

ХИМИЯ

Учебное пособие
для учащихся факультета
среднего профессионального образования



Составители
Г.Ю. Вострикова, Е.А. Хорохордина

Воронеж 2015

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Воронежский государственный архитектурно-строительный университет»

ХИМИЯ

**Учебное пособие
для учащихся факультета
среднего профессионального образования**

**Составители:
Г.Ю. Вострикова, Е.А. Хорохордина**

Воронеж 2015

УДК 54(07)
ББК 24я73
В785

Составители:
Г.Ю. Вострикова, Е.А. Хорохордина

В 785 **Химия:** учеб. пособие / сост.: Г.Ю. Вострикова, Е.А. Хорохордина; Воронежский ГАСУ. – Воронеж, 2015. – 92 с.

ISBN 978-5-890040-579-1

Учебное пособие по химии является руководством к выполнению практических и лабораторных работ по основным разделам курса «Химия» для студентов 1-го курса факультета среднего профессионального образования всех специальностей.

Учебное пособие содержит краткие теоретические сведения, вопросы для подготовки, задачи и упражнения по каждой теме, описание методики выполнения лабораторных работ.

Учебное пособие дает возможность студентам самостоятельно проводить опыты, в ходе выполнения лабораторной работы закреплять и расширять теоретические знания, на основе анализа полученных экспериментальных данных делать выводы.

Ил. 8. Табл. 15. Библиогр.: 7 назв.

УДК 54(07)
ББК 24я73

*Печатается по решению учебно-методического совета
Воронежского ГАСУ*

Рецензенты:

*кафедра химии высокомолекулярных соединений и коллоидов
Воронежского государственного университета;
С.С. Никулин, д.т.н., проф. Воронежского государственного
университета инженерных технологий*

ISBN 978-5-890040-579-1

© Вострикова Г.Ю., Хорохордина Е.А., составление, 2015

© Воронежский ГАСУ, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Методические рекомендации к учебному пособию.....	5
Тема 1. Атомно-молекулярное учение	6
Тема 2. Квантово-механические представления о строении атома ...	15
Тема 3. Химия неорганических соединений	35
Тема 4. Свойства растворов электролитов	45
Тема 5. Дисперсные системы.....	52
Тема 6. Закономерности химических процессов	57
Тема 7. Окислительно-восстановительные реакции	65
Тема 8. Химическая активность металлов.....	72
Тема 9. Коррозия и защита металлоа	78
Тема 10. Химия органических соединений.....	82
ПРИМЕРНЫЙ ВАРИАНТ ТЕСТИРОВАНИЯ.....	88
ТЕМЫ РЕФЕРАТОВ	89
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	90
Библиографический список	90

ВВЕДЕНИЕ

Цель настоящего пособия – ознакомить студентов с характерными общими свойствами и реакциями различных классов неорганических и органических соединений, с индивидуальными особенностями их важнейших представителей, которые широко применяются в профессиональной деятельности.

Задачи пособия – научить студента факультета среднего профессионального образования самостоятельно выполнять экспериментальные работы, уметь находить в полученных данных подтверждение теоретическим закономерностям, развить у студента способность логического мышления, вооружить знаниями, необходимыми для их практической деятельности.

Для успешного выполнения студентами практических и лабораторных работ необходима предварительная подготовка, поэтому перед каждой работой даны теоретические сведения к теме, содержащие необходимые для расчета формулы, затем следуют примеры с подробными решениями и задачи. Примеры содержат все данные для расчетов и могут быть использованы для самостоятельного решения.

При выполнении каждой лабораторной работы записывается тема, цель занятия и изучается пункт «Подготовка к работе». Химические опыты выполняются в соответствии с рабочим заданием после внимательного ознакомления с ним. Записываются уравнения проведенных реакций, наблюдаемые явления, методика проведения опыта, рисунок установки, которая для этого используется.

Важное место в лабораторном практикуме занимают выводы, которые студент должен сделать на основании выполненного эксперимента, что должно показать его умение находить в полученных данных подтверждение теоретическим закономерностям. Обязательным является выполнение заданий для самостоятельного решения по каждой теме.

Методические рекомендации к учебному пособию

До начала занятий необходимо внимательно ознакомиться с темой работы, используя конспект лекций.

Основным местом выполнения лабораторной работы является рабочий стол, на котором необходимо соблюдать чистоту и порядок. За каждым студентом в лаборатории закрепляется определенное рабочее место. Химические опыты выполняются в строгом соответствии с рабочим заданием, и все наблюдения записываются в специальную рабочую тетрадь. На рабочем месте не должно быть ничего лишнего.

Следует пользоваться чистыми реактивами и посудой. Склянки с реактивами общего пользования должны находиться на определенном месте; их нельзя переносить на рабочие столы. Если реактив взят в избытке и полностью не израсходован, категорически запрещается выливать его обратно в склянку. Все пролитое или рассыпанное на столе или на полу следует тотчас же убрать и нейтрализовать.

Работая в химической лаборатории, студенты должны выполнять требования по технике безопасности.

Все опыты с вредными и пахучими веществами должны проводиться в вытяжном шкафу. При нагревании жидкости пробирку в держателе следует располагать отверстием от себя и людей, находящихся рядом. Наливая раствор, держать пробирку и склянку на некотором отдалении от себя во избежание попадания жидкости на одежду и обувь.

Работа с концентрированными кислотами и щелочами требует максимального внимания и осторожности, особенно при нагревании. При небрежном выполнении опыта возможны ожоги кислотами и щелочами. В этом случае необходимо немедленно промыть обожженный участок большим количеством воды, а затем остатки кислоты нейтрализовать 2-процентным раствором соды; а щелочи – 2-процентным раствором борной кислоты.

Категорически запрещается проводить опыты, не относящиеся к данной работе. По окончании работы необходимо тщательно убрать рабочее место, вымыть посуду.

Тема 1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

Теоретические сведения

К основным химическим понятиям относятся: *атом, молекула, химический элемент, простое и сложное вещество, атомная и молекулярная масса, моль, молярная масса атомов и молекул, молярный объём, эквивалент, молярная масса эквивалента элемента и химического соединения, валентность.*

Вещество – это вид материи, характеризующийся определенными свойствами, состоящий из мельчайших частиц, имеющих массу покоя, называемых *молекулами*. Молекулы состоят из атомов.

Атом – это наименьшая частица химического элемента, которая сохраняет его свойства, определяемые строением.

Вещества, молекулы которых состоят из атомов одного элемента, называются простыми (O_2 , N_2 , Cl_2 , Zn , Sn и др.). Вещества, молекулы которых состоят из атомов разных элементов, называются сложными (H_2O , $NaCl$, H_2SO_4 , и др.).

Следует отметить, что не во всех случаях частицы, образующие вещество, представляют собой молекулы. Многие вещества в твердом и жидком состоянии имеют не молекулярную, а ионную, атомную структуру. Атомы и молекулы характеризуются определенной массой, которая очень мала.

