014%, а для HBr и HI – 10 и 33% соответственно, что говорит о том, что данный метод пригоден лишь для получения HCl.

Также галогеноводороды получают косвенными реакциями в лабораторных условиях.

Химические свойства галогеноводородов

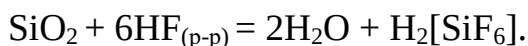
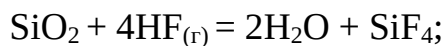
По своим свойствам галогеноводороды – бесцветные газы, хорошо растворимые в воде. Кислотно-основные свойства водных растворов определяются тем, что плавиковая кислота является слабой кислотой, а соляная бромоводородная и йодоводородная – сильными кислотами. Степень диссоциации α в 0,1 М растворе (18°C): HF (10%), HCl (92,6%), HBr (93,5%), HI (95%).

Плавиковая кислота подвержена автопротолизу (самоионизации):



В результате образования водородных связей в растворе этой кислоты отрыв протона от кислотного остатка затруднен, именно поэтому данная кислота является самой слабой из всех галогеноводородных кислот.

Однако у плавиковой кислоты, как и у газообразного HF, в отличие от трех других представителей ряда, есть некоторые особенности, HF взаимодействует с оксидом кремния, который является основным компонентом стекла:

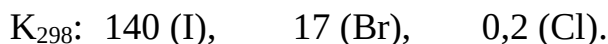
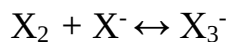


По этой причине хранят и работают с растворами плавиковой кислоты не в стеклянной, а в полимерной посуде.

По своим окислительно-восстановительным свойствам все галогеноводороды являются типичными восстановителями, кроме фторид-иона, который окисляется только на аноде при электролизе.

Особенности поведения галогенид-ионов и качественные реакции

Одной из особенностей поведения галогенид-ионов является образование полигалогенидных ионов, в частности, тригалогенид-ионов по реакции:



Значение константы равновесия при 298 К является наибольшим для йода, поэтому для него эта реакция наиболее характерна, по сравнению с бромом и хлором. Реакция может быть использована как качественная на присутствие

йодид-ионов. Также нужно отметить качественную реакцию йода с крахмалом. Соответствие расстояния между атомами йода в молекуле йода составляет 2,7 Å, а также расстояния между атомами соседних молекул в 4,3 Å, позволяет молекулам йода внедряться в полости молекул крахмала (амилозы) и образовывать с ним устойчивый ассоциат синего цвета.

Расстояние между атомами в молекуле
йода

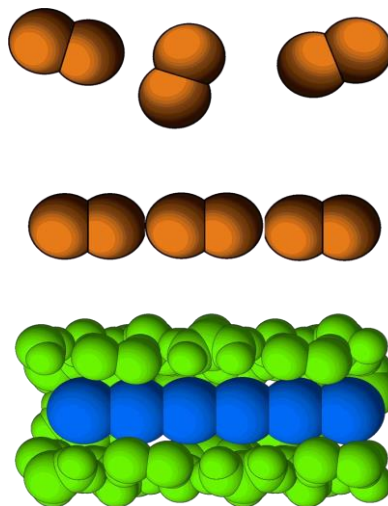
I - I 2.6 Å

Расстояние между атомами
соседних молекул

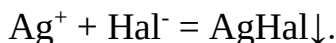
I...I 4.3 Å

При включении в канал амилозы
молекулы йода полимеризуются

I - I 3.2 Å



Другой, крайне чувствительной реакцией на галогенид-ионы (Cl^- , Br^- и I^-), является реакция с ионами серебра Ag^+ :



Важно помнить, что *фторид-ион в данной реакции осадка не дает*, хлорид серебра образует белый творожистый осадок, бромид и йодид серебра образуют бледно-желтый и ярко-желтый осадки.

Химия марганца

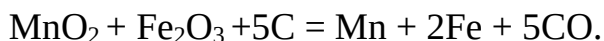
Марганец, технеций и рений образуют побочную подгруппу VII группы и являются типичными металлами. Мы рассмотрим химию марганца.

Физические свойства простых веществ

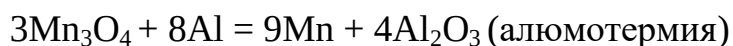
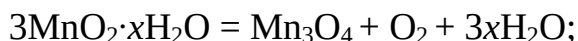
По физическим свойствам марганец является металлом серебристо-белого цвета с температурой плавления 1244°C, кипения 2120°C и плотностью 7,43 г/см³.

Способы получения

Одним из дешевых раз способов получения марганца в промышленности является метод коксования с оксидом железа (III) с получением губки железомарганцевого сплава (ферромарганца):

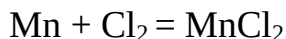
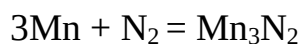


Другим, более дорогостоящим способом получения металлического марганца является алюмотермия, в результате этого процесса происходит термическая разложение пиролюзита ($\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) до Mn_3O_4 и дальнейшем взаимодействием его с металлическим алюминием с выделением губки металлического марганца:



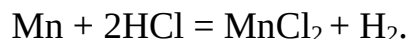
Взаимодействие с неметаллами

Металлический марганец реагирует с кислородом с образованием смешанного оксида марганца; с азотом с образованием нитрида марганца (II), а также с галогенами, причем с хлором реакция идет до хлорида марганца (II), а со фтором возможно образование как фторида марганца (II), так и фторида марганца (III), все эти реакции идут при нагревании:

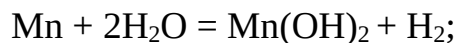


Взаимодействие с кислотами, щелочами и водой

Поскольку марганец находится в электрохимическом ряду напряжений металлов до водородаMg, **Mn**, Zn, ..., H₂, Cu, **Tc**, **Re**..., это определяет его поведение при взаимодействии с кислотами и водой. При реакции с кислотами-неокислителями марганец образует соли марганца (II), например, при взаимодействии с соляной кислотой, при этом выделяется водород:



При взаимодействии порошкообразного марганца с перегретым водяным паром и при реакции с концентрированными растворами щелочей также получается водород и соединения марганца(II):



Металлический марганец взаимодействует с кислотами-окислителями также с образованием солей марганца(II):



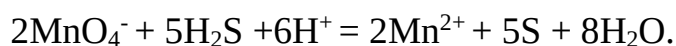
Соединения марганца (VII)

Из соединений марганца (VII) нужно отметить оксид марганца Mn_2O_7 , который представляет собой неустойчивую с термодинамической точки зрения жидкость зеленого цвета, который является очень сильным окислителем. При реакции с водой образуют марганцевую кислоту HMnO_4 , сильную кислоту, она не стабильная и существует только в сильноокислых растворах:



Перманганат калия

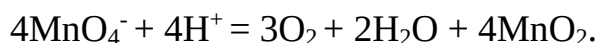
Из солей марганца (VII) наиболее известным представителем является перманганат калия KMnO_4 , кристаллы темно-фиолетового цвета с температурой разложения около 220°C , по своим окислительно-восстановительным свойствам является типичным окислителем:



В зависимости от значения pH раствора перманганат калия восстанавливается до различных продуктов, которыми будут являться манганат-ион, оксид марганца (IV) или марганец (II).

Среда	Продукт восстановления	Цвет продукта
pH < 7	Mn^{2+}	бесцветный
pH > 7	$\text{MnO}_2\downarrow$	бурый
pH > 7	MnO_4^{2-}	изумрудно-зеленый

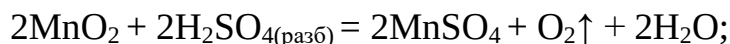
Кроме того, водный раствор перманганата калия неустойчив, особенно в присутствии прямых солнечных лучей, и разлагает воду до кислорода:



Соединения марганца (IV)

Важнейшим соединением марганца (IV) является MnO_2 , его оксид, порошок черного цвета, который может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства:

- окислитель (при нагревании):



- восстановитель (окисление до манганатов):



Тема XI. VI группа Периодической системы. Халькогены и химия хрома

Название «халькогены», или «рождающие руды» говорит нам об элементах главной подгруппы VI Периодической системы – кислороде, сере, селене и теллуре.

Как видно из нижеприведенной таблицы, кислород имеет наибольшую электроотрицательность (по Полингу) из всех элементов подгруппы, поскольку является элементом 2-го периода и, кроме того, кайносимметриком, поэтому для него характерно свое, особенное химическое поведение, отличное от представителей этой же подгруппы. Мы рассмотрим отдельно химию серы и химию селена и теллура, которые очень похожи друг на друга в своем химическом поведении. В этой подгруппе мы впервые сталкиваемся с явлением, когда простые вещества или атомы элементов в сложных веществах могут проявлять способность к полимеризации, формированию циклических или цепочечных структур.

*Явление, когда атомы проявляют возможность к образованию циклических и/или цепочечных структур, носит название **катенации**.*

Химию полония рассматривать не будем, он радиоактивен.

Элемент	R (Э ⁰), Å	ЭО	Характерные степени окисления
O	0,73	3,44	-2, -1, 0, +2
S	1,02	2,44	-2, 0, +4, +6
Se	1,17	2,55	-2, 0, +4, +6
Te	1,35	2,10	-2, 0, +4, +6
Po	1,64	1,80	радиоактивен

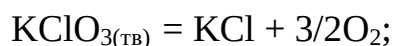
Физические свойства простых веществ

По своим физическим свойствам в главной подгруппе VI группы кислород является единственным газом, температура кипения -183°C, жидкий кислород

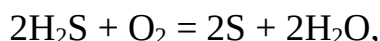
голубого цвета, в твердом состоянии – кристаллы синего цвета. Сера, селен, теллур и полоний являются твердыми веществами при стандартных условиях. Сера представляет собой желтые кристаллы S_8 , она может существовать в нескольких кристаллических модификациях, также как и селен. Для теллура, у которого в большей степени выражен металлический характер по сравнению с серой и селеном, наличие циклических структур не характерно. Селен – это порошок темно-серого цвета, типичный неметалл. Теллур, серебристо-белого цвета, имеет характерный металлический блеск, по своим свойствам является полуметаллом, обладая полупроводниковыми свойствами. Полоний является типичным металлом серебристо-белого цвета.

Методы получения

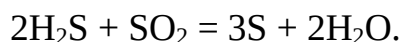
В промышленности кислород получают фракционной перегонкой жидкого воздуха, как один из возможных способов, либо электролизом воды. В лаборатории кислород получают по различным реакциям разложения солей:



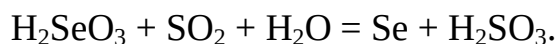
В промышленности серу получают пароводяным способом в результате плавления серы из руды с помощью перегретого водяного пара. Лабораторным способом получения серы является неполное окисление сероводорода кислородом по соответствующей реакции:



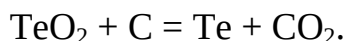
также одним из способов получения серы в лаборатории является реакция конпропорционирования:



В промышленности селен можно получить при сжигании загрязненного технического селена, полученного из шлама производства в токе кислорода и дальнейшей сублимации полученной двуокиси селена с переводом ее в раствор в дистиллированной воде. Затем происходит восстановление H_2SeO_3 сернистым газом:



При получении теллура в промышленности его часто требуется отделить от примесей селена, для чего к их смеси добавляют серную кислоту. При этом в осадок выпадает оксид теллура (IV), а селенистая кислота остается в растворе. Из оксида теллура (IV) теллур получают коксованием при нагревании:



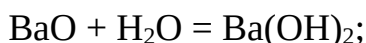
Кислород и его химические свойства

По своей химической активности кислород уступает разве что только фтору. Кислород реагирует непосредственно с большинством простых веществ при обычных условиях, за исключением благородных металлов и галогенов, а также благородных газов. Максимальная валентность кислорода может быть равна четырем.

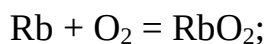
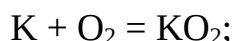
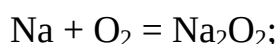
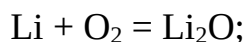
Оксиды неметаллов получают как непосредственно, так и косвенным путем. Все они являются в большинстве случаев кислотообразующими оксидами:

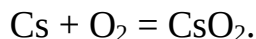


Среди оксидов металлов нужно отметить следующее: характер кислотно-основных свойств этих оксидов может значительно меняться в зависимости от степени окисления металла. Для оксидов металлов в высшей степени окисления они имеют молекулярное строение. Для оксидов металлов с преимущественно ионной связью характерен их основной характер. Например,



Одна из важнейших особенностей проявлений химических свойств кислорода состоит в возможности образования пероксидов (M_2O_2), супероксидов (MO_2) и озонидов (MO_3) металлов, что хорошо наблюдается в случае реакции кислорода с щелочными металлами:





Озониды образуют только калий, рубидий и цезий как наиболее активные металлы.

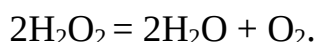
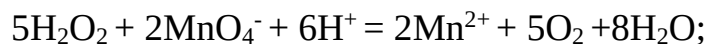
Пероксид водорода

Пероксид водорода является одним из наиболее известных соединений кислорода, в котором он имеет степень окисления -1. Пероксид водорода – это вязкая бесцветная жидкость, взрывоопасная, 30%-ный раствор которой называется пергидролью. По своим кислотно-основным свойствам пероксид водорода является очень слабой кислотой, но гораздо более сильной чем вода ($K_a 2.4 \cdot 10^{-12}$).

По своим окислительно-восстановительным свойствам пероксид водорода может проявлять как окислительные свойства, например, в реакциях с типичными восстановителями:



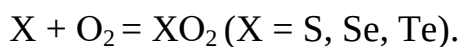
так и восстановительные свойства при реакции с типичными окислителями, кроме того, пероксид водорода может диспропорционировать:



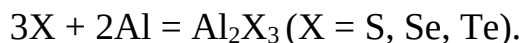
Химические свойства серы, селена и теллура

Взаимодействие с простыми веществами

Сера, селен и теллур реагируют с кислородом с образованием оксидов в степени окисления +4 халькогена, тут проявляются их восстановительные свойства:



При этом они также могут легко взаимодействовать с восстановителями типа алюминия и иметь в соединениях степень окисления -2, в этих реакциях халькогены ведут себя как типичные окислители:



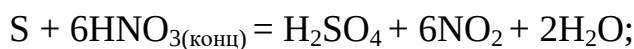
Взаимодействие со щелочами, кислотами и водой

В реакции с растворами щелочей при кипячении только сера поддается диспропорционированию:



Селен и теллур со щелочами не реагируют.

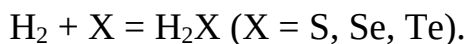
С растворами кислот-неокислителей не взаимодействуют. С растворами кислот-окислителей, например, с азотной кислотой, реакции идут до разных продуктов:



С водой сера, селен и теллур не реагируют.

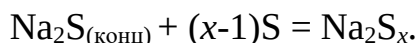
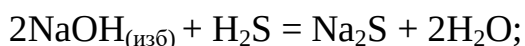
Халькогеноводороды

Из халькогеноводородов являются устойчивыми, помимо воды, сероводород и селеноводород, теллуридоводород неустойчив, и все они могут быть получены прямой реакцией:



При взаимодействии со щелочами или оксидами металлов образуют сульфиды, селениды либо теллуриды.

Тут же нужно отметить одну особенность в образовании серой полисульфидов по реакции щелочных металлов с серой и дальнейшем добавлении избытка элементарный серы:



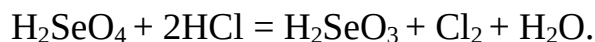
Кислородсодержащие кислоты

Концентрированная серная кислота — сильный окислитель, обычно восстанавливается до SO_2 :

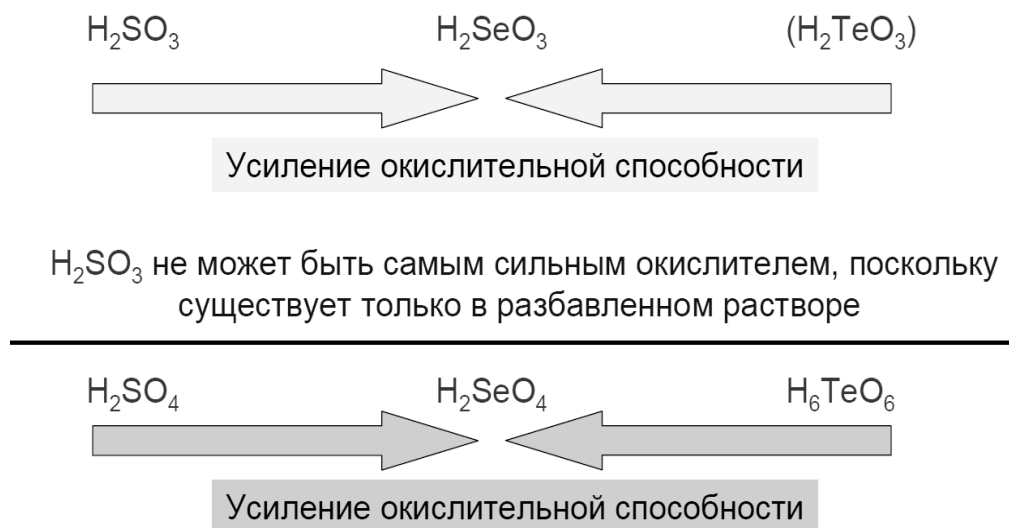


Окисляет H_2S , HBr , HI , но не HCl !

В этом заключается отличие в ее окислительных свойствах от селеновой кислоты, которая является *более сильным окислителем*, селеновая кислота окисляет HCl :



Обратите внимание на схему ниже.



Таким образом, селенистая и селеновая кислоты в ряду кислородсодержащих кислот халькогенов являются самыми сильными окислителями.

При реакции с металлами продукты восстановления серной кислоты зависят как от активности металла, так и от концентрации кислоты, в некоторых случаях могут идти параллельные реакции с образованием нескольких продуктов восстановления. Смотрите таблицу ниже.

$\varphi^0(\text{M}^{n+}/\text{M}^0)$, В	Разбавленная H_2SO_4	Концентрированная H_2SO_4
$\varphi^0 < 0$	H_2	S, H_2S
$\varphi^0 > 0$	Нет реакции	SO_2
Au, Pt, Pd и др.	Нет реакции	Нет реакции

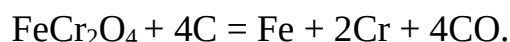
Химия хрома

Физические свойства простых веществ

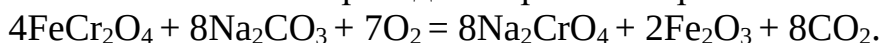
Хром является серебристо-белым металлом с температурой плавления 1875°C , температурой кипения 2430°C и плотностью $7,2 \text{ г/см}^3$.

Методы получения

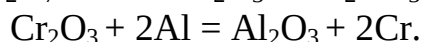
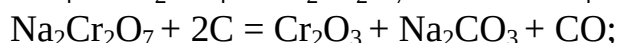
Одним из основных и дешевых способов получения металлического хрома является получение феррохрома по аналогии с получением ферромарганца, когда хромистый железняк FeCr_2O_4 восстанавливается коксом до сплава железа с хромом:



Другим, наиболее дорогостоящим, способом получения хрома является алюмотермия. Путем плавления хромистого железняка с содой в присутствии кислорода хромистый железняк переводят в хромат натрия:



На следующей стадии хромат натрия обрабатывают серной кислотой с образованием дихромата и далее по реакции восстановления с коксом получают оксид хрома (III), после чего его восстанавливают алюминием:

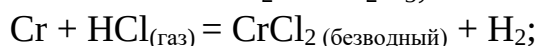
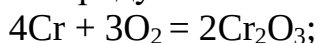


Еще одним способом получения хрома в промышленности является электролиз солей хрома (III).

Химические свойства хрома

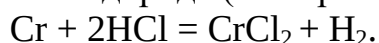
Взаимодействие с простыми веществами

Металлический хром взаимодействует с кислородом, а также с некоторыми галогенами и галогеноводородами, например, газообразным хлороводородом при нагревании, приводя к различным продуктам:

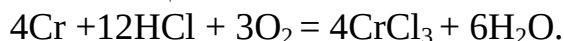


Взаимодействие с кислотами, щелочами и водой

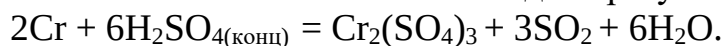
Металлический хром в электрохимическом ряду напряжений металлов находится левее водорода, в результате, при взаимодействии с кислотами-неокислителями реакция хрома приводит к образованию солей хрома (II) фиолетового цвета и выделению водорода (в инертной атмосфере!):



В присутствии кислорода соединения хрома (II) легко окисляются до соединений хрома (III) зеленого цвета:



При реакции с кислотами-окислителями всегда образуются соли хрома (III):

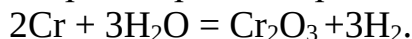


Здесь же нужно отметить важную особенность взаимодействия хрома при стандартных условиях с *концентрированной азотной кислотой* – она на *металлический хром не действует!*

Щелочи любой концентрации также при стандартных условиях не действуют на металлический хром.

Это явление называется *пассивацией* и связано с образованием на поверхности металлического хрома пленки чрезвычайно инертного оксида хрома (III).

С перегретым водяным паром порошкообразный хром дает оксид хрома:



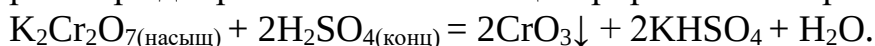
У хрома имеются две устойчивые степени окисления – это +6 и +3.

Соединения хрома (VI)

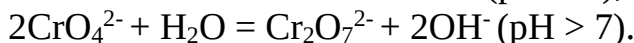
Оксид хрома (VI) CrO_3 – темно-красные кристаллы, растворимые в воде, разлагаются выше 200°C :



Способ получения оксида хрома (VI) заключается во взаимодействии насыщенного раствора дихромата калия с концентрированной серной кислотой:



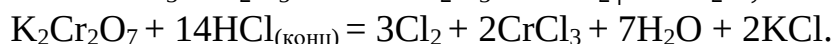
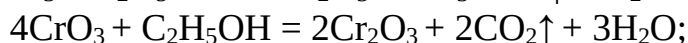
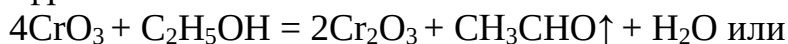
Хром (VI) образует два типа кислот – хромовую и дихромовую, и два типа солей им соответствующих – хроматы и дихроматы, которые подвергаются гидролизу:



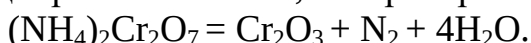
Причем одна и другая форма переходят в растворе друг в друга при изменении pH. В кислых растворах доминантной формой является дихромат-ион, а в щелочных – хромат-ион:



Соединения хрома (VI), гораздо более сильные окислители, чем соединения молибдена и вольфрама в той же степени окисления:



Дихроматы, также как и хроматы металлов, обычно термически устойчивы, исключение составляет дихромат аммония, который разлагается при нагревании:

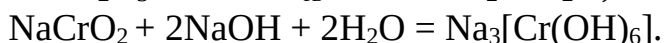
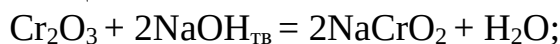


Данную реакцию называют «химическим вулканом».

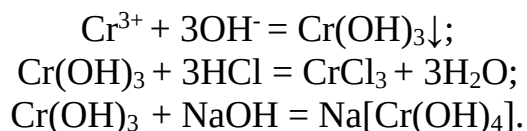
Соединения хрома (III)

Оксид хрома (III) Cr_2O_3 очень стабилен и, соответственно, химически инертен, часто используется в качестве зеленого пигмента. Не реагирует с водой и растворами кислот и щелочей даже при кипячении.

Однако его можно перевести в раствор путем сплавления со смесями $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$; $\text{NaNO}_3 + \text{NaOH}$; пероксосульфатом калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$; гидросульфатом калия KHSO_4 ; содой Na_2CO_3 или щелочью NaOH :



Гидроксид хрома получают по реакции ионного обмена между солями хрома (III) в щелочной среде, свежесозаженный проявляет амфотерные свойства:



Тема XII. V группа Периодической системы. Пниктогены

Элементы главной подгруппы V группы называются «пниктогенами», что переводится как «дурно пахнущие» или «удушающие», что напрямую связано с резким неприятным запахом их водородных соединений, таких как аммиак и фосфин.

Атом азота является кайносимметриком, у которого на $2p$ -орбитали находятся три неспаренных электрона, это обстоятельство диктует особое положение азота в главной подгруппе V группы и отличает его химические свойства и поведение от свойств фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута.

Фосфор – это второй типический элемент главной подгруппы V группы. Увеличение главного квантового числа и атомного радиуса в группе при переходе от азота к фосфору обуславливают ряд особенностей химии фосфора, что напрямую связано с валентными возможностями атома фосфора, они гораздо богаче, чем у азота вследствие наличия у фосфора вакантных $3d$ -орбиталей. Другим свидетельством проявления более широких валентных возможностей атома фосфора является то, что он склонен к образованию полимерных структур (катенации), что абсолютно не характерно для азота, явление катенации также характерно для мышьяка и сурьмы. Аналогичную ситуацию мы уже наблюдали для серы и селена.

При увеличении заряда ядра неметаллические свойства элементов заметно ослабевают, таким образом, если азот и фосфор относятся к типичным неметаллам, то мышьяк и сурьму относят к полуметаллам. Висмут является типичным металлом.

В ряду от азота до висмута происходит возрастание радиусов атомов и уменьшение электроотрицательности элементов в соответствии с общей тенденцией изменения этих характеристик в главных подгруппах Периодической системы. Смотрите таблицу ниже, в скобках приведены нетипичные или неустойчивые степени окисления элементов.

Элемент	$R(\text{Э}^0)$, Å	ЭО	Степени окисления
N	0,71	3,07	-3, (-2), (-1), 0, +1, +2, +3, +4, +5
P	1,10	2,06	-3, (-2), (-1), 0, +3, +5
As	1,40	2,20	0, +3, +5
Sb	1,61	1,82	0, +3, +5
Bi	1,86	1,67	0, +3, (+5)

Физические свойства простых веществ

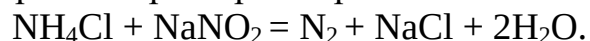
Азот – газ без цвета и запаха, температура кипения около -200°C . Азот плохо растворим в воде, а с точки зрения устойчивости является одной из самых устойчивых молекул, поскольку порядок связи в этой молекуле равен трем. Это является причиной того, что азот крайне химически инертен как простое вещество. Поэтому азот не поддерживает горения других веществ, в отличие от своего соседа кислорода по второму периоду.

Фосфор при стандартных условиях является твердым веществом. Эта аналогия «газ – твердое вещество» при переходе от первого ко второму члену группы прослеживается, начиная с шестой группы, когда кислород был газом, а сера – твердым веществом. Фосфор может существовать в нескольких кристаллических модификациях – белый фосфор P_4 , черный фосфор и красный фосфор, а также фиолетовый фосфор. Ниже 1000° пары фосфора любой модификации содержат молекулы P_4 .

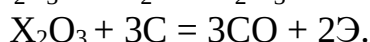
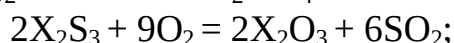
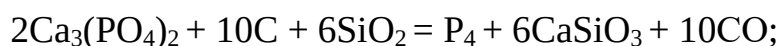
В виде простого вещества мышьяк, сурьма и висмут представляют собой кристаллические вещества с металлическим блеском. Они могут образовывать несколько кристаллических модификаций.

Методы получения

Основной реакцией получения азота является взаимодействие раствора хлорида аммония и нитрита натрия при нагревании:



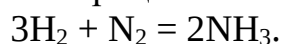
Белый фосфор получают по реакции с фосфатом кальция, коксом и кремнеземом, прочие элементы – сурьму, мышьяк и висмут, – можно получить пирометаллургическим способом из их сульфидов и дальнейшим коксованием ($\text{X} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$):



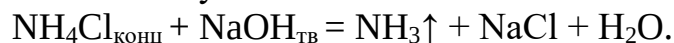
Химия азота

Соединения с водородом

В промышленности получают процессом Габера:



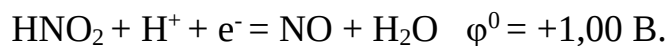
Лабораторный способ получения аммиака:



Кислородсодержащие кислоты

Азотистая кислота

Азотистая кислота – сильный окислитель, но по своим кислотно-основным свойствам является слабой кислотой ($K_a = 4 \cdot 10^{-4}$):



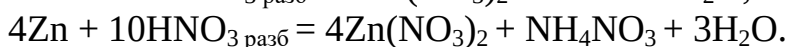
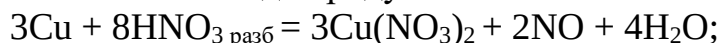
Азотная кислота

Концентрированная азотная кислота неустойчива и дымит на воздухе, разлагаясь до оксида азота (IV):



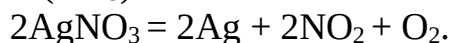
Концентрированная HNO_3 окисляет серу, фосфор, углерод, йод и другие неметаллы с образованием NO_2 и соответствующих кислот - серной, фосфорной, угольной, йодноватой HIO_3 и др.

Продукты восстановления HNO_3 при реакциях с металлами зависят от концентрации, температуры и восстановительной активности металла (почти всегда получается смесь газов в виде продуктов восстановления):



Разложение нитратов при нагревании

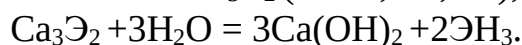
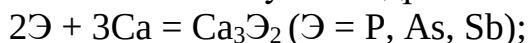
Следует обратить особое внимание на термическую неустойчивость нитратов аммония и металлов, в том числе щелочных и некоторых тяжелых металлов:



Химия фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута

Соединения с водородом

Среди водородных соединений следует отметить фосфин PH_3 , арсин AsH_3 и стибин SbH_3 . Фосфин, ядовитый газ с запахом тухлой рыбы, арсин и стибин могут быть получены в свободном состоянии путем гидролиза халькогенидов кальция:



Оксиды и гидроксиды фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута

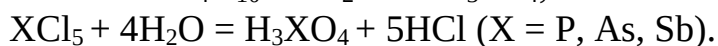
Оксиды фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута имеют характер изменения кислотно-основных свойств от фосфора до висмута с нарастанием основного характера. Фосфор образуют оксид P_4O_6 , в то время как другие оксиды соответствует своей формуле в подгруппе типа X_2O_3 для степени окисления +3.