Абсолютная масса атома (m_0 , [г, кг]) – масса атома, выраженная в единицах массы.

Относительная атомная (A_r) и *молекулярная масса* (M_r) – это число, которое показывает, во сколько раз масса данного атома или молекулы больше $1/12$ массы атома углерода (^{12}C). Эта единица называется атомной единицей массы (*а.е.м.*). A_r любого элемента указывается в периодической системе Д.И. Менделеева. Например, $A_r(Fe) = 56$. Молекулярная масса рассчитывается как сумма атомных масс элементов, входящих в молекулу:

$$M_r(H_2SO_4) = 2 \cdot A_r(H) + 1 \cdot A_r(S) + 4 \cdot A_r(O_2) = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 32 + 4 \cdot 16 = 98.$$

В химии за единицу количества вещества принимают *моль*. *1 моль* – это количество вещества, которое содержит столько структурных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов) сколько их содержится в 12 г ^{12}C – $6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ (*число Авогадро* N_A).

Молярная масса (M) (масса 1 моля) выражается в г/моль и численно равна относительной атомной или молекулярной массе. Отсюда легко определить абсолютную массу атома или молекулы (m_a , m_m):

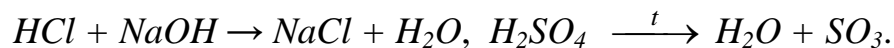
$$m_a = \frac{M_a}{N_A}, \quad m_m = \frac{M_m}{N_A}. \quad (1.1)$$

Масса и количество вещества связаны соотношением

$$v = \frac{m}{M}, \quad (1.2)$$

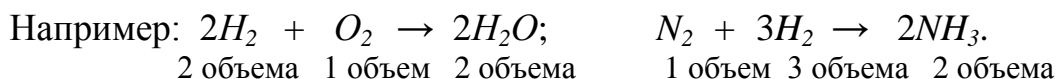
где ν – количество вещества, моль; m – масса вещества, г; M – молярная масса вещества, г/моль.

Закон постоянства состава. Каждое химически чистое соединение всегда имеет один и тот же качественный и количественный состав независимо от способа его получения. Например, H_2O – вода, H_2O_2 – перекись водорода. Молекула воды всегда состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода. Получить воду можно проведя различные реакции:



Закон сохранения массы. Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции. По этому закону проводятся все количественные расчеты в химических реакциях.

Газовые законы химии. Состояние газа характеризуется температурой (T), давлением (p) и объемом (V). Первые количественные исследования реакций между газами принадлежат Гей-Люссаку, который пришел в результате к открытию *закона объемных отношений*: объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу и к объемам образующихся газообразных веществ как небольшие целые числа.



Позже итальянский физик Авогадро объяснил эту закономерность тем, что молекулы простых газообразных веществ (H_2 , Cl_2 , O_2 и др.) состоят из двух атомов и установил, что *в равных объемах любых газов, взятых при одинаковых условиях (p и T), содержится одно и то же число молекул (закон Авогадро)*. Следовательно, 1 моль любого газа, содержащий одно и то же число молекул – $6,02 \cdot 10^{23}$, занимает один и тот же объем (первое следствие закона Авогадро). Этот объем называется *молярным объемом газа* (V_M), и при нормальных условиях ($p = 1$ атм или 101 кПа, или 760 мм рт. ст.; $T = 0$ °C) он равен 22,4 л/моль или $22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$.

Молярный объем связан с объемом газа (V) и его количеством (ν) соотношением

$$V_m = \frac{V}{\nu}. \quad (1.3)$$

Второе следствие закона Авогадро. *Относительная плотность одного газа по другому ($D_2(1)$) равна отношению их молярных масс:*

$$D_2(1) = \frac{M_1}{M_2}. \quad (1.4)$$

Зная массу газа в определенном объеме, можно вычислить его молярную массу:

$$M = \frac{m}{V^0} \cdot V_m, \quad (1.5)$$

где M – молярная масса газа, г/моль;
 m – масса газа, г;
 V^0 – объем газа (н.у.), л;
 V_m – молярный объем.

Выражение $m:V^0$ представляет собой массу единицы объема газа (н.у.), т.е. его *абсолютную плотность* ρ (г/л; кг/м³).

Молярная масса газа из (1.5) равна

$$M = \rho \cdot V_m = \rho \cdot 22,4. \quad (1.6)$$

Чтобы вести расчеты при других условиях, нужно воспользоваться объединенным газовым уравнением и привести параметры газа к нормальным условиям (н.у.):

$$\frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{p \cdot V}{T}, \quad V_0 = \frac{p \cdot V \cdot T_0}{p_0 \cdot T}, \quad (1.7)$$

где p, V, T – условия опыта; p_0, V_0, T_0 – нормальные условия.

Взаимосвязь между количеством газообразного вещества и его параметрами выражается *уравнением Менделеева-Клапейрона*:

$$p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T, \quad (1.8)$$

где p – давление, Па; V – объем, м³; ν – количество вещества, моль; m – масса, г; M – молярная масса, г/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К.

Молярная масса вещества может быть определена экспериментально с использованием приведенных формул и закономерностей. Например, по уравнению Менделеева – Клапейрона (1.4):

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{p \cdot V}, \quad (1.9)$$

где m, T, p, V заданные параметры системы. Можно найти M по абсолютной (ρ) или относительной (D) плотности газа. *Абсолютная плотность* – это масса 1 л газа при нормальных условиях, откуда

$$M = \rho \cdot V_M = \rho \cdot 22,4. \quad (1.10)$$

Относительная плотность газа (D) показывает, во сколько раз масса одного газа больше или меньше массы другого газа, взятых в одинаковых объемах и при одинаковых условиях (p и T),

$$D = \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}. \quad (1.11)$$

Если молярная масса одного из газов известна (например, M_2), тогда

$$M_1 = D \cdot M_2 . \quad (1.12)$$

Наиболее часто используют плотность газа по воздуху, среднюю молярную массу которого считают 29 г/моль:

$$D_x^{\text{возд}} = \frac{M_x}{M_{\text{возд}}}; \quad M = D_x^{\text{возд}} \cdot M_{\text{возд}} = D_x^{\text{возд}} \cdot 29.$$

Массовая доля вещества в смеси (ω) – отношение массы вещества к массе всей смеси:

$$\omega = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{смеси})} . \quad (1.13)$$

Массовой долей выхода продукта реакции η называется отношение массы фактически полученного продукта ($m_{\text{факт.}}$) к массе вещества, которое должно получиться теоретически ($m_{\text{теор.}}$):

$$\eta = \frac{m_{\text{факт.}}}{m_{\text{теор.}}} . \quad (1.14)$$

Число частиц в определенном количестве вещества (N) может быть определено из соотношения

$$N = N_A \cdot \nu . \quad (1.15)$$

Валентность – число связей, которые данный атом образует с другими атомами в химическом соединении. Некоторые элементы во всех своих соединениях проявляют постоянную валентность, другие – различную.