	P_4O_6	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
Кислотно-основные свойства	кислотный	амфотерный	амфотерный	основный
Кислоты	H_3PO_3	HAsO_2 или H_3AsO_3	$\text{Sb}(\text{OH})_3 = \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Bi}(\text{OH})_3$

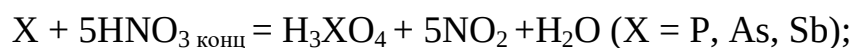
Элементам в степени окисления +5, кроме висмута, отвечают иные оксиды и гидроксиды.

	P₄O₁₀	As₂O₅	Sb₂O₅	-
Кислотно-основные свойства	кислотный	амфотерный	амфотерный	-
Кислоты	H ₃ PO ₄ + другие кислоты фосфора	HAsO ₃ и H ₃ AsO ₄	Sb ₂ O ₅ *xH ₂ O	-

Кислородсодержащие кислоты фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута получаются разным путем, что описано ниже:



Фосфор, мышьяк и сурьма при реакции с концентрированной азотной кислотой дают типичные кислоты в высшей степени окисления, висмут дает нитрат висмута как типичный металл:



Тема XIII. IV группа Периодической системы

В IV группе Периодической системы «органогенами», то есть «рождающими жизнь», называются элементы главной подгруппы, которое было дано из-за углерода – основы всего живого, и кремния, являющегося главным структурообразующим элементом всей неживой природы (минералов). По значимости элементов, которые входят в состав IV группы, с ней не может сравниться никакая другая группа Периодической системы. Это касается как главной подгруппы, так и побочной – подгруппы титана. Титан, цирконий, гафний и сплавы на их основе являются одними из уникальнейших конструкционных материалов по своим физическим свойствам, которым нет равных. Все элементы IV группы содержат по четыре валентных электрона вне зависимости от их орбитального происхождения и, таким образом, определяют IV группу как некую границу Периодической системы при переходе от неметаллов к металлам. Это понятно из электронного строения элементов I, II и III группы – им не хватает до четырех электронов трех, двух и одного электрона, а у элементов V, VI и VII группы, наоборот, отмечается один, два и три избыточных электрона по сравнению с четырьмя.

Углерод является элементом-кайносимметриком и, как мы уже видели ранее, его химия будет отличаться от химии всех остальных представителей главной подгруппы IV группы. Поэтому мы рассмотрим химию углерода и химию кремния,

германия, олова и свинца. Основные характеристики элементов, как всегда, приводим в таблице ниже.

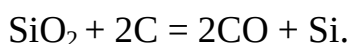
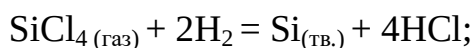
Элемент	R(Э ⁰), Å	ЭО	Степени окисления
C	0,77	2,50	-4, 0, +2, +4
Si	1,17	1,74	-4, 0, (+2), +4
Ge	1,22	2,02	0, (+2), +4
Sn	1,40	1,72	0, +2, +4
Pb	1,46	1,55	0, +2, (+4)

Физические свойства простых веществ

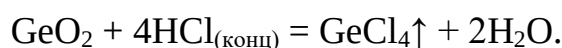
По своим физическим свойствам все элементы IV группы является твердыми веществами, углерод является типичным неметаллом, единственным в этой подгруппе, и образует несколько полиморфных модификаций, наиболее известные из них, это графит, алмаз, а также карбин, фуллерены и графен. Кремний и германий по своим свойствам относятся к полуметаллам, они являются классическими полупроводниками. Германий и кремний имеют кристаллическую структуру алмаза. Олово и свинец – типичные металлы, хотя нужно отметить, что олово также может иметь полиморфную модификацию, наподобие искаженной кристаллической структуры алмаза (серое олово), и проявлять неметаллические свойства. Ни в одной из групп Периодической системы не наблюдается столь плавного перехода от ярко выраженных неметаллических свойств элементов к металлическим.

Методы получения

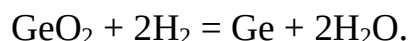
Основным методом получения кремния является его восстановление из газообразного тетрахлорида кремния, также в промышленности кремний получают путем коксования кремнезема при высоких температурах:



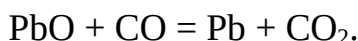
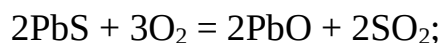
В промышленности основным способом получения германия является коксование отходов цинкового производства. Германий получают обработкой шлама оксидного германийсодержащего сырья концентрированной соляной кислотой с образованием летучего тетрахлорида германия:



После этого тетрахлорид германия подвергают гидролизу, с образованием уже очищенного оксида германия (IV) и последующим его восстановлением водородом:



Олово и свинец получают пирометаллургическим способом преимущественно из их сульфидов, восстановлением коксом или угарным газом:



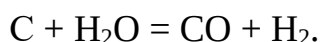
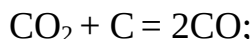
Кроме того, олово и свинец можно получить электролизом, который используется в основном для рафинирования этих металлов, полученных другими способами.

Химия углерода

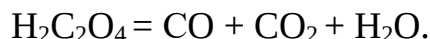
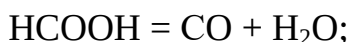
Угарный газ

Одним из основных неорганических соединений углерода является угарный газ CO, несмотря на свою токсичность, этот продукт является крайне важным в промышленности и может быть получен разными путями.

В промышленности получают по следующим реакциям, при нагревании:



В лаборатории угарный газ может быть получен по реакции водоотнимающих средств типа концентрированной серной кислоты:



Углекислый газ

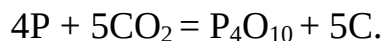
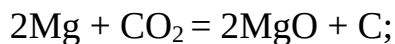
Другим важнейшим соединением углерода является углекислый газ. В промышленности его получают путем разложения карбонатов:



В лаборатории получают прямой реакцией замещения:



Углекислый газ проявляет окислительные свойства, в нем горят такие активные металлы, как магний, натрий и калий, а также некоторые неметаллы, например, фосфор:

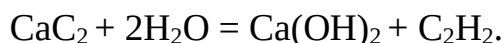
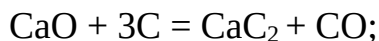
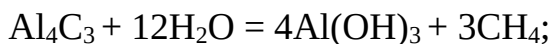
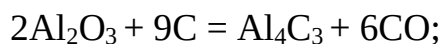


Карбиды

Если мы рассмотрим типичные неорганические соединения углерода, то в первую очередь нужно сказать о карбидах, которые могут быть самыми разнообразными по типу химической связи с металлами и неметаллами:

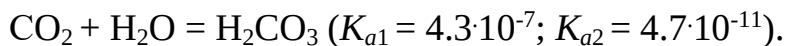
- ионные, которые образуют щелочные и щелочноземельные металлы и алюминий, бериллий;
- металлоподобные – карбиды *d*- и *f*-металлов;
- ковалентные – карбиды неметаллов, например, бора или кремния.

Одним из основных способов получения карбидов является коксование оксидов металлов, например, алюминия. Такие карбиды, преимущественно ионного характера, часто называют *метанидами*, поскольку при их дальнейшем гидролизе получают производные углеводородов – метан, ацетилен и пр.:

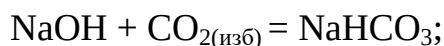


Угольная кислота

Следующим важнейшим продуктом углерода является угольная кислота, слабая кислота по обеим степеням диссоциации.



Образует карбонаты и гидрокарбонаты, карбонат натрия называется технической содой, гидрокарбонат натрия – пищевой содой, получают при различном соотношении щелочи и углекислого газа:



Все карбонаты и гидрокарбонаты подвергаются гидролизу.

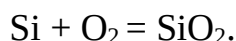
Растворимыми являются соли металлов главной подгруппы первой группы и аммония, все прочие карбонаты тяжелых металлов, а также магнезия, бериллия и щелочноземельных металлов, являются нерастворимыми.

Химия кремния, германия, олова и свинца

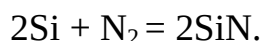
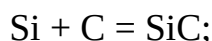
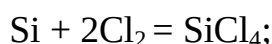
Кремний. Как и углерод, кремний с кислородом образует два оксида – SiO и SiO₂, мы рассмотрим основные устойчивые соединения кремния в степени окисления +4.

Диоксид кремния – наиболее характерное соединение кремния, являющееся основой всей земной коры. Он имеет несколько кристаллических модификаций и часто называется кварцем или кремнеземом.

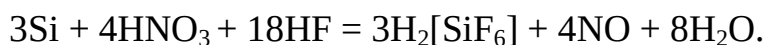
Диоксид кремния получается по прямой реакции аморфного кремния с кислородом при нагревании:



Также аморфный кремний легко реагирует с хлором с образованием тетрахлорида кремния, реагирует при высоких температурах с углеродом и азотом с образованием карбида и нитрида кремния:

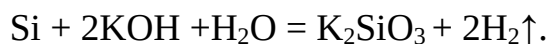


Вступает в реакцию со смесью азотной и плавиковой кислот с образованием гексафторкремниевой кислоты:



С другими кислотами, как окислителями, так и неокислителями, кремний не реагирует.

Кремний взаимодействует с растворами щелочей с образованием силикатов металлов и выделением водорода:



Кремниевая кислота может существовать в форме метакремниевой H₂SiO₃ и ортокремниевой кислоты H₄SiO₄, обе являются слабыми кислотами, слабее

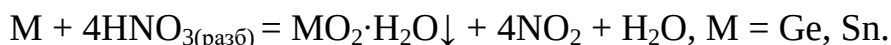
угольной, поэтому могут быть легко вытеснены углекислым газом из растворов силикатов.

Германий, олово и свинец. Германий находится в ряду напряжений металлов после водорода. Олово (IV) и свинец стоят до водорода в ряду напряжений металлов. С кислотами-неокислителями германий и свинец не взаимодействуют. В случае свинца это связано с образованием пленки нерастворимых хлорида и сульфата свинца на поверхности металла, что препятствует дальнейшему взаимодействию металла с кислотой, а германий проявляет инертность в виду своего положения в ряду напряжений металлов – он стоит между медью и серебром. Олово взаимодействует с этими кислотами по типичным для всех металлов реакциям с выделением водорода.

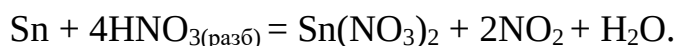
Однако с концентрированной соляной кислотой свинец, как и олово, реагирует энергично с образованием растворимых хлоридных комплексов:



При взаимодействии с концентрированной азотной кислотой германий и олово образуют гидратированный оксид германия (IV) или олова (IV) – германиевую и оловянную кислоты:



Напротив, в разбавленной азотной кислоте олово проявляет типичные свойства металла, образуя средние соли:

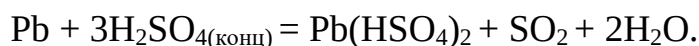


Свинец реагирует с азотной кислотой любой концентрации с образованием солей свинца (II):

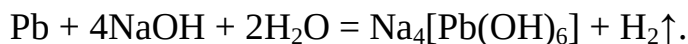
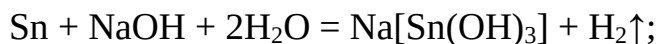


Таким образом, можно заключить, что олово при взаимодействии с азотной кислотой занимает промежуточное положение и реагирует с концентрированной азотной кислотой подобно германию, а с разбавленной – подобно свинцу.

Металлический свинец растворяется в концентрированной серной кислоте, причем реакция идет до образования гидросульфата свинца, водорастворимой соли:



С щелочами германий не реагирует, олово и свинец образуют гидроксокомплексы в степени окисления +2:



Тема XIV. III группа Периодической системы. Бор, алюминий

Рассматривая главную подгруппу III группы Периодической системы, нужно отметить следующие особенности в поведении элементов этой группы. Бор является здесь единственным неметаллом, также, как это мы наблюдали в главной подгруппе IV группы, где неметаллом был углерод. Бор, также, как и углерод, является кайносимметриком, однако при движении справа налево по второму периоду мы наблюдаем значительное уменьшение радиуса атома, и это будет определять в итоге значительные изменения химических свойств элемента бора как по сравнению с углеродом, его соседом по периоду, так и в группе, по сравнению с алюминием, галлием, индием и таллием.

Бор имеет максимальную электроотрицательность в своей группе и проявляет типичные неметаллические свойства, в отличие от всех других представителей своей подгруппы. В таблице ниже в скобках даны неустойчивые степени окисления элементов.

Элемент	R(Э), Å	ЭО	Степени окисления
B	0,85	2,04	0, +3
Al	1,43	1,61	0, (+1), +3
Ga	1,53	1,81	0, (+1), +3
In	1,67	1,49	0, (+1), +3
Tl	1,71	1,44	0, +1, (+3)

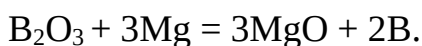
Физические свойства простых веществ

Бор как простое вещество обладает полупроводниковыми свойствами и имеет аномально высокую температуру плавления для неметалла, составляющую +2075°C. Кроме того, нужно отметить, что в кристаллической структуре бор формирует группировки, состоящие из 12 атомов, расположенных по вершинам икосаэдра B₁₂. Это связано с особенностями электронного строения бора и не встречается ни у одного из элементов Периодической системы.

Как простые вещества, галлий, индий и таллий представляют собой серебристо-белые металлы. Галлий довольно хрупок, а индий и таллий очень мягкие и пластичные, галлий из своей подгруппы имеет самую низкую температуру плавления, около 30°C, его можно расплавить, нагрев в руке.

Методы получения

Элементарный бор получают преимущественно из кислородных соединений бора, его солей и борной кислоты путем ее разложения до оксида бора и последующей магнийтермией:

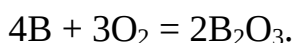


Алюминий получают промышленных масштабах из глинозема Al_2O_3 , который выщелачивают из отходов алюминиевых руд и далее проводят электролиз раствора Al_2O_3 в расплаве (960°C) криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$: на катоде выделяется алюминий, на аноде – кислород.

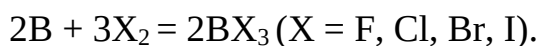
В противоположность алюминию металлы подгруппы галлия относятся к рассеянными, мало распространенным элементам. Галлий выделяют из отходов алюминиевого производства в виде гидроксида галлия и затем проводят электролиз расплава, основной продукт получения металлического галлия имеют чистоту около 99,5%. Индий и таллий также получают методом электролиза.

Химия бора

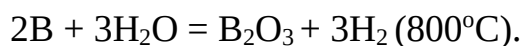
Бор, также как и кремний, обладает большим сродством к кислороду и в кислородных соединениях имеет координационное число 3 и степень окисления +3. Горит в кислороде при нагревании с образованием оксида бора (III):



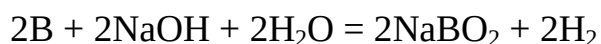
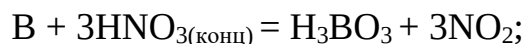
Взаимодействие с галогенами происходит при нагревании, за исключением фтора, с ним реакция идет при комнатной температуре:



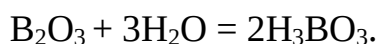
Также при высоких температурах взаимодействует с азотом и с перегретым водяным паром с образованием нитрида и оксида бора соответственно:



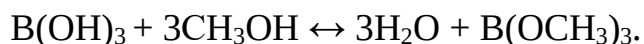
Кипящая соляная и плавиковая кислоты на бор не действуют. Он очень медленно реагирует с такими сильными окислителями, как горячая концентрированная азотная кислота или, например, царская водка. Концентрированные щелочи не растворяют кристаллический бор. Только аморфный бор растворяется в растворах щелочей с образованием метаборатов:



Оксид бора является типичным кислотообразующим оксидом и при реакции с водой образует ортоборную кислоту:

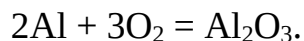


Качественной реакцией на соединения бора, в частности на борную кислоту, является реакция этерификации со спиртами. При поджигании эфиров бора они горят характерным желто-зеленым пламенем:

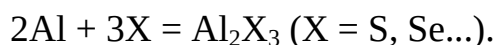
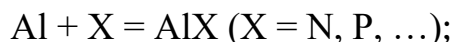


Химия алюминия

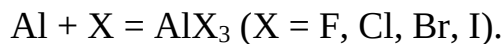
По своей химической природе алюминий достаточно активен и на воздухе покрывается пленкой оксида, которая защищает металл от дальнейшего окисления:



С пниктогенами и прочими халькогенами алюминий взаимодействует только при высокой температуре:

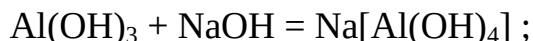
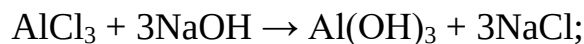


С галогенами, за исключением йода, алюминий реагирует при комнатной температуре:

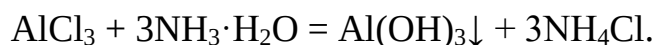


С водородом алюминий непосредственно не взаимодействует, хотя водород хорошо в нем растворяется, образуя твердые растворы внедрения.

При обычных условиях алюминий не взаимодействует с водой, но легко растворяется в растворах кислот и щелочей:



Соли алюминия можно обнаружить в присутствии водного раствора аммиака, при взаимодействии растворимых солей алюминия с водным раствором аммиака, в результате которого выпадает полупрозрачный студенистый осадок гидроксида алюминия:



Тема XV. II группа Периодической системы. Бериллий, магний, щелочноземельные металлы и подгруппа цинка

Вторая группа Периодической системы включает такие элементы как бериллий, магний и группу щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba). В этой группе отличия в свойствах между элементами главной и побочной подгруппы совершенно незначительные, все элементы проявляют характерную для них степени окисления +2. Бериллий, будучи элементом-кайносимметриком, конечно, имеет определенные отличия от других элементов своей подгруппы. Радий является радиоактивным.

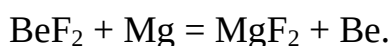
Физические свойства простых веществ

Бериллий – это металл серебристо-белого цвета, отличается хрупкостью, твердостью в отличие от других металлов этой же подгруппы. Он обладает диамагнитными свойствами. Магний, кальций, стронций и барий – белые блестящие металлы, легко покрывающиеся на воздухе пленкой оксида, мягкие и пластичные. Все эти металлы более активные, чем бериллий, и легко вытесняют водород из воды.

Цинк и кадмий – серебристо-белые мягкие металлы, ртуть – единственный металл, который является жидким при стандартных условиях.

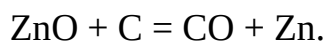
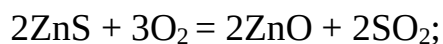
Методы получения

В силу повышенной активности данных металлов получение их связано с определенными трудностями. Как правило, получают их в инертной атмосфере путем электролиза расплавов. Бериллий получают электролизом расплава тетрафторбериллата бария $\text{Ba[BeF}_4\text{]}$, либо магнийтеpmией фторида бериллия:

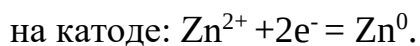
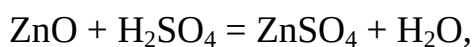


Магний получают электролизом расплава хлорида магния, а стронций и барий – либо электролизом расплава хлоридов этих металлов или электролизом расплава оксида бария.

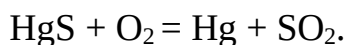
Цинк и кадмий в промышленности получают пирометаллургическим способом путем обжига сульфидов и последующим коксованием оксидов:



Также существует гидрометаллургический способ, связанный с переводом цинка из оксида в его соли и последующим их электролизом:



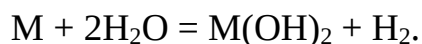
Ртуть получают пирометаллургическим способом, обжигая киноварь HgS в токе кислорода с последующей отгонкой паров ртути:



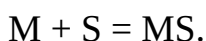
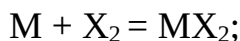
Химические свойства элементов главной подгруппы

В особенностях элементов главной подгруппы II группы имеет важное значение чрезвычайно малый размер катиона бериллия и магния, это в некоторой степени отличает их химию от химии слоевых аналогов – кальция, стронция и бария. Кроме того, нужно учитывать диагональное сходство бериллия с алюминием и то обстоятельство, что бериллий образует в основном ковалентные соединения по типу химической связи из-за своего малого радиуса.

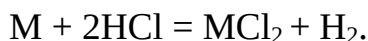
Все металлы главной подгруппы, кроме бериллия, реагируют с водой при обычных условиях с выделением водорода:



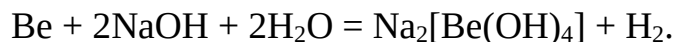
Реагируют при стандартных условиях с галогенами, серой и кислородом:



При взаимодействии с кислотами-неокислителями вытесняют водород:



Металлический бериллий проявляет амфотерные свойства и реагирует также с растворами щелочей, в этом он проявляет сходство с алюминием, то самое диагональное сходство, о котором мы говорили выше:

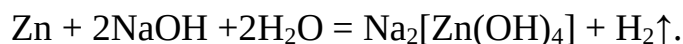


Гидроксиды элементов главной подгруппы II группы — типичные основания, за исключением гидроксида бериллия, он является амфотерным.

Подгруппа цинка

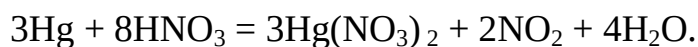
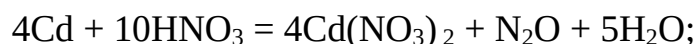
Химические свойства элементов подгруппы цинка

Цинк, кадмий и ртуть могут реагировать с кислородом при нагревании, взаимодействуют с водой только при нагревании. Цинк и кадмий реагируют с кислотами-неокислителями с выделением водорода, так как стоят в электрохимическом ряду напряжений металлов до водорода. Только металлический цинк взаимодействует с растворами щелочей, проявляя амфотерный характер:



Металлические кадмий и ртуть со щелочами не реагируют.

Все металлы данной подгруппы взаимодействуют с кислотами-окислителями с выделением различных газообразных продуктов восстановления азотной кислоты:



Оксид цинка и гидроксид цинка проявляют амфотерные свойства: оксид кадмия и гидроксид кадмия проявляют основные свойства, но могут в некоторых случаях реагировать со щелочами при плавлении. Оксид ртути (II) проявляет основные свойства, гидроксид ртути (II) в свободном состоянии не существует.

РАЗДЕЛ 3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

1. При подготовке к лабораторным работам студенту необходимо:
 - Изучить теоретический материал по теме работы, используя методические пособия, учебники и конспект лекций;
 - Ознакомиться с содержанием работы и ясно представлять себе цель каждого опыта, условия его проведения;
 - Написать соответствующие уравнения химических реакций и попытаться заранее представить себе ожидаемые явления (выделение газа, осадка, их цвет, запах и т.д.).
2. Студент приступает к очередной работе только с разрешения преподавателя.
3. Прodelывая опыт, надо сопоставлять получаемые результаты с ожидаемыми, внося соответствующие коррективы и замечания в протокол лабораторной работы. В процессе проведения опыта надо соблюдать все меры предосторожности, перечисленные в правилах по технике безопасной работы, с которыми следует предварительно ознакомиться.
4. Все опыты и наблюдения, а также выводы из них записываются студентом в специальной тетради сразу после выполнения опыта. При оформлении протокола работы рекомендуется придерживаться последовательности:
 - Фамилия И.О., номер учебной группы.
 - Дата выполнения работы.
 - Номер и название лабораторной работы.
 - Выполнение работы по пунктам: краткое описание хода опыта и наблюдаемых явлений и эффектов (выпадение осадка, его цвет и вид, выделение газа, поглощение или выделение тепла и т.д.); написание уравнений реакций по каждому опыту; ответы на вопросы, имеющиеся в тексте.
 - Выводы.
5. По окончании работы студент приводит в порядок свое рабочее место и сдает его дежурным/лаборантам/менторам.
6. Студент предъявляет полностью оформленный протокол лабораторной работы на следующем занятии. По каждой выполненной работе студент сдает зачет. При сдаче зачета студент должен разбираться во всех теоретических вопросах, относящихся к выполненной работе, ясно излагать условия опыта, уметь описывать и объяснять наблюдаемые явления, составлять молекулярные и ионные уравнения протекающих реакций.

КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЮТСЯ КАКИЕ-ЛИБО ОТСТУПЛЕНИЯ ОТ УСЛОВИЙ ВЫПОЛНЕНИЯ ОПЫТОВ, ОПИСАННЫХ В РУКОВОДСТВЕ!!!

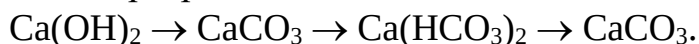
ЦИКЛ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО КУРСАМ
«Основы химии», «Общая химия», «Физическая химия», «Общая и
неорганическая химия»

Лабораторная работа 1.1. Основные классы неорганических соединений

Теоретический материал: *химические свойства простых веществ, оксидов, кислот и оснований; амфотерность.*

В настоящей работе предлагается изучить химические свойства оксидов, кислот, оснований и солей и осуществить реакции, характерные для данного класса неорганических соединений.

1. Получите в колбе Вюрца (установка в тяге) углекислый газ CO_2 , приливая к мрамору CaCO_3 азотную кислоту. Используя полученный углекислый газ, осуществите следующие превращения:



2. В две пробирки внесите по кусочку цинка и меди и добавьте в каждую раствор соляной кислоты. Что наблюдается? В третью пробирку внесите кусочек меди и добавьте (**в вытяжном шкафу!**) концентрированную азотную кислоту. Какой газ выделяется?
3. В пробирки с растворами солей меди и натрия положите по кусочку железной проволоки и оставьте в штативе на некоторое время. Что наблюдается?
4. Имея раствор соли цинка, получите гидроксид цинка, добавив к нему по каплям раствор разбавленного гидроксида натрия, а потом, разделив полученный осадок на 2 части, убедитесь в его амфотерности.
5. Исходя из оксида меди(II), получите сначала нитрат меди(II) в виде раствора. Полученный раствор хорошо охладите в проточной воде 2-3 мин и только после этого получите гидроксид меди(II).
6. Поместите в пробирку кусочек алюминия и добавьте 1-2 мл концентрированного раствора гидроксида натрия. Дайте содержимому постоять 2-3 минуты. Что наблюдается?

Лабораторная работа 1.2. Приготовление раствора заданной концентрации

Теоретический материал: *способы выражения концентрации растворов; массовая доля; молярность; моляльность; плотность раствора; принцип действия ареометра.*

В данной работе предлагается приготовить раствор хлорида натрия с заданной массовой долей и экспериментально установить значение плотности полученного раствора ареометрическим способом, рассчитать соответствующие погрешности и вычислить по экспериментальным значениям плотности и массовой доли значения молярности и моляльности полученного раствора.

Раствор с заданной массовой долей растворенного вещества в предлагаемой работе готовят из концентрированного раствора. Для нахождения объема исходного раствора NaCl необходимы данные по плотности. По плотности находят концентрацию раствора соли из табл. 1.

Таблица 1. Плотность раствора NaCl при 20°C.

Массовая доля ω	Плотность ρ , г/мл	Массовая доля ω	Плотность ρ , г/мл
0.01	1.005	0.14	1.101
0.02	1.012	0.16	1.116
0.04	1.027	0.18	1.132
0.06	1.041	0.20	1.148
0.08	1.056	0.22	1.164
0.10	1.071	0.24	1.180
0.12	1.086	0.26	1.197

Если измеренное значение плотности окажется между двумя значениями в таблице, то значение массовой доли растворенного вещества находят методом интерполяции по формуле (1), а если необходимо найти плотность раствора по массовой доле, расчет производится по формуле (2):

$$\omega = \frac{(\omega'' - \omega')(\rho - \rho')}{(\rho'' - \rho')} + \omega'; \quad (1)$$

$$\rho = \frac{(\rho'' - \rho')(\omega - \omega')}{(\omega'' - \omega')} + \rho', \quad (2)$$

где ω – массовая доля растворенного вещества в исследуемом растворе с плотностью ρ ; ρ'' – ближайшее табличное значение плотности, большее, чем ρ ; ρ' – ближайшее табличное значение плотности, меньшее, чем ρ ; ω' – массовая доля растворенного вещества в растворе, соответствующая плотности ρ' ; ω'' – массовая доля растворенного вещества в растворе, соответствующая плотности ρ'' .

Пример расчета. Какой объем воды и какой объем (V_1) концентрированного раствора хлорида натрия с массовой долей растворенного вещества $\omega_1 = 20.3 \%$ и

плотностью $\rho_1 = 1.148$ г/мл потребуются для приготовления 250 мл (V_2) раствора NaCl с массовой долей растворенного вещества $\omega_2 = 11.5\%$ и плотностью $\rho_2 = 1.082$ г/мл? Значения массы округлить до десятых долей грамма, значения объема до десятых долей миллилитра.

Зная объем конечного раствора, его плотность и массовую долю соли в нем, можно отыскать массу соли в этом растворе:

$$m_{\text{в-ва}2} = \omega_2 m_{\text{р-ра}2} = \omega_2 V_2 \rho_2 = 0.115 \cdot 250 \text{ мл} \cdot 1.082 \text{ г/мл} = 31.1 \text{ г}.$$

Именно такая масса вещества должна содержаться в исходном концентрированном растворе хлорида натрия.

Теперь легко найти объем концентрированного раствора хлорида натрия, в котором будет содержаться 31.1 г соли:

$$\omega_1 = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}1}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_1 \rho_1};$$

$$V_1 = \frac{m_{\text{в-ва}}}{\omega_1 \rho_1} = \frac{31.1 \text{ г}}{0.203 \cdot 1.148 \text{ г/мл}} = 133.5 \text{ мл}.$$

Далее находим объем воды, считая ее плотность равной 1 г/мл. Масса воды, которую необходимо добавить к концентрированному раствору для его разбавления, равна разности масс конечного и исходного растворов:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{р-ра}2} - m_{\text{р-ра}1}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{V_2 \rho_2 - V_1 \rho_1}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} =$$

$$= \frac{250 \text{ мл} \cdot 1.082 \text{ г/мл} - 133.5 \text{ мл} \cdot 1.148 \text{ г/мл}}{1 \text{ г/мл}} = 117.2 \text{ мл}.$$

Порядок выполнения работы

1. Получите у преподавателя численные значения ω_2 и V_2 и значение плотности исходного раствора ρ_1 . Используя данные табл. 1, найдите по интерполяционной формуле значение ω_1 , исходя из данных по плотности концентрированного раствора ρ_1 . Также по интерполяционной формуле и данным табл. 1 найдите значение плотности ρ_2 по значению ω_2 . Произведите расчет объема воды и объема концентрированного раствора хлорида натрия, необходимых для приготовления разбавленного раствора.
2. Приготовьте раствор хлорида натрия заданной концентрации ω_2 и объема V_2 . Сначала рассчитайте объемы концентрированного раствора NaCl V_1 и воды $V_{\text{H}_2\text{O}}$, необходимые для приготовления разбавленного раствора. Затем с помощью цилиндра отмерьте необходимый объем воды и перенесите его в

стакан, предназначенный для приготовления раствора. Сухим цилиндром отмерьте объем исходного раствора NaCl и влейте в стакан с водой. Перемешайте раствор стеклянной палочкой; цилиндр, с помощью которого отмеряем исходный раствор NaCl, ополосните частью приготовленного раствора, затем добавьте его к остальному раствору и хорошо перемешайте.