Некоторые элементы с постоянной валентностью (В):

$V = I$: H, Li, Na, K, F;

$V = II$: O, Be, Mg, Ca, Ba, Zn;

$V = III$: B, Al.

Для остальных элементов валентность в сложных соединениях определяется в соответствии с *правилом валентности*: произведение валентности элемента А на число его атомов равно произведению валентности элемента В на число его атомов.

Например, для соединения $A_m^x B_n^y$:

$$x \cdot m = y \cdot n, \quad (1.16)$$

где x – валентность элемента А в соединении;

y – валентность элемента В в соединении;

m – число атомов элемента А;

n – число атомов элемента В.

Закон эквивалентов. Массы взаимодействующих веществ пропорциональны молярным массам их эквивалентов: $A + B \rightarrow C + F$

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_{\text{э}}(A)}{M_{\text{э}}(B)}. \quad (1.17)$$

Эквивалентом вещества (Э, г/моль) называют такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

Эквивалент сложного вещества (Э, моль) – это такое его количество, которое взаимодействует без остатка с одним эквивалентом водорода или вообще с одним эквивалентом любого другого вещества.

Эквивалентной массой или *молярной массой эквивалента* ($M_{\text{э}}$, г/моль) называют массу одного моля эквивалентов и выражают в г/моль. *Молярная масса эквивалента элемента* $M_{\text{э}}$ определяется отношением молярной массы атома к его валентности (B), которую он проявляет в данном соединении:

$$M_{\text{э}} = \frac{M_a}{B}. \quad (1.18)$$

Эквивалент сложного вещества – это такое его количество, которое взаимодействует с одним эквивалентом любого другого вещества.

Молярная масса эквивалента оксида:

$$M_{\text{э}}(\text{оксида}) = \frac{M_{\text{оксида}}}{B \cdot n}, \quad (1.19)$$

где B – валентность атома; n – число атомов в молекуле.

Молярная масса эквивалента кислоты:

$$M_{\text{э}}(\text{кислоты}) = \frac{M_{\text{кислоты}}}{\text{Основность кислоты}} = \frac{M_{\text{кислоты}}}{\text{Число ионов } H^+}. \quad (1.20)$$

Молярная масса эквивалента основания:

$$M_{\text{э}}(\text{основания}) = \frac{M_{\text{основания}}}{\text{Кислотность основания}} = \frac{M_{\text{основания}}}{\text{Число групп } OH^-}. \quad (1.21)$$

Молярная масса эквивалента соли:

$$M_{\text{э}}(\text{соли}) = \frac{M_{\text{соли}}}{B_{\text{ме}} \cdot \text{Число атомов металла}}. \quad (1.22)$$

Решение типовых задач

Задача 1. Определите молярные массы эквивалентов элементов в соединениях $N^{+2}O^{-2}$, $H_2^{+1}S^{-2}$, $H^{+1}I^{-1}$.

Решение

$$M_{\text{э}}(N) = \frac{14}{2} = 7 \text{ г/моль}; \quad M_{\text{э}}(S) = \frac{32}{2} = 16 \text{ г/моль}; \quad M_{\text{э}}(I) = \frac{127}{1} = 127 \text{ г/моль}.$$

Задача 2. Рассчитайте молярные массы эквивалентов соединений H_2SO_4 , $Fe(OH)_3$ и $Al_2(SO_4)_3$.

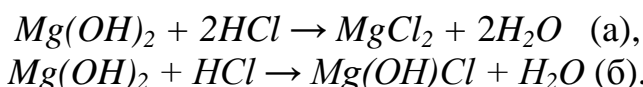
Решение

$$M_{\text{Э}}(H_2SO_4) = \frac{M_{H_2SO_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{Э}}(Fe(OH)_3) = \frac{M_{Fe(OH)_3}}{3} = \frac{107}{3} = 35,7 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{Э}}(Al_2(SO_4)_3) = \frac{M_{Al_2(SO_4)_3}}{2 \cdot 3} = \frac{342}{6} = 57 \text{ г/моль}.$$

Задача 3. Рассчитайте молярные массы эквивалента $Mg(OH)_2$ в следующих реакциях:

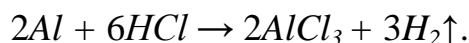


Решение $M_{\text{Э}}(HCl) = M(HCl) = 36,5$ г/моль, так как HCl - одноосновная кислота. Все вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам. Отсюда следует, что в реакции (а) на 2 эквивалента HCl приходится 2 эквивалента $Mg(OH)_2$, поэтому

$$M_{\text{Э}}(Mg(OH)_2) = \frac{M_{Mg(OH)_2}}{2} = \frac{58}{2} = 29 \text{ г/моль}.$$

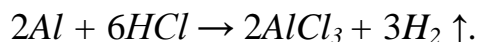
В реакции (б) на 1 эквивалент HCl приходится 1 эквивалент $Mg(OH)_2$, отсюда следует, что $M_{\text{Э}}(Mg(OH)_2) = M(Mg(OH)_2) = 58$ г/моль.

Задача 4. Взаимодействие алюминия с раствором соляной кислоты протекает по следующей реакции:

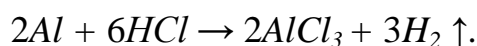


В реакции участвуют 2,7 кг алюминия. Рассчитайте объем водорода, выделившегося в ходе реакции, протекающей при нормальных условиях, а также при температуре 28 °С и давлении 102 кПа; абсолютную плотность водорода и плотность водорода по воздуху; массу образовавшегося хлорида алюминия и массовую долю алюминия в нем.

Решение. Реакция протекает по уравнению



Определим молярные массы, количество моль и соответствующие им массы участвующих в реакции веществ.



M , г/моль	27	36,5	133,5	2
ν , моль	2	6	2	3
$m = M \cdot \nu$, г	54	219	267	6

Чтобы найти объем водорода, выделившегося в реакции при нормальных условиях, составим пропорцию:

54 г Al выделяют из кислоты (22,4·3) л водорода (по уравнению реакции);

2700 г Al выделяют из кислоты V_x л водорода (по условию задачи);

$$V_x = \frac{2700 \cdot 22,4 \cdot 3}{54} = 3360 \text{ л.}$$

Для условий, отличных от нормальных, объем газа рассчитаем по формуле (1.8):

$$V_x = \frac{\nu \cdot R \cdot T}{p} = \frac{3360 \cdot 8,31 \cdot (273 + 28)}{22,4 \cdot 102} = 3678,4 \text{ л,}$$

$$V_x = \frac{p_0 \cdot V_0 \cdot T}{p} = \frac{101 \cdot 3360 \cdot (273 + 28)}{273 \cdot 102} = 3678,4 \text{ л.}$$

Абсолютную плотность водорода рассчитаем по формуле (1.10):

$$\rho_{H_2} = \frac{M_{(H_2)}}{V_M} = \frac{2}{22,4} = 0,09 \text{ г/л.}$$

Относительную плотность водорода по воздуху рассчитаем по формуле (1.13):

$$D_{(H_2)}^{возд} = \frac{M_{(H_2)}}{M_{(возд)}} = \frac{2}{29} = 0,07.$$

Массу образовавшегося в реакции хлорида железа рассчитаем по уравнению реакции, составив пропорцию:

2700 г Al образуют m_{AlCl_3} ;

54 г Al образуют 267 г $AlCl_3$;

$$m_{AlCl_3} = \frac{2700 \cdot 267}{54} = 13350 \text{ г.}$$

Массовую долю железа в $AlCl_3$ рассчитаем, исходя соответственно из атомных и молярных масс атомов и молекул:

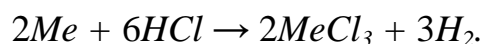
133,5 г $AlCl_3$ составляют 100 %;

27 г Al составляют x %;

$$x = \frac{27 \cdot 100}{133,5} = 20,22 \text{ \%}.$$

Задача 5. Вычислите молярную и молярную массу эквивалента трехвалентного металла, если 5,4 г его вытесняют из кислоты 7,06 л водорода, измеренных при 25 °С и давлении 105 кПа.

Решение. Запишем уравнение реакции взаимодействия Me (III) с кислотой:



Из уравнения реакции следует, что 2 моля металла вытесняют из кислоты 3 моля водорода, т.е. $3 \cdot 22,4 = 67,2$ л, измеренных при нормальных условиях. Приведем этот объем к заданным условиям, воспользовавшись формулой (1.7):

$$V = \frac{T \cdot p_0 \cdot V_0}{p \cdot T_0} = \frac{298 \cdot 101 \cdot 67,2}{105 \cdot 273} = 70,6 \text{ л.}$$

По условию задачи водорода выделилось в 10 раз меньше, что соответствует не 3, а 0,3 моля, значит, и металла было не 2, а 0,2 моля. По пропорции находим M_{Me} :

0,2 моля – 5,4 г

$$1 \text{ моль} - M_{Me}; \quad M_{Me} = \frac{5,4 \cdot 1}{0,2} = 27 \text{ г/моль.}$$

Эквивалентную массу металла определяем по формуле (1.18):

$$M_{\text{э}} = \frac{M_{Me}}{3} = \frac{27}{3} = 9 \text{ г/моль.}$$

Этот металл – алюминий (Al).

Задача 6. Вычислить молярный объем эквивалента CO_2 в реакции



Решение. В соответствии с уравнением реакции 1 моль CO_2 (22,4 л) взаимодействует с 1 молем CaCO_3 . Молярная масса эквивалента CaCO_3 равна половине его молярной массы, следовательно, молярный объем эквивалента CO_2 равен половине молярного объема газа:

$$V^{\text{э}}(\text{CO}_2) = \frac{1}{2} \cdot 22,4 = 11,2 \text{ л/моль.}$$

Вопросы для самоконтроля

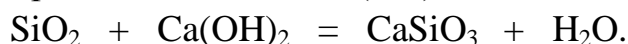
1. *Сущность понятий:* атом, молекула, химический элемент, простое и сложное вещество, атомные и молекулярные массы.
2. Моль, молярная масса атомов и молекул, молярный объем.
3. Валентность, составление формул сложных веществ по валентности.
4. Закон сохранения массы веществ, закон постоянства состава, объемных отношений, объединённый закон Гей-Люссака и Бойля–Мариотта, закон Авогадро и его следствия, число Авогадро.
5. Абсолютная и относительная плотность газов, молярный объём.
6. Эквивалент, молярная масса эквивалента элемента и химического соединения, закон эквивалентов.

Задания для решения

1. Какое количество вещества (моль) содержится в $0,1 \text{ м}^3$ водорода (н.у.) и в $0,1 \text{ кг}$ этого газа?
2. Вычислите относительную плотность по воздуху газовой смеси, в которой объёмные доли метана CH_4 и этана C_2H_6 равны 52 и 48 % соответственно. Тяжелее или легче воздуха эта смесь?
3. При температуре $62 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ масса пара равна $0,24 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ и занимает объем $87 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. Вычислите молекулярную массу вещества.
4. Определите давление $0,1 \text{ кг}$ пропана в сосуде объемом 10^{-2} м^3 при температуре минус $2 \text{ }^\circ\text{C}$.
5. Вычислите молярные массы эквивалентов следующих веществ:
 CaO , KOH , Mg(OH)_2 , $\text{Ca(HCO}_3)_2$, H_3PO_4 , Na_2CO_3 , SO_2 , NH_3 .
Для газообразных веществ (SO_2 и NH_3) найдите молярные объемы эквивалентов.
6. Вычислите количество вещества и число молярных масс эквивалентов, содержащихся в $14,8 \text{ г}$ гидроксида кальция, 106 г карбоната натрия, $1,46 \text{ г}$ гидрокарбоната магния.
7. Вычислите молярную массу эквивалента H_3PO_4 в реакциях обмена, в результате которых образуются кислые и нормальные соли.
8. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла и его атомную массу, если $1,215 \text{ кг}$ его вытесняют из серной кислоты $1,12 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ водорода (н.у.). Валентность металла равна двум.

Примерный вариант контрольного собеседования

1. 2 кг песка, в котором массовая доля оксида кремния SiO_2 составляет 90 %, сплавляли с избытком гидроксида кальция Ca(OH)_2 :



Рассчитайте:

- 1) количество молей и число молекул SiO_2 , вступивших в реакцию;
- 2) массу фактически образовавшегося силиката кальция, если массовая доля выхода составляет 70 %;
- 3) абсолютную массу молекулы воды.

2. При действии соляной кислоты на карбонат кальция CaCO_3 выделилось $6,72 \text{ л}$ углекислого газа (н.у.):



Рассчитайте:

- 1) массу карбоната кальция, вступившего в реакцию;

- 2) массовую долю углерода в CaCO_3 ;
- 3) молярные массы эквивалента HCl , CaCl_2 , H_2O ;
- 4) относительную плотность углекислого газа по воздуху, приняв среднюю молекулярную массу воздуха равной 29.

Литература: [1 – §1, 3]; [2 – гл. 1, § 4-12]; [3 - гл. 1, §1-4].

Тема 2. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРОЕНИИ АТОМА

Теоретические сведения

В химии своеобразными элементарными частицами являются атомы, из которых построены все химические индивиды. Громадное многообразие химических соединений обусловлено различным сочетанием атомов химических элементов в молекулы и немолекулярные вещества. Способность же атомов вступать в химические соединения, его химические и физические свойства определяются структурой атома. Отсюда для химии первостепенное значение имеет внутреннее строение атома и в первую очередь структура его электронной оболочки.