3. Измерьте плотность приготовленного раствора. Для этого налейте в цилиндр емкостью 250 мл 120–130 мл приготовленного раствора. Затем осторожно опустите в раствор ареометр. Ареометр не должен касаться стенок мерного цилиндра. Черта шкалы ареометра, совпадающая с мениском раствора, показывает значение его плотности ($\rho_{\text{эксп}}$). Запишите показание ареометра и по таблице или интерполяционной формуле найдите массовую долю растворенного вещества в исходном растворе ($\omega_{\text{эксп}}$).
4. Рассчитайте абсолютную (Δ) и относительную (δ) погрешности определения величины массовой доли в приготовленном растворе:

$$\Delta = |\omega_{\text{эксп}} - \omega_2|;$$

$$\delta = \frac{\Delta}{\omega_2} \cdot 100\%.$$

5. Рассчитайте молярную и моляльную концентрации хлорида натрия в приготовленном растворе, используя значения $\rho_{\text{эксп}}$ и $\omega_{\text{эксп}}$. Соответствующие зависимости молярной и моляльной концентраций от массовой доли и плотности раствора получите самостоятельно.

Лабораторная работа 1.3. Определение константы диссоциации слабой кислоты методом прямой кондуктометрии

Теоретический материал: константа диссоциации; ионное произведение воды; закон разбавления Оствальда; закон Кольрауша.

В настоящей работе предлагается измерить значения удельной проводимости растворов двух слабых кислот «1» и «2» при их различных концентрациях и рассчитать эквивалентную проводимость. Вычислить степень диссоциации и константу диссоциации.

Теоретическая часть

Прохождение тока через электролиты осуществляется ионами, следовательно, электролиты – ионные проводники. Сопротивление проводника любого вида R пропорционально его длине l и обратно пропорционально сечению

S:

$$R = \rho \cdot l/S, \quad (1)$$

где ρ – удельное сопротивление, равное R при единичной длине и сечении проводника.

Электрическая проводимость σ – величина, обратная сопротивлению, измеряется в сименсах (См), выражается в единицах удельной или эквивалентной (молярной) проводимости:

$$\sigma = 1/R = 1/\rho \cdot S/l = \kappa \cdot S/l, \quad (2)$$

где κ – удельная проводимость – величина, обратная удельному сопротивлению; единицей измерения является $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ ($\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$).

Удельная проводимость раствора κ – это проводимость 1 м^3 раствора, находящегося между электродами площадью 1 м^2 каждый на расстоянии между электродами 1 м ; $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Удельная проводимость растворов слабых электролитов зависит от степени диссоциации α и концентрации c и выражается формулой

$$\kappa = z\alpha cF(u_+ + u_-)/1000, \quad (3)$$

где u_+ и u_- – подвижность (скорость движения) катиона и аниона соответственно; F – число Фарадея; z – заряд катиона и аниона.

Во многих случаях пользуются эквивалентной проводимостью Λ . Эквивалентная проводимость раствора – это проводимость 1 эквивалента электролита и измеренная при расстоянии между электродами 1 м ; $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$:

$$\Lambda = \kappa/(1000c), \quad (4)$$

где c – концентрация, моль/л.

В растворах слабых электролитов межйонные взаимодействия слабы, и ионы движутся независимо друг от друга при любой концентрации, т. е. в уравнении (1) можно заменить $F(u_+ + u_-)$ на Λ_0 , тогда выражение удельной электрической проводимости слабых электролитов примет вид

$$\kappa = z\alpha c\Lambda_0/1000 \quad (5)$$

Сопоставление этого уравнения с уравнением (3) дает новое соотношение:

$$\Lambda = \alpha\Lambda_0 \quad (6)$$

Следовательно, степень диссоциации слабого электролита может быть

найдена из уравнения (6):

$$\alpha = \Lambda/\Lambda_0 \quad (7)$$

где Λ_0 – предельная эквивалентная проводимость при $c \rightarrow 0$. В бесконечно разбавленных растворах электролитов ($c \rightarrow 0$) межйонное взаимодействие исчезает, и эквивалентная проводимость стремится к предельному значению $\Lambda \rightarrow \Lambda_0$. При этом

$$\Lambda = \Lambda_0^+ + \Lambda_0^-, \quad (8)$$

где Λ_0^+ , Λ_0^- – эквивалентные проводимости катиона и аниона соответственно.

Уравнение (8) выражает закон Кольрауша о независимости движения ионов.

Порядок выполнения работы

Для измерения проводимости растворов слабых электролитов готовят по 100 мл растворов обеих кислот с концентрациями 0.1; 0.05; 0.01 М методом разбавления из 1 М раствора.

По очереди заливают исследуемые растворы в кондуктометрическую ячейку кондуктометра «Эксперт 002» и определяют удельную проводимость κ . В сосуд наливают такое количество исследуемого раствора, чтобы уровень жидкости превышал на 2–3 мм верхний край электродов, измерения начинают с раствора наименьшей концентрации.

Включают кондуктометр нажатием кнопки «ВКЛ». Используют диапазон измерения «4» для определения значений удельной проводимости κ^* (единицы измерения $\text{мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$). Диапазон измерений можно менять нажатием кнопок $\leftarrow$ или $\rightarrow$ на панели кондуктометра.

При переходе от одной кислоты к другой и после окончания всех измерений в ряду концентраций ячейка кондуктометра должна быть хорошо промыта дистиллированной водой.

Степень диссоциации вычисляют по уравнению (7), константу диссоциации (K_a) рассчитывают, зная степень диссоциации и концентрацию кислоты. По результатам трех измерений находят среднее значение константы диссоциации и проверяют его у преподавателя.

Предельные эквивалентные проводимости Λ_0 при температуре 18 °С для кислот «1» и «2» равны $381 \cdot 10^{-4}$ и $350 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Данные опытов и расчетов помещают в таблицу ниже.

Все опытные и расчетные данные оформляют в виде таблицы, приводят необходимые формулы и расчеты. В отчет заносят ответы на следующие вопросы:

1. как зависит удельная проводимость слабых электролитов от их концентрации?
2. от каких факторов зависит константа диссоциации слабого электролита?

№ п/п	Концентрация кислот	κ^* , $\text{мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$	κ , $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$	Λ , $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	α	K_a
1	0.01 М кислота «1»					
2	0.05 М кислота «1»					
3	0.1 М кислота «1»					
4	0.01 М кислота «2»					
5	0.05 М кислота «2»					
6	0.1 М кислота «2»					

* $1 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1} = 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$

Лабораторная работа 1.4. Водородный показатель. Буферные растворы

Теоретический материал: константа диссоциации и ионное произведение воды; pH и pOH ; сильные и слабые электролиты; буферные растворы; кислотно-основные индикаторы.

В этой работе необходимо сначала определить водородный показатель раствора с помощью индикаторов, а затем применить этот метод к изучению протолитических (с участием ионов водорода) равновесий в буферных растворах.

Метод определения pH с помощью индикаторов основан на том, что каждый индикатор меняет свою окраску при изменении величины pH только в свойственном ему узком интервале значений pH . Это значит, что можно найти два индикатора, один из которых укажет верхнюю, а другой – нижнюю границу области значений pH , в которой лежит значение pH исследуемого раствора. Например, индикатор фенолфталеин меняет окраску с бесцветной на малиновую при увеличении pH от 8 до 10, метилоранж меняет окраску с красной на желтую при изменении pH от 3 до 5. Следовательно, pH раствора, в котором фенолфталеин бесцветный, а метилоранж желтый, лежит в интервале от 5 до 8.

Руководствуясь принципом, изложенным выше, и пользуясь набором индикаторов, можно определить pH раствора с точностью до единиц значений. При определениях удобно пользоваться специальной наглядной шкалой, составленной из растворов с различными значениями pH , окрашенных индикаторами. Над каждым раствором указана величина pH или область его

значений, в которой индикатор имеет собственную окраску. Изменение окраски индикаторов приведено в таблице ниже.

Кроме индивидуальных индикаторов, широко применяется так называемый универсальный индикатор. Универсальный индикатор является смесью индивидуальных, поэтому при изменении рН в широком интервале значений он меняет свою окраску не один, а несколько раз. К индикатору прилагается шкала с указанием значений рН, отвечающих каждой окраске индикатора. Универсальный индикатор применяется в растворе или на индикаторной бумаге.

Индикатор	Окраска индикатора	Значение рН
Метиловый фиолетовый	Желто-зеленая Голубая Фиолетовая	$\text{pH} \leq 0$ $1 \leq \text{pH} \leq 2$ $\text{pH} \geq 3$
Метилоранж	Красная Желтая	$\text{pH} \leq 3$ $\text{pH} \geq 5$
Метил-рот	Красно-оранжевая Оранжево-желтая	$\text{pH} \leq 4$ $\text{pH} \geq 6$
Пара-нитрофенол	Бесцветная Желтая	$\text{pH} \leq 5$ $\text{pH} \geq 7$
Фенолфталеин	Бесцветная Малиновая	$\text{pH} \leq 8$ $\text{pH} \geq 10$
Ализарин желтый	Желтая Темно-красная	$\text{pH} \leq 10$ $\text{pH} \geq 12$
Индиго-кармин	Синяя Желтая	$\text{pH} \leq 12$ $\text{pH} \geq 14$

При написании протокола проведите расчет рН каждого из исследованных растворов и сравните полученные данные с экспериментальными.

Все определения рН растворов следует проводить только в чистых пробирках!

1. Налейте в одну пробирку 1 мл 1 М раствора HCl , в другую пробирку столько же 1 М раствора CH_3COOH . В каждую пробирку добавьте по 2 капли метилвиолета. Отметьте окраску растворов. В третью пробирку налейте 1 мл 1 М раствора CH_3COOH и добавьте 2 капли метилоранжа. На основе полученных данных определите соответствующие концентрации ионов водорода в исследуемых растворах кислот, рассчитайте степень диссоциации кислот и сделайте выводы об их относительной силе. С раствором HCl проделайте описанный ниже опыт (п. 2).
2. Раствор HCl из предыдущего опыта разбавьте дистиллированной водой примерно в 10 раз. Отметив изменение окраски индикатора, сделайте

соответствующие выводы о влиянии разбавления на pH раствора сильной кислоты.

3. Определите pH 1 М раствора NaOH и 1 М раствора NH_4OH . Сделайте соответствующие выводы об относительной силе этих оснований.
4. К 1 М раствору CH_3COOH прилейте 2 капли метилоранжа. Отметьте окраску индикатора. Затем добавьте в ту же пробирку равный объем 1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Объясните причину изменения окраски. Напишите уравнение соответствующего химического равновесия и укажите, как оно смещается при добавлении $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.
5. К 1 М раствору NH_4OH добавьте 2 капли ализарина желтого, затем равный объем 0.1 М раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Объясните причину изменения окраски. Напишите уравнение соответствующего равновесия.

Лабораторная работа 1.5. Гидролиз

Теоретический материал: *pH и pOH; сильные и слабые электролиты; гидролиз солей; кислотно-основные индикаторы.*

В этой работе необходимо определить водородный показатель растворов солей с помощью индикаторов.

Метод определения pH с помощью индикаторов описан в работе 1.4, в данной работе принцип действия кислотно-основных индикаторов при определении кислотности раствора аналогичен.

Для каждого раствора соли (кроме опытов 5 и 6) определите экспериментальное значение pH с помощью метода кислотно-основных индикаторов и рассчитайте теоретическое значение pH для каждого раствора соли (примите, что концентрация раствора каждой соли равна 0.1М), сравните полученные теоретические величины с экспериментальными.

Все определения pH растворов следует проводить только в чистых пробирках!

Прежде чем начать определение pH указанных ниже растворов солей, попробуйте, судя по типу соли, предсказать, в какой области будет находиться pH ее раствора: в кислой, близкой к нейтральной или щелочной.

Проведя опыт, сравните его результаты с предсказанными. Затем напишите в ионной и молекулярной форме уравнения каждой проведенной реакции гидролиза. В ионной форме следует написать все возможные стадии гидролиза, подчеркнув основную, в молекулярной – только основную.

1. Определите pH растворов солей Na_2SO_3 ; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; NaCl ; MgSO_4 ; $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Почему растворы этих солей имеют различные значения pH? Подтвердите полученные данные расчетом.
2. Исследуйте растворы Na_2CO_3 и NaHCO_3 в отдельных пробирках при помощи фенолфталеина, ализарина желтого и индиго-кармина. Почему окраска этих растворов различна?
3. Определите pH растворов солей Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 при помощи индикаторов. С чем связано различие теоретически полученного значения pH для раствора NaH_2PO_4 с экспериментальным значением?
4. В пробирку добавьте раствор соли цинка и 2 капли метил-рота, отметьте цвет индикатора и соответствующее значение pH. Пробирку нагрейте до кипения. Что наблюдается? Сделайте вывод о влиянии температуры на процесс гидролиза соли.
5. В пробирку добавьте 10-12 капель раствора хлорида сурьмы. Далее постепенно добавляйте дистиллированной воды до появления осадка. С чем связано его образование? Как влияет разбавление на степень гидролиза?
6. К растворам сульфата меди, сульфата алюминия и хлорида бария добавьте раствор карбоната натрия. В каких случаях наблюдается выделение пузырьков газа и почему?

Лабораторная работа 1.6. Действие кислот и щелочей на металлы и неметаллы

Теоретический материал: электрохимический ряд напряжений металлов; неметаллы; концентрированные и разбавленные кислоты и щелочи.

В настоящей работе предлагается изучить химические свойства разбавленных и концентрированных кислот и щелочей при их взаимодействии с металлами и неметаллами.

Почти все металлы окисляются кислотами и превращаются в соли. Этот окислительно-восстановительный процесс зависит как от природы металла, так и от свойств и концентрации кислоты. Восстановительная способность элементарных металлов определяется величиной стандартного восстановительного потенциала φ^0 , что и определяет его положение в электрохимическом ряду напряжений металлов. Ниже представлена табл. 4, в которой приводятся стандартные восстановительные потенциалы некоторых металлов (см. табл. 6 Приложения).

Потенциалы электродных систем определяются по отношению к стандартному водородному электроду $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}$, который является электродом

сравнения. Согласно принятой системе знаков, отрицательный потенциал принадлежит тем электродам, которые по отношению к водородному электроду заряжаются отрицательно. Наоборот, положительный потенциал означает, что по отношению к водородному электроду данный электрод заряжается положительно.