Согласно *периодическому закону Д.И. Менделеева свойства химических элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра их атомов*. Заряд ядра равен порядковому номеру элемента и определяет число электронов в атоме и, следовательно, строение его электронной оболочки. Атом давно перестал быть неделимым. После открытия естественной радиоактивности (1896-1898 гг.), катодных лучей и электронов (1897 г.) были предложены первые модели строения атома (1904 г. – Д. Томсон, 1911 г. – Э. Резерфорд, 1913 г. – Н. Бор).

Теория Бора была важным этапом в развитии представлений о строении атома: она объяснила физическую природу атомных спектров и позволила их рассчитывать. Но теория страдала внутренней противоречивостью. Эти противоречия показали, что нельзя автоматически распространять законы природы, справедливые для больших тел (механика, электродинамика), на объекты микромира. Поэтому и возникла необходимость разработки новой физической теории для микрообъектов.

Эта проблема была решена в 20-х годах XX века, после возникновения и развития новой отрасли теоретической физики - квантовой механики. Главной особенностью квантовой механики является её вероятностно-статистический характер, который объясняется корпускулярно-волновым дуализмом малых частиц.

Шредингер в 1925 году предположил, что состояние движущего в атоме электрона должно описываться известным в физике уравнением стоячей элек-

ромагнитной волны. Это уравнение связывает энергию электрона с пространственными координатами и волновой функцией ψ , соответствующей амплитуде трехмерного волнового процесса. Физический смысл имеет величина $\psi^2 dv$, равная вероятности нахождения электрона в элементарном объеме околоядерного пространства $dv = dx \cdot dy \cdot dz$.

В 1927 г. В. Гейзенберг постулировал принцип неопределенности, согласно которому положение и импульс движения микрочастицы принципиально невозможно определить в любой момент времени с абсолютной точностью. Чем более точно определяются координаты частицы, тем более неопределенным становится импульс движения и наоборот.

Под понятием «электронное облако» условно понимается часть пространства вблизи ядра атома, в которой сосредоточена преобладающая часть (90 %) заряда и массы электрона.

Для электрона, находящегося под действием сил притяжения к ядру, уравнение Шредингера имеет бесконечное множество решений. Но, чтобы решения имели физический смысл для описания движения электрона в атоме, его безразмерные коэффициенты должны удовлетворять стандартным условиям. В соответствии с трехмерностью пространства автоматически появляются три таких коэффициента, три квантовых числа (главное, орбитальное, магнитное), которые могут принимать только определенные взаимозависимые значения.

Главное квантовое число (n). Главное квантовое число n может принимать целочисленные значения: 1, 2, 3... ∞ . Наименьшей энергией обладает электрон с $n = 1$, с увеличением n энергия растет. Электроны, характеризующееся определенным значением n , образуют энергетический уровень. Главное квантовое число определяет энергию электрона и размеры электронного облака.




Орбитальное квантовое число (l). Орбитальное квантовое число (или побочное) определяет момент количества движения электрона вокруг ядра и форму электронного облака. Орбитальное квантовое число может принимать только целочисленные значения от 0 до $(n-1)$. Каждому значению n соответствует n возможных значений l :

$$n = 1, l = 0; \quad n = 2, l = 0, 1; \quad n = 3, l = 0, 1, 2 \quad \text{и т.д.}$$

В многоэлектронных атомах энергия электрона зависит не только от n , но и от l . Каждой комбинации главного и орбитального квантовых чисел отвечает электронная подоболочка или энергетический подуровень. Подуровни обозначаются буквами s, p, d, f.

Наименьшей энергией при одном и том же n обладают электроны на s-подуровне, затем на p-, d- и f. s-электронное облако обладает сферической симметрией, p-облако напоминает гантель, d-облако представляет собой четырехлепестковую фигуру, еще более сложную конфигурацию имеет f-облако (табл. 2.1).

Характеристические данные орбитального квантового числа (l)

Численные значения l	0	1	2	3
Буквенные обозначения l	s	p	d	f
Форма электронного облака				сложная форма

Магнитное квантовое число (m_l). Ориентация электронного облака в пространстве определяются магнитным квантовым числом m_l . Магнитное квантовое число может принимать любые целочисленные значения от $+l$ через 0 до $-l$, всего $(2l + 1)$ значений:

$$\begin{array}{ll}
 l = 0, & m_l = 0; \\
 l = 1, & m_l = -1, 0, +1; \\
 l = 2, & m_l = -2, -1, 0, +1, +2; \\
 l = 3, & m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3.
 \end{array}$$

Состояние электрона в атоме, характеризующееся определенными значениями трех квантовых чисел n , l и m_l , т.е. определенными энергией, размерами, формой и ориентацией в пространстве электронного облака, получило название *атомной электронной орбитали*. Атомная орбиталь - математическая модель электронного облака. Число орбиталей в подуровне определяется числом значений магнитного квантового числа для этого подуровня.

Исследования атомных спектров привели к выводу, что помимо квантовых чисел n , l и m_l , электрон характеризуется еще одной квантовой величиной, не связанной с движением электрона вокруг ядра, а определяющей его собственное состояние. Это спиновое квантовое число.

Спиновое квантовое число (m_s). Физический смысл этого числа можно упрощенно рассматривать как результат вращения электрона вокруг своей оси по часовой стрелке либо против. Спин электрона может иметь только два значения $+1/2$ и $-1/2$.

Для определения состояния электрона в атоме большое значение имеет сформулированное Б. Паули положение (*принцип Паули*), согласно которому в атоме не может быть даже двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковы. Из этого следует, что каждая атомная орбиталь может быть занята не более чем двумя электронами, характеризующимися определенными n , l , m_l , но различающимися значением спинового квантового числа: $+1/2$ или $-1/2$. Два таких электрона, находящиеся на одной орбитали и обладающие противоположно направленными спинами, называются спаренными в отличие от одиночных (неспаренных).

Пользуясь принципом Паули, можно подсчитать максимальное число электронов на различных энергетических уровнях и подуровнях (табл. 2.2).

Наиболее устойчивое состояние электрона в атоме соответствует минимально возможному значению энергии (*принцип энергетической выгодности*).

Любое другое его состояние является возбужденным, неустойчивым, из него электрон самопроизвольно переходит в состояние с более низкой энергией. Возрастание энергии по энергетическим состояниям и, следовательно, порядок заполнения их электронами в многоэлектронных атомах происходит следующим образом:

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

Таблица 2.2

Распределение электронов на атомных орбиталях

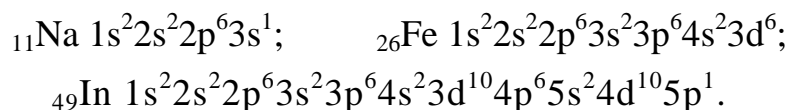
Энергетический уровень (n)	Энергетический подуровень (l)	Значения магнитного квантового числа (m_l)	Число атомных орбиталей в		Максимальное число электронов на	
			подуровне	уровне	подуровне	уровне
$n = 1$	$s (l = 0)$	0	1	1	2	2
$n = 2$	$s (l = 0)$	0	1	4	2	8
	$p (l = 1)$	-1,0,+1	3		6	
$n = 3$	$s (l = 0)$	0	1	9	2	18
	$p (l = 1)$	-1,0,+1	3		6	
	$d (l = 2)$	-2,-1, 0,+1, +2	5		10	
$n = 4$	$s (l = 0)$	0	1	16	2	32
	$p (l = 1)$	-1,0,+1	3		6	
	$d (l = 2)$	-2,-1, 0,+1, +2	5		10	
	$f (l = 3)$	-3,-2,-1, 0,+1,+2	7		14	

Последовательность заполнения атомных электронных орбиталей в зависимости от значений главного и орбитального квантовых чисел была исследована советским ученым В. М. Клечковским, который обнаружил, что энергия электрона возрастает по мере увеличения суммы этих двух квантовых чисел, т.е. величины $(n + l)$. В соответствии с этим им сформулировано *первое правило*: при увеличении заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшей суммой $(n + l)$ к орбиталям с большей суммой $(n + l)$. Например, раньше заполняются орбитали $4s$, чем $3d$. Для первой $(n + l) = 4 + 0 = 4$, для вторых $(n + l) = 3 + 2 = 5$.

При одинаковых величинах суммы $(n + l)$ энергия электрона тем выше, чем выше значение главного квантового числа n . При одинаковых значениях суммы $(n + l)$ заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания значения главного квантового числа n (*второе правило Клечковского*). Например, какая из трех орбиталей $6p$, $5d$, $4f$ заполняется раньше? Подсчитаем сумму $(n + l)$ для каждого состояния: $(6p) 6 + 1 = 7$; $(5d) 5 + 2 = 7$; $(4f) 4 + 3 = 7$. Отсюда следует, согласно второму правилу Клечковского сначала заполняется $4f$, затем $5d$ и $6p$.

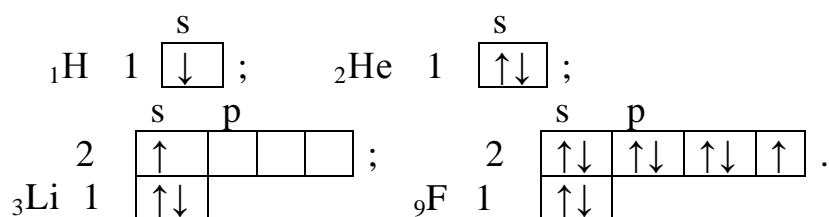
Существует два условных способа наглядного изображения распределения электронов в атоме: в виде электронных формул и в виде квантовых ячеек. В

первом способе сначала пишется номер слоя, затем подслоя (буквенное обозначение), а в виде показателя степени обозначается число электронов в данном подслое, например:



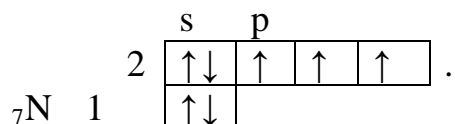
В зависимости от того, какое из электронных состояний в атоме формируется последним, все элементы делятся на 4 семейства: s, p, d, f. К s-семейству относятся элементы главных подгрупп I и II групп периодической системы; к p-семейству относятся элементы главных подгрупп III-VIII групп; к d-семейству относятся элементы побочных подгрупп I-VIII групп; лантаноиды и актиноиды относятся к f-семейству. Na относится к s-семейству, Fe - к d-семейству, In - к p-семейству.

Более полно описывает состояние электронов в атомах метод квантовых ячеек, использующий все четыре квантовых числа. Каждая ячейка (изображаемая квадратом) представляет собой атомную орбиталь. Количество квантовых ячеек подуровня определяется числом значений магнитного квантового числа. На каждой орбитали могут находиться один или два электрона, с противоположными (антипараллельными) спинами, которые изображаются стрелками разной направленности. Например:

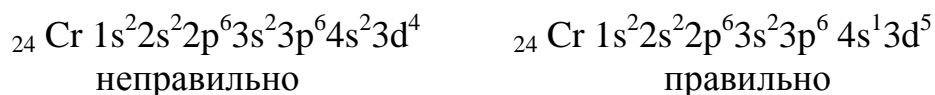


Свободная ячейка обозначает свободную орбиталь, которую может занимать электрон при возбуждении атома или при его взаимодействии с другим атомом, имеющим неподеленную электронную пару.

При заполнении атомных орбиталей электронами необходимо учитывать *правило Гунда*: устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина атома максимально, например:



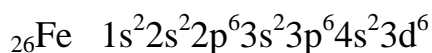
Следует отметить, что наименьшей энергией характеризуется такое состояние электронов в атоме, когда эквивалентные орбитали (орбитали одного уровня и подуровня) заняты наполовину или полностью, например, $4d^5$ или $4d^{10}$. Этим объясняется проскок электронов в группе Cr и Ag:



$_{47}\text{Ag } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^9$ - неправильно,

$_{47}\text{Ag } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$ - правильно,

а также наиболее устойчивое состояние железа в соединениях, где оно оказывается трехвалентным:

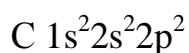


		s	p			d					f					
4	↑	↑	↑	↑												
Fe*	3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑							

Такой метод изображения электронной структуры атома дает возможность понять количество и характер образуемых элементом связей в химических соединениях.

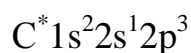
Электроны атома, занимающие самое низкоэнергетическое состояние, находятся в нормальном или невозбужденном состоянии. Если же атом поглощает энергию извне, то его электроны могут перейти в более высокое энергетическое состояние, которое называется возбужденным. Это явление объясняет тот факт, что многие атомы могут иметь разную валентность в нормальном и возбужденном состояниях вследствие распаривания электронов последнего электронного уровня, которое может происходить в пределах одного уровня при условии наличия в нем свободных орбиталей. Приблизительно можно сказать, что валентность - это число связей, образуемых атомом в соединении за счет непарных электронов последнего энергетического уровня. Например,

нормальное состояние углерода,



		s	p		
2	↑↓	↑↓	↑	↑	
1	↑↓	↑↓			

возбужденное состояние углерода



		s	p		
2	↑	↑	↑	↑	↑
1	↑↓	↑↓			

Невозбужденный углерод имеет 2 непарных электрона и образует 2 связи ($\text{C}=\text{O}$). Углерод в возбужденном состоянии имеет 4 непарных электрона и образует 4 связи ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$).

В одной подгруппе расположены элементы-аналоги, они имеют одинаковое строение внешних электронных оболочек атомов при различных значениях главного квантового числа n и поэтому проявляют сходные химические свойства. Элементы главных и побочных подгрупп отличаются своими химическими свойствами. Их объединяет только номер группы, который указывает на число электронов, которые могут принимать участие в образовании химических связей.

С ростом заряда ядра периодически меняется электронная конфигурация атомов, поэтому периодически меняются различные характеристики атомов,

например, размеры атомов, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, валентность, степень окисления и другие, определяющие окислительно-восстановительную способность и кислотно-основную характеристику.