В тех опытах, где при стандартных условиях реакция между металлом и кислотой должна протекать, но визуальных изменений не наблюдается, стоит нагреть исследуемую реакционную смесь!

1. **Общий опыт. Взаимодействие германия с азотной кислотой различной концентрации.** В две пробирки внесите небольшое количество металлического германия, в одну добавьте 1-2 мл разбавленной азотной кислоты, а в другую столько же концентрированной азотной кислоты. Что наблюдается? Напишите уравнения происходящих реакций.
2. **Общий опыт. Взаимодействие галлия с раствором щелочи.** В пробирку внесите небольшое количество галлия. Добавьте 1-2 мл разбавленной щелочи. При отсутствии видимых изменений пробирку слегка подогрейте. Что наблюдается? Напишите уравнения происходящих реакций.
3. **Общий опыт. Взаимодействие кремния с кислотой и щелочью.** Добавьте небольшое количество кремния в две пробирки. В одну прилейте 1-2 мл концентрированной азотной кислоты, а в другую – концентрированную щелочь. При отсутствии изменений пробирки подогрейте. Что наблюдается? Напишите уравнения происходящих реакций.
4. **Общий опыт. Взаимодействие кадмия с концентрированной серной кислотой.** В пробирку внесите небольшое количество кадмия. Затем прилейте 1-2 мл концентрированной серной кислоты. При отсутствии изменений пробирку подогрейте. Что наблюдается? До чего восстанавливается серная кислота? Напишите уравнения происходящих реакций.

В опытах 5 и 6 реакция с роданидом аммония используется для определения ионов Fe^{3+} , только в их присутствии раствор окрашивается в кроваво-красный цвет.

5. **Действие разбавленной серной кислоты на металлы.** Добавьте в четыре пробирки по кусочку алюминия, цинка, железа и меди. В каждую прилейте по 1-2 мл разбавленной серной кислоты. Что наблюдается? Напишите уравнения происходящих реакций. Добавьте в пробирку с железом раствор роданида аммония NH_4SCN , наблюдается ли окрашивание раствора в кроваво-красный цвет? В какой степени окисления находится железо в растворе?
6. **Действие концентрированной серной кислоты на металлы.** В две пробирки добавьте небольшое количество меди и железа соответственно. В каждую

прилейте по 1-2 мл концентрированной серной кислоты, пробирки слегка подогрейте. Добавьте в пробирку с железом раствор роданида аммония NH_4SCN , наблюдается ли окрашивание раствора в кроваво-красный цвет? В какой степени окисления находится железо в растворе?

В опыте 7 раствор молибдата аммония используется для определения ионов Sn^{2+} . В их присутствии происходит образование осадка молибденовой сини.

7. **Действие концентрированных и разбавленных кислот на олово.** В пары пробирок добавьте растворы концентрированных и разбавленных соляной, серной и азотной кислот (всего 6 пробирок). В каждую добавьте по грануле олова. При отсутствии видимых изменений пробирки необходимо слегка подогреть. В каждую добавьте примерно 1 мл раствора молибдата аммония. В каких случаях наблюдается выпадение синего осадка (молибденова синь)? Сделайте вывод о степени окисления олова в растворах кислот различной концентрации.

Лабораторная работа 1.7. Примеры окислительно-восстановительных реакций

Теоретический материал: окислительно-восстановительные реакции; окислитель, восстановитель; метод полуреакций; восстановительный потенциал; таблица потенциалов.

В работе предлагается провести ряд окислительно-восстановительных реакций и объяснить, почему они протекают и какие продукты в результате образуются. О полученных продуктах реакций следует делать заключения на основе собственных наблюдений.

Для каждой реакции необходимо:

- Определить окислитель и восстановитель.
- Найти продукты окисления и восстановления.
- Уравнять реакцию методом полуреакций.
- На основании таблицы восстановительных потенциалов доказать, что реакция возможна. Если реакция протекает в нестандартных условиях, показать, что изменение потенциала таково, что реакция становится возможной.

Внимание!

В реакциях 1 – 4 для обнаружения выделяющихся в ходе реакции галогенов (Br_2 и I_2), следует приливать ~ 1 мл раствора CCl_4 . Путем экстрагирования (интенсивное перемешивание, встряхивание) необходимо перевести галоген в органический слой – CCl_4 .

Окраска Br_2 в слое CCl_4 – от желто-оранжевой до коричневой.
Окраска I_2 в слое CCl_4 – от розовой до фиолетовой.

1. Налейте в пробирку 1-2 мл раствора KClO_3 , затем добавьте несколько миллилитров раствора KI и раствор CCl_4 . Подождите 2-3 минуты. Что наблюдается? Осторожно добавьте в пробирку несколько капель концентрированной азотной кислоты. Отметьте изменение окраски раствора. Объясните происходящее и напишите уравнение реакции.
2. *Опыт проводить в вытяжном шкафу.* Налейте в пробирку примерно 1 мл раствора KI , затем прилейте 2-3 капли бромной воды. Отметьте изменение цвета раствора, прилейте раствор CCl_4 . К полученному раствору добавьте примерно 1 мл раствора NaOH . Объясните происходящее. Напишите уравнения реакций.
3. К 1-2 мл раствора KBrO_3 добавьте 1 мл раствора KI . Подождите несколько минут. Происходят ли какие-нибудь изменения с раствором? Повторите опыт, предварительно подкислив раствор KBrO_3 несколькими каплями азотной кислоты. Докажите выделение брома, добавив раствор CCl_4 . Объясните происходящее и напишите уравнения реакций.
4. К 1-2 мл раствора нитрата свинца добавьте 0.5 мл раствора сульфида натрия. Образовавшийся осадок PbS обработайте раствором пероксида водорода. Что происходит? Напишите уравнения реакций.
5. Налейте в одну пробирку 2-3 мл раствора пероксида водорода, а в другую – такое же количество раствора перманганата калия. В первую пробирку по каплям добавьте раствор KMnO_4 , а во вторую – по каплям – H_2O_2 . Наблюдайте происходящее. Напишите уравнения реакций, учитывая, что раствор H_2O_2 содержит следы серной кислоты.
6. К 1-2 мл подкисленного раствора FeSO_4 добавьте несколько капель раствора KMnO_4 . Докажите образование в растворе ионов трехвалентного железа, для чего к полученному раствору добавьте раствор роданида калия. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций.
7. К 1-2 мл раствора KMnO_4 добавьте 1-2 мл раствора NaOH , а затем по каплям раствор Na_2SO_3 . Отметьте происходящее и напишите уравнение реакции.
8. К раствору сульфата марганца(II) добавьте по каплям раствор перманганата калия. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции и, учитывая пункты 6-7, сделайте вывод о влиянии кислотности среды на протекание реакции восстановления KMnO_4 .
9. К 1-2 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ добавьте 1 мл раствора сульфита натрия, а затем несколько капель разбавленной серной кислоты. Отметьте изменение окраски раствора. Напишите уравнение реакции.
10. К 1 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ добавьте 1-2 мл раствора Na_2S . Наблюдайте появление осадка. Напишите уравнение реакции.

11. *Опыт проводить в вытяжном шкафу.* К 1-2 мл раствора хлорида сурьмы(III) добавьте 4-5 мл раствора сульфида натрия. К выпавшему осадку добавьте несколько миллилитров концентрированной азотной кислоты и слегка подогрейте. Объясните происходящее и напишите уравнения реакций.

Лабораторная работа 1.8. Электролиз

Теоретический материал: электролиз растворов и расплавов солей; законы Фарадея.

В настоящей работе предлагается изучить процесс электролиза с активными электродами I рода в растворе сульфата меди и рассчитать выход по току.

Порядок выполнения работы

1. Зачистите наждачной бумагой медный электрод и измерьте его массу с точностью до 0.01 г.
2. Присоедините медные электроды к источнику постоянного тока (электрод с известной массой - к катоду), опустите электроды в стакан с раствором сульфата меди.
3. Включите секундомер одновременно с источником тока. Установите и поддерживайте силу тока 2.5 А в течение всего времени электролиза (время электролиза указывает преподаватель).
4. По окончании электролиза отключите источник тока, отсоедините катод, промойте его в ацетоне и высушите в токе теплого воздуха, держа в 30-40 см над газовой горелкой или в сушильном шкафу.
5. Охладите катод до комнатной температуры и сразу же определите его массу после электролиза.
6. Рассчитайте теоретический выход меди и выход по току.

ЦИКЛ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО КУРСУ «Неорганическая химия»

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1. Элементы VII группы. Галогены и их соединения. Подгруппа марганца

Внимание!

Для аналитического обнаружения выделяющихся в ходе реакции галогенов (Br_2 и I_2), следует приливать ~ 1 мл CCl_4 . Путем экстрагирования (интенсивное

перемешивание, встряхивание) необходимо перевести галоген в органический слой – CCl_4 .

Окраска Br_2 в слое CCl_4 – от желто-оранжевой до коричневой.

Окраска I_2 в слое CCl_4 – от розовой до фиолетовой.

1.1. **Общий опыт. Получение хлора.** Хлор можно получить несколькими способами, например, взаимодействием твердых MnO_2 , KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с концентрированной соляной кислотой.

Добавьте в колбу Вюрца небольшое количество диоксида марганца MnO_2 и по каплям прилейте не более 5 мл концентрированной соляной кислоты. При отсутствии выделения хлора колбу слегка подогрейте с использованием песчаной бани. Наблюдайте в колбе выделение желто-зеленых паров хлора. Хлор имеет характерный, удушливый запах. Докажите выделение хлора с помощью фильтровальной бумаги, смоченной растворами бромида калия и йодида калия по отдельности. Наблюдайте за изменением цвета фильтровальной бумаги, смоченной растворами солей.

1.2. **Общий опыт. Окислительные свойства хлора.** Получите хлор любым их вышеописанных способов, заполните им толстостенный цилиндр или колбу. Внесите в емкость с хлором предварительно нагретую железную проволоку, наблюдайте энергичное окисление хлором железа и образование FeCl_3 .

1.3. **Опыт проводить в вытяжном шкафу.** К раствору бромида калия добавьте несколько капель хлорной воды. Наблюдайте за изменением окраски раствора, далее добавьте в пробирку 1-2 мл CCl_4 , закройте пробирку пробкой и слегка встряхните, наблюдайте окрашивание органического слоя.

1.4. **Опыт проводить в вытяжном шкафу.** Проведите опыт 1.3, заменив раствор бромида калия йодидом калия. В какой цвет окрашивается органический слой в данном случае?

1.5. **Опыт проводить в вытяжном шкафу.** Подействуйте бромной водой на растворы хлорида калия и йодида калия, в каком случае происходит реакция?

Сделайте вывод о возможности замещения галогенов друг другом по результатам опытов 1.3, 1.4 и 1.5.

1.6. Возьмите три листка фильтровальной бумаги и смочите каждый несколькими каплями раствора крахмала. На первую пробу капните хлорной воды (*в вытяжном шкафу*), на вторую – бромной воды (*в вытяжном шкафу*), на третью – спиртовой раствор йода. Что наблюдается?

1.7. **Образование трийодидов (I_3^-).** В пробирку с 1-2 мл дистиллированной воды добавьте небольшой кристаллик йода. Интенсивно встряхните пробирку

несколько раз, наблюдается ли полное растворение йода? Далее добавьте 1-2 мл раствора йодида калия, встряхните пробирку и отметьте произошедшие изменения. Растворился ли в этом случае кристаллик йода?

1.8. **Общий опыт.** Проведите опыт 1.7, заменив дистиллированную воду этиловым спиртом. Растворяется ли кристаллик йода в спирте лучше, чем в воде?

Данная реакция используется в основе приготовления аптечного спиртового раствора йода: $I_2 + I^- = I_3^-$.

1.9. **Качественная реакция на галогенид-ионы с ионом Ag^+ .** Налейте в четыре пробирки по отдельности растворы фторида, хлорида, бромида и йодида калия. Добавьте в каждую по 2 капли раствора нитрата серебра. Отметьте цвет образующихся осадков и те соли, которые дали осадок с нитратом серебра. Сделайте соответствующий вывод.

1.10. **Общий опыт. Отбеливающее действие хлорной воды.** Нанесите на фильтровальную бумагу 1-2 капли чернил или красителя индигокармина. Далее с помощью стеклянной палочки или пипетки Пастера капните на чернила или пасту хлорной водой. Отметьте происходящие изменения.

Марганец и его соединения

Марганец в составе различных соединений может варьировать степень окисления от +2 до +7, причем в зависимости от степени окисления устойчивость соединений будет разной.

1.11. **Общий опыт. Получение марганцевой кислоты $HMnO_4$.** Марганцевая кислота в отличие от ее солей (перманганатов) неустойчива и существует только в растворе. Внесите в пробирку строго 2 капли сульфата марганца $MnSO_4$. Добавьте 1-2 мл концентрированной серной кислоты и небольшой кристаллик нитрата серебра (катализатор), далее на кончике шпателя добавьте в пробирку пероксодисульфат калия $K_2S_2O_8$. Пробирку слегка подогрейте, что наблюдается?

1.12. **Восстановление перманганатов в кислой среде.** К 1-2 мл раствора $KMnO_4$ добавьте 2-3 капли раствора серной кислоты, а затем по каплям раствор Na_2SO_3 . Отметьте происходящее и напишите уравнение реакции.

1.13. **Восстановление перманганатов в нейтральной среде.** К 1-2 мл раствора $KMnO_4$ добавьте по каплям раствор Na_2SO_3 . Отметьте происходящее и напишите уравнение реакции.

1.14. **Восстановление перманганатов в щелочной среде.** К 1-2 мл раствора $KMnO_4$ добавьте 1-2 мл раствора $NaOH$, а затем по каплям раствор Na_2SO_3 . Отметьте происходящее и напишите уравнение реакции.

1.15. К раствору сульфата марганца прибавьте раствор щелочи. Пронаблюдайте, осадок какого цвета высадился изначально, и что с ним происходит по истечении некоторого времени. Возникновение бурой окраски осадка связано с окислением кислородом воздуха образовавшегося гидроксида марганца(II).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2. Элементы VI группы

Соединения серы

2.1. **Общий опыт. Получение сернистого газа.** В колбе Вюрца получить сернистый газ путем добавления к кристаллическому сульфиту натрия концентрированной серной кислоты. Полученный путем пропускания газа через воду раствор сернистой кислоты разделить на три пробирки:

2.1.1. в первую пробирку добавить сульфид натрия;

2.1.2. во вторую добавить хлорид бария;

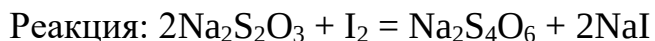
2.1.3. в третью добавить 1 каплю разбавленной соляной кислоты и хлорид бария.

Сделать вывод о смещении равновесия сернистой кислоты и почему необходимо добавление соляной кислоты.

2.2. **Разложение персульфатов.** Нагреть в пробирке кристаллический персульфат калия. Поднести к горлышку пробирки тлеющую лучинку. Что наблюдается? Сделать вывод о качественном составе газа.

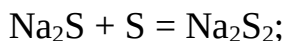
2.3. **Сероводород, сульфиды.** Подействовать раствором Na_2S на растворы хлорида натрия, хлорида меди, хлорида цинка, хлорида свинца, хлорида сурьмы (**в тяге**), хлорида железа(II), хлорида железа(III). Отметьте цвет выпадающих осадков.

2.4. **Реакция тиосульфата с йодом.** Данная реакция является основной в йодометрии. В пробирку налейте примерно 2 мл тиосульфата натрия и поместите кристаллик йода, пробирку интенсивно встряхните, закрыв резиновой пробкой. При отсутствии видимых изменений слегка нагрейте.



2.5. **Опыт проводить в вытяжном шкафу. Полисульфиды.** К 2 мл сульфида натрия добавить на кончике шпателя минимальное количество серы. Встряхните пробирку. Сера должна растворяться. Далее опыт продолжайте, добавляя минимальные количества серы и интенсивно встряхивая пробирку. В случае отсутствия растворения серы, нагрейте пробирку. Как изменяется цвет

раствора, изменяется ли он от желто-оранжевого до красного? Изменение окраски является признаком образования полисульфидов по реакции:



...и так далее до образования Na_2S_5 , Na_2S_7 и пр.

Подгруппа хрома

2.6. Общий опыт. «Вулкан». Получение оксида хрома разложением дихромата аммония. Насыпать небольшое количество бихромата аммония в виде горки на керамической плитке (металлической тарелке) и поднести к вершине горки зажженную лучинку. Наблюдать бурное сгорание бихромата аммония и изменение его окраски с оранжевой до серо-зеленой вследствие образования оксида хрома (III).

2.7. Общий опыт. Образование CrO_3 – косвенная реакция дихромата калия с серной кислотой. Добавьте к насыщенному раствору дихромата калия по каплям концентрированную серную кислоту, пробирку охладите в кристаллизаторе со льдом. Наблюдается ли выпадение ярко-красных кристаллов оксида хрома(VI)? Опишите реакцию.

2.8. Общий опыт. Образование надхромовой кислоты H_2CrO_6 . К раствору дихромата калия добавьте 1 мл уксусно-этилового эфира и 1 каплю 3% раствора перекиси водорода, так, чтобы капля стекла по стенке пробирки (содержимое пробирки *не* взбалтывать) и наблюдайте сине-фиолетовое окрашивание в слое уксусно-этилового эфира. Это связано с переходом и устойчивостью надхромовой кислоты в органических растворителях. Опыт повторите без уксусно-этилового эфира, наблюдайте постепенный переход из сине-фиолетовой окраски раствора в зеленую, с чем это связано?

2.9. Окислительное действие иона Cr^{6+} . В 4 пробирки налейте по отдельности по 1 мл нитрита натрия, сульфита натрия, этанола, йодида калия. В каждую добавьте по 1 мл подкисленного дихромата калия. В пробирке с этанолом почувствуйте запах уксусного альдегида (уксуса). Наблюдайте во всех пробирках изменение окраски бихромат-иона и появление зеленой окраски, характерной для иона Cr^{3+} .

2.10. Переход хромат-дихромат. На раствор хромата калия подействуйте разбавленной серной кислотой. Наблюдайте за изменением окраски раствора от желтой до оранжевой с образованием дихромат-иона. Осуществите обратное превращение и наблюдайте за изменением окраски раствора, изменения опишите с помощью соответствующих уравнений.

2.11. Повторите опыт 2.9, заменив дихромат калия молибдатом натрия. Сделайте вывод об относительной силе окислителей хромата (бихромата) и молибдата.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3. Элементы V группы

Пниктогены и их соединения

3.1. **Общий опыт. Получение аммиака и его свойства.** В ступке или фарфоровой чашке хорошо перемешайте гидроксид кальция и хлорид аммония (или сульфат аммония). В маленькой колбе Вюрца или широкогорлой пробирке осторожно нагрейте полученную смесь веществ на песчаной бане. Соберите выделяющийся аммиак по двум пробиркам.

3.1.1. В стакан с дистиллированной водой и 2 каплями фенолфталеина поместите первую пробирку, предварительно заткнув пальцем ее горлышко. Что наблюдается в стакане в плане изменения окраски фенолфталеина?

3.1.2. Во вторую пробирку с аммиаком внести смоченную соляной кислотой стеклянную палочку. Наблюдайте образование паров хлорида аммония и их конденсацию на стеклянной палочке.

3.2. Равновесие в растворе слабого электролита NH_4OH . К 4 мл 2 М раствора гидроксида аммония в одной пробирке добавьте 2 капли фенолфталеина. Разделите окрашенный раствор на 3 пробирки, чтобы в каждой получилось примерно по 1 мл окрашенного раствора. Далее в одну пробирку добавьте 1 мл NaOH , в другую – 1 мл HCl , в третью – ацетат аммония. Наблюдайте за изменением окраски раствора и сделайте соответствующие выводы о влиянии различных агентов на сдвиг равновесия гидроксида аммония.

3.3. **Общий опыт.** Азотная кислота любой концентрации является кислотой-окислителем, то есть никогда не вытесняет водород при взаимодействии с металлами. Возьмите по 1-2 мл конц. и 2 М разб. азотной кислоты в двух пробирках, поместите туда по кусочку меди. Отметьте цвет выделяющихся газов.

3.4. **Общий опыт.** К 2 мл конц. HCl добавьте 1-2 мл конц. HNO_3 . Докажите выделение хлора. Для этого поднесите к горлышку пробирки предварительно смоченную раствором йодида калия фильтровальную бумагу. Наблюдайте образование фиолетового окрашивания бумаги вследствие образования элементарного йода.

3.5. **Общий опыт. Взаимодействие серы с азотной кислотой.** В пробирку поместите небольшой кристаллик серы, добавьте 2-3 мл конц. азотной кислоты. Аккуратно нагрейте пробирку до легкого кипения и добейтесь полного

растворения серы. Далее пробирку охладите и разбавьте ее содержимое в 2 раза. Докажите наличие серной кислоты в растворе. Воспользуйтесь таблицей растворимости оснований, кислот, солей в воде.

3.6. **Общий опыт. Термическое разложение нитратов.** В 3 пробирки насыпать нитрат калия, нитрат меди и нитрат аммония. Нагреть поочередно. Испытать тлеющей лучинкой выделяющиеся газы. В каких случаях лучинка вспыхнула? Что это за газ?

3.7. К 1 мл раствора хлорида сурьмы добавлять по каплям концентрированный раствор гидроксида натрия до появления белого кристаллического осадка. Осадок разделите на 2 пробирки и подействуйте на него избытком гидроксида натрия в одной пробирке и избытком соляной кислоты в другой. Сделайте вывод о кислотно-основном характере свойств соединений сурьмы(III).

3.8. В пробирку поместите 3-4 капли раствора хлорида сурьмы, добавьте 3-4 мл дистиллированной воды. Что наблюдается?

3.9. **Общий опыт.** Добавьте к раствору хлорида сурьмы(III) равное количество сульфида натрия. Наблюдайте выпадение оранжевого осадка сульфида сурьмы(III). Разделите осадок по 3 пробиркам: в первую добавьте конц. NaOH, во вторую – соляную кислоту, а в третью – избыток сульфида натрия. При отсутствии видимых изменений пробирку аккуратно нагрейте. Отметьте растворение осадка сульфида сурьмы в пробирках.

3.10. К раствору нитрата висмута добавьте по каплям раствор NaOH до выпадения осадка. Разделите осадок на 2 части: на одну подействуйте соляной кислотой, а на другую – избытком NaOH.

3.11. Проведите опыт 3.8, заменив хлорид сурьмы солью висмута. Сделайте вывод об общности или различии в поведении солей сурьмы(III) и висмута(III).

3.12. **Общий опыт. Окислительные свойства висмутатов.** В висмутатах висмут находится в нестабильной степени окисления 5+ из-за эффекта инертной пары. Соли висмута(V) являются сильнейшими окислителями. Добавьте в сухую пробирку на кончике шпателя висмутат натрия, далее прилейте 1-2 мл азотной кислоты и 1-2 капли сульфата марганца. Наблюдайте за изменением окраски раствора до фиолетовой, что свидетельствует об образовании перманганат-аниона.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4. Элементы IV группы

4.1. **Общий опыт. Получение углекислого газа путем разложения карбонатов.** В пробирку с широким горлышком поместите широкий слой карбоната меди в количестве достаточном для получения углекислого газа для

нескольких опытов. Заткните горлышко пробирки пробкой с газоотводной трубкой и нагрейте содержимое пробирки. Спустя некоторое время, опустите газоотводную трубку в известковую или баритовую воду. Наблюдайте образование карбонатов кальция или бария.

4.2. **Общий опыт.** Опыт 4.1 проделать с карбонатом натрия и показать, что карбонаты щелочных металлов не разлагаются.

4.3. **Общий опыт.** На небольшое количество угля подействовать конц. азотной кислотой. Пробирку нагреть до полного растворения угля. Образовалась ли в результате реакции угольная кислота?

4.4. **Общий опыт.** Через раствор силиката натрия пропустите получаемый по опыту 4.1 углекислый газ. Что наблюдается? Сделайте соответствующий вывод о силе угольной и кремниевой кислот.

4.5. **Общий опыт.** Исследуйте реакции металлических германия, олова и свинца с конц. гидроксидом натрия и конц. азотной кислотой.

4.6. **Общий опыт.** К раствору силиката натрия (20%) в стакане добавьте попеременно кристаллики солей железа(II) и железа(III), солей никеля, кобальта, марганца. Обратите внимание, как, спустя некоторое время, в стакане кристаллы образуют дендритные сростки силикатов одноименных металлов.

4.7. **Золь-гель переход кремниевой кислоты.** К раствору силиката натрия (20 %) добавить равный объем конц. соляной кислоты. Интенсивно перемешать содержимое пробирки, встряхивая ее. Наблюдать отсутствие образования осадка кремниевой кислоты вследствие формирования ее золя. Аккуратно подогрейте пробирку почти до кипения и зафиксируйте помутнение раствора, что свидетельствует о переходе из золя в гель кремниевой кислоты.

4.8. К раствору силиката натрия добавьте раствор хлорида аммония или нитрата аммония, что происходит? Если образуется осадок кремниевой кислоты, то объясните почему?

4.9. К раствору хлорида олова(II) добавьте щелочь до появления белого осадка. Осадок разделите на 2 пробирки, к одной добавьте избыток кислоты, а к другой – избыток конц. щелочи (30%).

4.10. К раствору нитрата свинца добавьте по каплям щелочь до образования осадка гидроксида свинца. Осадок разделите на 2 части: к одной добавьте конц. соляную кислоту, а к другой – избыток конц. гидроксида натрия (30%).

4.11. К 1 мл нитрата свинца добавьте йодид калия до образования желтого осадка йодида свинца. Осадку дайте отстояться, слейте раствор над ним, добавьте примерно 4 мл воды и нагрейте до растворения осадка. Оставьте пробирку охлаждаться и наблюдайте выпадение сформированных кристаллов йодида свинца.

4.12. Подействуйте нитратом свинца на растворы хромата и дихромата калия по отдельности. Осадки после их полного осаждения аккуратно промойте дистиллированной водой до прозрачности водного слоя. Каков цвет осадков в обеих пробирках? Что можно сказать о химическом составе обоих осадков, одинаков ли он?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5. Элементы III группы

5.1. *Общий опыт. Качественная реакция на борную кислоту.* Летучие соединения бора окрашивают пламя горелки в зеленый цвет. В фарфоровую чашку поместить шпателем буру, добавить 2 мл этанола и 2 мл конц. H_2SO_4 . Хорошо перемешать кашицу стеклянной палочкой и поджечь смесь. В результате реакции образуется борно-этиловый эфир, который окрашивает пламя в зеленый цвет.

5.2. К раствору буры в разных пробирках добавьте 1-2 мл минеральной воды (Ессентуки №2), раствор MgSO_4 , раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Что наблюдается? Образование белых кристаллических осадков боратов Ca и Mg лежит в основе уменьшения жесткости воды.

5.3. Подействуйте на алюминий конц. HCl и конц. NaOH . При отсутствии видимых изменений пробирки осторожно подогрейте.

5.4. *Общий опыт.* Подействуйте на алюминий конц. HNO_3 на холоду и при нагревании. Что наблюдается? Опишите.

5.5. К соли алюминия добавить по каплям раствор NaOH до появления белого студенистого осадка. Разделить осадок 2 части: к одной добавить разбавленную HCl , к другой NaOH . Везде ли растворился осадок? Сделать вывод о кислотно-основном характере $\text{Al}(\text{OH})_3$.

5.6. К раствору нитрата алюминия добавить раствор Na_2CO_3 , что наблюдается? Описать и сделать вывод.

5.7. Опыт 5.6 провести с нитратом галлия. Сделать вывод о поведении в растворе солей Al и Ga.

Литература

1. Д.А. Королев, П.В. Кривошапкин, Методическое пособие по курсам общей, неорганической и физической химии, учебно-методическое пособие. СПб. Изд. Университета ИТМО, 2021.
2. L. Pauling, Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed, p. 92 (1960).
3. Mulliken, R. S. (1934). "A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities". [*J. Chem. Phys.* 2 \(11\): 782–793.](#)
4. Mulliken, R. S. (1935). "Electronic Structures of Molecules XI. Electron affinity, Molecular Orbitals and Dipole Moments". [*J. Chem. Phys.* 3 \(9\): 573–585.](#)
5. Huheey, J. E. (1978). *Inorganic Chemistry* (2nd Edn.). New York: Harper & Row. p. 167.
6. Allred, A. L.; Rochow, E. G. (1958). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 5:264.
7. Allen, L. C. (1989). [*J. Am. Chem. Soc.* 111:9003.](#)

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Стандартные энтальпии образования и стандартные энтропии некоторых веществ

Вещество	Состояние	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(К·моль)
Al	кр	0	28.3
Al ₂ O ₃	кр	-1676	50.9
BCl ₃	ж	-427.1	206.3
B ₂ O ₃	кр	-1273	54
Ba	кр	0	62.5
BaCl ₂	кр	-844	123.7
BaO	кр	-548	72
C	графит, кр	0	5.7
C	алмаз, кр	1.8	2.4
CH ₄	газ	-74.6	186.2
C ₂ H ₄	газ	52.4	219.2
CH ₃ COOH	ж	-484.1	159.8
CH ₃ COOH	газ	-434.8	282.5
CO	газ	-110.5	197.7
CO ₂	газ	-393.6	213.8
CS ₂	ж	-88.7	151
CS ₂	газ	-116.1	237.8
Ca	кр	0	41.6
CaCl ₂	кр	-795.9	108
CaO	кр	-635.1	38.1
CaCO ₃	кр	-1207	88
Cl ₂	газ	0	217.2
HCl	газ	-91.9	186.9
Cu	кр	0	33.2
Cu ₂ O	кр	-173	92.9
CuO	кр	-143.5	43.5
F ₂	газ	0	202.7
HF	газ	-271	173
Fe	кр	0	27
FeO	кр	-257.2	57.3
Fe ₂ O ₃	кр	-821.9	90
H ₂	газ	0	131.2
H ₂ O	газ	-242	188.8
H ₂ O	ж	-286	70.1
I ₂	кр	0	116.1