Энергия ионизации $E_{ион}$ – это минимальная энергия, необходимая для отрыва электронов от 1 моль невозбужденных атомов. Энергия ионизации обычно уменьшается с увеличением расстояния от ядра до внешнего электронного подуровня. Поэтому в периодах по мере увеличения заряда ядра и уменьшения радиуса атома, то есть слева направо, $E_{ион}$ чаще всего несколько возрастает, а в подгруппах с увеличением радиусов атомов, то есть сверху вниз, убывает.

Сродством атома к электрону $E_{ср}$ называется энергетический эффект присоединения электронов к 1 моль нейтральных атомов с превращением их в отрицательные ионы. Сродство к электрону зависит от электронной конфигурации. Его не проявляют атомы с конфигурацией s^2 , s^2p^6 или с наполовину заполненным p-подуровнем s^2p^3 (N, P, As). В целом $E_{ср}$ возрастает в периодах от металлов к неметаллам, то есть слева направо и снизу вверх в подгруппах.

Электроотрицательность ЭО – условная величина, характеризующая способность атомов в химическом соединении притягивать к себе электроны. Эта способность зависит от энергии ионизации $E_{ион}$ и сродства к электрону $E_{ср}$. По относительной шкале электроотрицательностей Полинга наиболее электроотрицательным среди элементов, способных образовывать химические соединения, является фтор, а наименее электроотрицательным – франций.

Как правило, в периоде с увеличением порядкового номера элемента ЭО возрастает, а в группе убывает.

Характеристики химических связей

Химическая связь – явление взаимодействия атомов, обусловленное перекрыванием электронных облаков связывающих частиц, которое сопровождается уменьшением полной энергии системы (молекулы, кристалла, комплекса и т.п.).

Химическая связь характеризуется энергетическими и геометрическими параметрами. Важнейшей характеристикой служит энергия химической связи. Это мера прочности связи. Её величина определяется работой, необходимой для разрушения связи, или выигрышем в энергии при образовании связи (кДж/моль). Для определения энергии единичной связи необходимо энергию образования 1 моль вещества разделить на число Авогадро.

К геометрическим параметрам относятся длина химической связи, углы между связями в молекулах, кристаллах, комплексах и т.п.

Длина химической связи. Под длиной связи понимают расстояние между центрами ядер атомов в молекуле (или кристалле), когда силы притяжения уравновешены силами отталкивания и энергия системы минимальна. Чем связь прочнее, тем она короче.

В зависимости от распределения электронной плотности химическая связь может быть ковалентной, ионной и металлической (рис. 2.1).

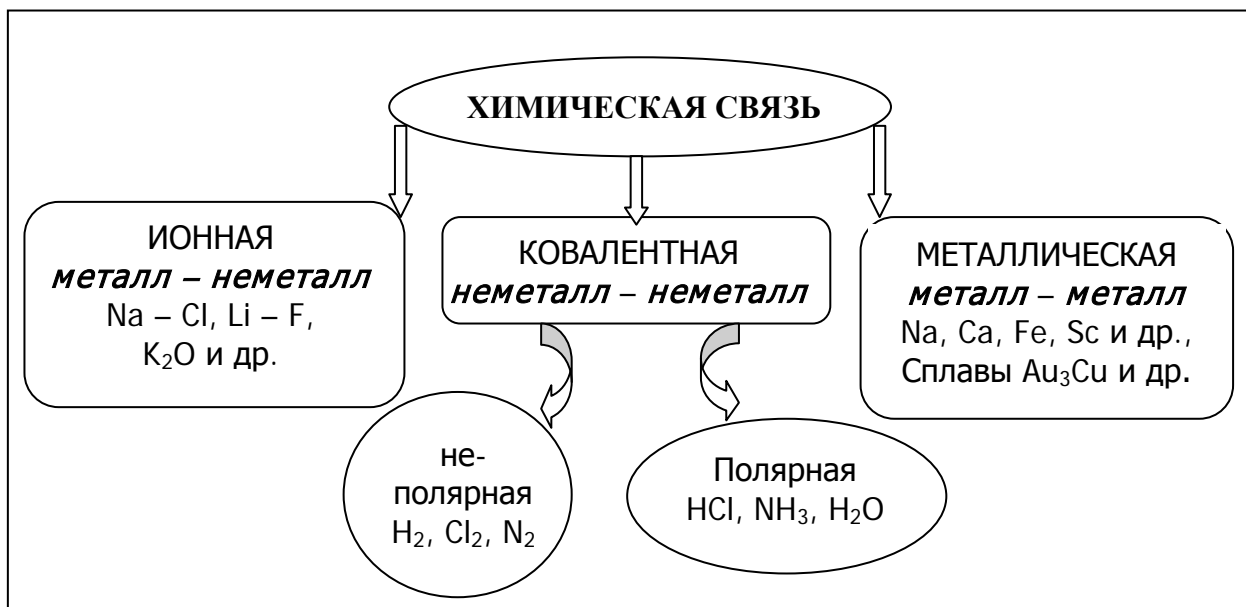


Рис. 2.1. Основные виды химической связи

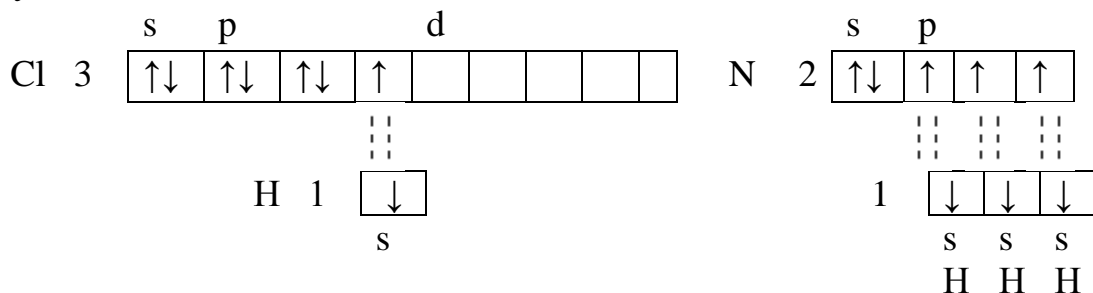
Ковалентная связь – это химическая связь, образованная путем обобществления пары электронов двумя атомами.

Согласно методу валентных связей ковалентная связь образуется двумя атомами за счет двух электронов с антипараллельными спинами, то есть она локализована между двумя атомами. Связь располагается в том направлении, в котором возможность перекрывания электронных облаков наибольшая.

Ковалентная связь является тем более прочной, чем более полно перекрываются электронные облака. Полярность связи (*полярная и неполярная*) определяется разностью электроотрицательностей атомов. Чем выше электроотрицательность одного из атомов, тем более вероятно смещение общей электронной пары в сторону ядра этого атома.