HI	газ	26.6	206.5
K	кр	0	64.7
KCl	кр	-437.5	82.5
KClO ₃	кр	-389.2	141.5
KBr	кр	-393.5	95.9
KNO ₂	кр	-370.6	152.1
KNO ₃	кр	-494.5	132.9
Mn	кр	0	32
MnO	кр	-385.1	61.5
MnO ₂	кр	-520.8	53.1
N ₂	газ	0	191.6
NH ₃	газ	-46.2	192.5
NH ₄ Cl	кр	-314.2	96
N ₂ O	газ	82	219.9
NO	газ	90.3	210.8
NO ₂	газ	33.9	240.1
N ₂ O ₃	газ	83.3	307
N ₂ O ₄	газ	11.1	304.4
N ₂ O ₅	кр	-43	178.2
HNO ₃	ж	-174.1	155.6
HNO ₃	газ	-135.1	265.2
Na	кр	0	51.3
NaF	кр	-573	51.2
NaCl	кр	-411.4	72.1
Na ₂ CO ₃	кр	-1129.4	135
O ₂	газ	0	205.2
H ₂ O ₂	ж	-178.8	109.5
PCl ₃	ж	-317.7	217.3
PCl ₃	газ	-280	311.7
PCl ₅	кр	-435.6	171
PCl ₅	газ	-366.9	364
P ₄ O ₆	кр	-1640	143
P ₄ O ₁₀	кр	-2984	228.9
H ₃ PO ₄	ж	-1279	110.5
S	ромбическая, кр	0	31.9
S	моноклинная, кр	0.4	32.6
SF ₄	газ	-770	289.8
SF ₆	газ	-1221	291.9
SO ₂	газ	-297.0	248.2
SO ₃	газ	-396.0	256.8
SO ₃	ж	-439	122

H ₂ SO ₄	ж	-814.1	156.9
H ₂ SO ₄ ·H ₂ O	ж	-1128.5	214.8
SiO	газ	-103	211.5
SiO ₂	кр	-910.6	41.87
TiO ₂	анатаз, кр	-939	49.9
TiO ₂	рутил, кр	-944	50.3
ZnO	кр	-350.6	43.6
ZnS	сфалерит, кр	-205	57.7

Таблица 2. Константы диссоциации кислот и оснований

Вещество	Формула	К	
Кислоты			
Азотистая	HNO ₂	4·10 ⁻⁴	
Алюминиевая (мета)	AlO ₂ H	4·10 ⁻¹³	
Серная	H ₂ SO ₄	(I)	1·10 ⁻⁴
		(II)	1.1·10 ⁻²
Сернистая	H ₂ SO ₃	(I)	1.58·10 ⁻²
		(II)	1.2·10 ⁻⁸
Сероводородная	H ₂ S	(I)	1.1·10 ⁻⁷
		(II)	1·10 ⁻¹³
Уксусная	CH ₃ COOH	1.8·10 ⁻⁵	
Угольная	H ₂ CO ₃	(I)	4.3·10 ⁻⁷
		(II)	4.7·10 ⁻¹¹
Фосфорная	H ₃ PO ₄	(I)	7.2·10 ⁻³
		(II)	6.2·10 ⁻⁸
		(III)	4.6·10 ⁻¹³
Хлорноватистая	HClO	2.8·10 ⁻⁸	
Цианистоводородная	HCN	4.9·10 ⁻¹⁰	
Основания			
Гидроксид алюминия	Al(OH) ₃	(III)	1.0·10 ⁻⁹
Гидроксид аммония	NH ₄ OH	1.79·10 ⁻⁵	
Гидроксид хрома	Cr(OH) ₃	(II)	7.9·10 ⁻⁶
		(III)	1.5·10 ⁻¹⁰
Гидроксид магния	Mg(OH) ₂	(II)	2.5·10 ⁻³
Гидроксид цинка	Zn(OH) ₂	(I)	4.4·10 ⁻⁵
		(II)	1.5·10 ⁻⁹
Гидроксид свинца	Pb(OH) ₂	(I)	9.6·10 ⁻⁴
		(II)	3.0·10 ⁻⁸

Таблица 3. Плотности водных растворов некоторых кислот при 18°C (г/см³)

Концентрация кислоты, %	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl
4	1.027	1.022	1.019
6	1.040	1.033	1.029
8	1.055	1.044	1.039
10	1.069	1.056	1.049
12	1.083	1.068	1.059
14	1.098	1.080	1.069
16	1.112	1.093	1.079
18	1.127	1.106	1.089
20	1.143	1.119	1.100

Таблица 4. Электрохимический ряд напряжений металлов (значения восстановительных потенциалов даются в вольтах)

Li ⁺	Cs ⁺	Rb ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Sc ³⁺	Be ²⁺	Al ³⁺	Ti ²⁺
-3.040	-3.026	-2.943	-2.936	-2.906	-2.889	-2.868	-2.710	-2.360	-2.090	-1.847	-1.677	-1.600
Li	Cs	Rb	K	Ba	Sr	Ca	Na	Mg	Sc	Be	Al	Ti

Mn ²⁺	V ²⁺	Zn ²⁺	Cr ²⁺	Ga ³⁺	Fe ²⁺	Cd ²⁺	In ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	H ⁺
-1.182	-1.125	-0.762	-0.744	-0.549	-0.440	-0.403	-0.338	-0.292	-0.236	-0.136	-0.126	0
Mn	V	Zn	Cr	Ga	Fe	Cd	In	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂

Sn ⁴⁺	Ge ⁴⁺	Ge ²⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pd ²⁺	Bi ³⁺	Pt ²⁺	Au ⁺
0.010	0,124	0,240	0.399	0.799	0.852	0.915	1.215	1.180	1.690
Sn	Ge	Ge	Cu	Ag	Hg	Pd	Bi	Pt	Au

Таблица 5. Стандартные восстановительные потенциалы в кислом растворе (pH = 0)

Окислитель	Восстановитель	φ^0 , В
3N ₂ + 2e	2N ₃ ⁻	-3.040
Na ⁺ + e	Na	-2.714
Mg ²⁺ + 2e	Mg	-2.370
H ₂ + 2e	2H ⁻	-2.230
Al ³⁺ + 3e	Al	-1.622
Mn ²⁺ + 2e	Mn	-1.192
Cr ²⁺ + 2e	Cr	-0.910
Zn ²⁺ + 2e	Zn	-0.763
Te + 2H ⁺ + 2e	H ₂ Te	-0.740
As + 3H ⁺ + 3e	AsH ₃	-0.600

$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3e$	SbH_3	-0.510
$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e$	$\text{P}_{(\text{всл})} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.502
$\text{Fe}^{2+} + 2e$	Fe	-0.440
$\text{Cu}(\text{CN})_2 + e$	$\text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0.429
$\text{Cr}^{3+} + e$	Cr^{2+}	-0.409
$\text{Cd}^{2+} + 2e$	Cd	-0.407
$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e$	H_2Se	-0.399
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e$	$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0.276
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$	HCOOH	-0.199
$\text{Sn}^{2+} + 2e$	Sn	-0.136
$\text{Pb}^{2+} + 2e$	Pb	-0.126
$2\text{H}^+ + 2e$	H_2	0
$\text{P}_{(\text{всл})} + 3\text{H}^+ + 3e$	PH_3	0.063
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.080
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e$	H_2S	0.142
$\text{Sn}^{4+} + 2e$	Sn^{2+}	0.151
$\text{Cu}^{2+} + e$	Cu^+	0.153
$[\text{BiCl}_4]^- + 3e$	$\text{Bi} + 4\text{Cl}^-$	0.168
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e$	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.172
$\text{Bi}^{3+} + 3e$	Bi	0.317
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e$	$\text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.231
$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	0.290
$\text{As}^{3+} + 3e$	As	0.300
$\text{PbSO}_4 + 8\text{H}^+ + 8e$	$\text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.304
$\text{Cu}^{2+} + 2e$	Cu	0.337
$2\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.441
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e$	$\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.450
$\text{Cu}^+ + e$	Cu	0.521
$\text{I}_{2(\text{кр})} + 2e$	2I^-	0.536
$\text{MnO}_4^- + e$	MnO_4^{2-}	0.558
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e$	$\text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.560
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$	H_2O_2	0.682
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e$	$\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.740
$\text{Fe}^{3+} + e$	Fe^{2+}	0.771
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e$	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.772
$\text{Ag}^+ + e$	Ag	0.779
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e$	Hg	0.796
$\text{Hg}^{2+} + 2e$	Hg	0.854
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e$	$\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0.864
$\text{Hg}^{2+} + 2e$	Hg_2^{2+}	0.908
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e$	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.930

$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e$	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.955
$\text{Br}_2 + 2e$	2Br^-	1.065
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e$	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.151
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e$	$\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.195
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$	$2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.239
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e$	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.333
$\text{Cl}_2 + 2e$	2Cl^-	1.358
$\text{Au}^{3+} + 2e$	Au^+	1.402
$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2e$	$\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.439
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e$	$\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.440
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.455
$\text{Au}^{3+} + 3e$	Au	1.498
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e$	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.507
$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e$	$\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.470
$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2e$	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.601
$\text{Au}^+ + e$	Au	1.691
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$	$2\text{H}_2\text{O}$	1.776
$\text{NaBiO}_3 + 4\text{H}^+ + 2e$	$\text{BiO}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1.808
$\text{Co}^{3+} + e$	Co^{2+}	1.820
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e$	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.900
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e$	2SO_4^{2-}	1.961
$\text{F}_2 + 2e$	2F^-	2.866

Таблица 6. Восстановительные потенциалы в стандартном щелочном растворе (pH = 14)

Окислитель	Восстановитель	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{Mg(OH)}_2 + 2e$	$\text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2.689
$[\text{Al(OH)}_4]^- + 3e$	$\text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2.336
$\text{H}_2\text{PO}_2^- + e$	$\text{P}_{(\text{бел})} + 2\text{OH}^-$	-2.050
$\text{Mn(OH)}_2 + 2e$	$\text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1.550
$[\text{Sn(OH)}_6]^{2-} + 2e$	$[\text{Sn(OH)}_3]^- + 3\text{OH}^-$	-0.960
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e$	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0.932
$\text{Se} + 2e$	Se^{2-}	-0.924
$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3e$	$\text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0.915
$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e$	$\text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0.909
$2\text{H}_2\text{O} + 2e$	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.826
$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e$	$\text{As} + 4\text{OH}^-$	-0.680
$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e$	$\text{S} + 6\text{OH}^-$	-0.659
$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6e$	$\text{S}^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0.598

$S + 2e$	S^{2-}	-0.476
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 6e$	$Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0.125
$MnO_2 + 2H_2O + 2e$	$Mn(OH)_2 + 2OH^-$	-0.043
$NO_3^- + H_2O + 2e$	$NO_2^- + 2OH^-$	0.010
$Co(OH)_3 + e$	$Co(OH)_2 + OH^-$	0.170
$MnO_4^- + 4H_2O + 5e$	$Mn(OH)_2 + 6OH^-$	0.353
$O_2 + 2H_2O + 4e$	$4OH^-$	0.403
$2BrO^- + 2H_2O + 2e$	$Br_2 + 4OH^-$	0.434
$2ClO_3^- + 6H_2O + 10e$	$Cl_2 + 12OH^-$	0.476
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e$	$MnO_2 + 4OH^-$	0.605
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e$	$Br^- + 6OH^-$	0.612
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e$	$MnO_2 + 4OH^-$	0.621
$ClO_3^- + 3H_2O + 6e$	$Cl^- + 6OH^-$	0.625
$BrO^- + H_2O + 2e$	$Br^- + 2OH^-$	0.761

Таблица 7. Стандартные восстановительные потенциалы для отдельных элементов

Электродный процесс	$\varphi^0, В$
<i>Азот</i>	
$HNO_2 + H^+ + e \rightarrow NO + H_2O$	1.004
$NO_2^- + H_2O + e \rightarrow NO + 2OH^-$	-0.453
$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	0.864
$2NO_3^- + 12H^+ + 10e \rightarrow N_2 + 6H_2O$	1.244
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$	0.955
$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightarrow HNO_2 + H_2O$	0.930
$NO_3^- + H_2O + 2e \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$	0.010
$3N_2 + 2e \rightarrow 2N_3^-$	-3.040
<i>Бром</i>	
$Br_{2(ж)} + 2e \rightarrow 2Br^-$	1.065
$HBrO + H^+ + 2e \rightarrow Br^- + H_2O$	1.331
$BrO^- + H_2O + 2e \rightarrow Br^- + 2OH^-$	0.761
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightarrow Br^- + 3H_2O$	1.440
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e \rightarrow Br^- + 6OH^-$	0.612
$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e \rightarrow Br_{2(ж)} + 6H_2O$	1.511
$2BrO_3^- + 6H_2O + 10e \rightarrow Br_{2(ж)} + 12OH^-$	0.517
$BrO_4^- + 2H^+ + 2e \rightarrow BrO_3^- + H_2O$	1.763
<i>Водород</i>	
$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	0

$\text{H}_2 + 2e \rightarrow 2\text{H}^-$	-2.230
$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.826
Железо	
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{Fe}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Fe}$	-0.037
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.900
$\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	0.720
Йод	
$\text{I}_{2(\text{кр})} + 2e \rightarrow 2\text{I}^-$	0.536
$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.987
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	0.484
$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{I}_{2(\text{кр})} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.439
$2\text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{I}_{2(\text{кр})} + 4\text{OH}^-$	0.433
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightarrow \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.085
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e \rightarrow \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0.253
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e \rightarrow \text{I}_{2(\text{кр})} + 6\text{H}_2\text{O}$	1.195
$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e \rightarrow \text{I}_{2(\text{кр})} + 12\text{OH}^-$	0.196
$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e \rightarrow \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.128
$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	0.137
$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.601
Кислород	
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0.682
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.776
Марганец	
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Mn}$	-1.192
$\text{Mn}^{3+} + e \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	1.499
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.239
$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2.257
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.507
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.692
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.621
$\text{MnO}_4^- + e \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0.558
Медь	
$\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}$	0.521
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	0.337
$\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$	0.153
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e \rightarrow \text{CuI}$	0.860
$\text{Cu}(\text{CN})_2 + e \rightarrow \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0.429

Олово	
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Sn}$	-0.136
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0.151
$\text{Sn}^{4+} + 4e \rightarrow \text{Sn}$	0.007
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} + 2e \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_3]^- + 3\text{OH}^-$	-0.960
Сера	
$\text{S} + 2e \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0.476
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	0.142
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.465
$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6e \rightarrow \text{S}^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0.598
$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow \text{S} + 6\text{OH}^-$	-0.659
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4e \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.400
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.080
$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	0.290
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.172
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0.932
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	1.961
Хлор	
$\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.358
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.494
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.920
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.451
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0.625
$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e \rightarrow \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.470
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1.189
Хром	
$\text{Cr}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cr}$	-0.852
$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Cr}$	-0.744
$\text{Cr}^{3+} + e \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.408
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.333
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0.125
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e \rightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + 2\text{OH}^-$	-0.165

Королев Дмитрий Александрович
Карцев Дмитрий Дмитриевич
Назарова Елена Александровна
Кривошапкин Павел Васильевич

**Учебно-методическое пособие по курсам общей,
неорганической и физической химии**

Учебно-методическое пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, литер А