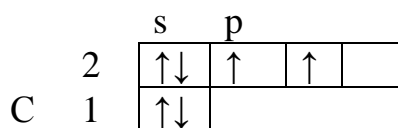
Способы образования ковалентной связи

Обменный механизм. Ковалентная связь образуется парой одиночных электронов с антипараллельными спинами, принадлежащих двум взаимодействующим атомам: HCl и NH₃

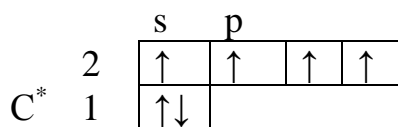


Таким образом, ковалентность (число ковалентных связей) атомов в этих соединениях определяется числом неспаренных электронов на последнем электронном уровне атома в невозбужденном состоянии.

Однако известны и другие случаи. Например



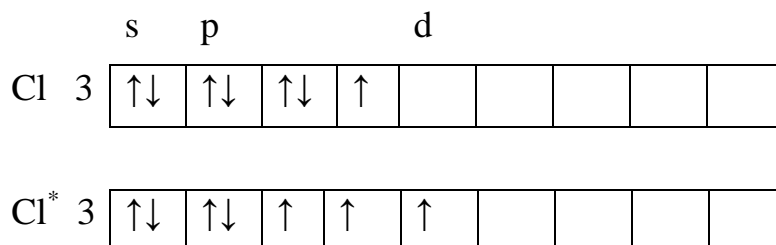
В невозбужденном состоянии атом углерода может образовать две ковалентные связи. Но для углерода более типичны соединения, где он образует 4 связи: CO₂, CH₄ и др. Этот процесс возможен в результате возбуждения атома углерода:



Теперь на внешнем электронном уровне атома углерода 4 неспаренных электрона и он может участвовать в образовании 4-х ковалентных связей, при этом выделяется большое количество энергии, которое значительно перекрывает расход энергии на перевод атома в возбужденное состояние. Распаривание электронов происходит только в пределах одного электронного уровня. Энергетически невыгоден переход электрона из одного уровня в другой, поэтому у кислорода и фтора строение внешнего электронного уровня одинаково в нормальном и возбужденном состояниях:



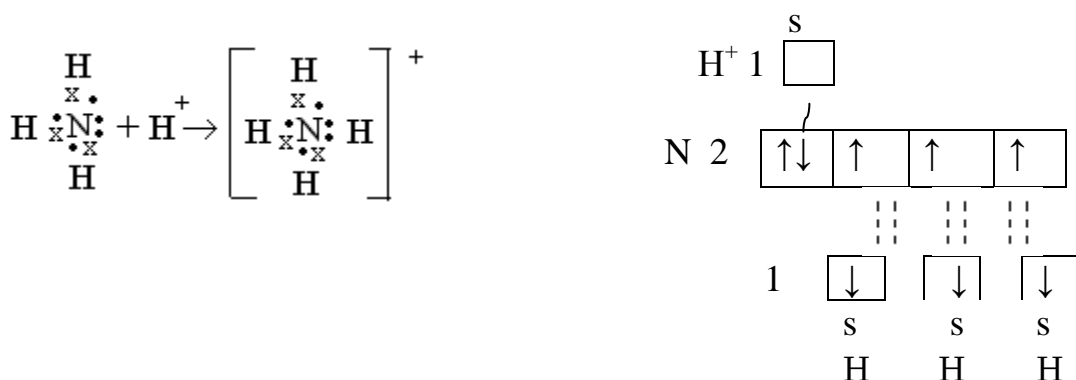
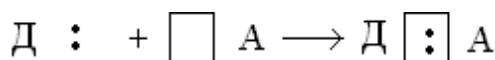
У этих элементов нет свободных орбиталей во втором электронном слое и электроны не могут распариться при возбуждении, поэтому они проявляют постоянную ковалентность, равную 2 и 1 соответственно. Атомы элементов третьего и последующих периодов имеют свободный или незавершенный d-подуровень, на который при возбуждении могут переходить s- и p-электроны внешнего слоя, вследствие чего здесь появляются дополнительные возможности образования неспаренных электронов.



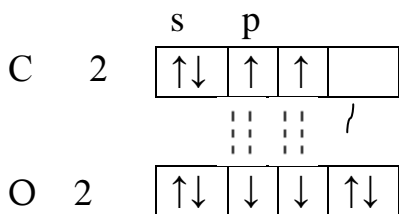
При возбуждении хлора у него появляется 3, 5 и 7 неспаренных электронов и возможность к образованию такого же числа ковалентных связей.

Из приведенных примеров ясно, что число ковалентных связей элемента определяется числом неспаренных электронов не только в нормальном, но и в возбужденном состоянии.

Донорно-акцепторный механизм. Нередко валентность элемента превосходит число неспаренных электронов в его атомах. Происходит это потому, что есть другой механизм образования ковалентной связи, заключающийся в том, что один атом отдает неподеленную электронную пару, а партнер предоставляет свободную орбиталь. Первый называется донором (Д), второй – акцептором (А). Ковалентную связь, образующуюся по такому механизму, называют донорно-акцепторной и в ее образовании участвуют атомы, находящиеся в возбужденном состоянии. Схематически образование донорно-акцепторной связи может быть представлено следующим образом:



Рассмотрим химическое строение молекулы СО (C=O)



Между этими элементами возникает две ковалентные связи (=) и одна донорно-акцепторная (←), где О – донор, а С – акцептор (C=←O).

Если учесть, что число связей элемента определяет его валентность, то в этом соединении С и О – трехвалентны.

Существуют два способа перекрывания электронных облаков при образовании ковалентной связи: сигма (σ) и пи (π).

Сигма (σ)-связь образуется при перекрывании s-s, s-p, p-p орбиталей взаимодействующих атомов, при этом область перекрывания (максимальная электронная плотность) находится на линии, соединяющей центры атомов:

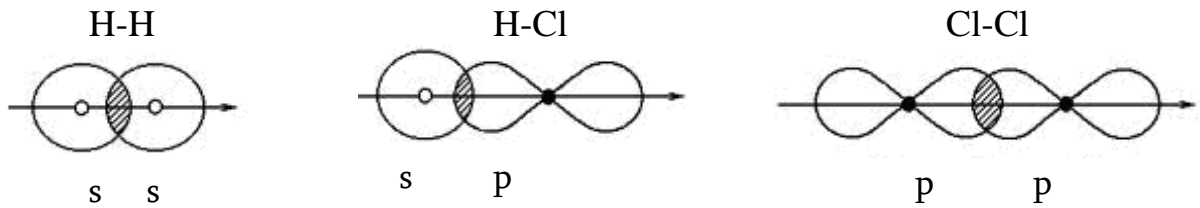


Рис. 2.2. Схемы образования σ -связи

Пи (π)-связь образуется при перекрывании p-p, p-d, d-d орбиталей взаимодействующих атомов, при этом получаются две области перекрывания, расположенные по обе стороны от оси связи:

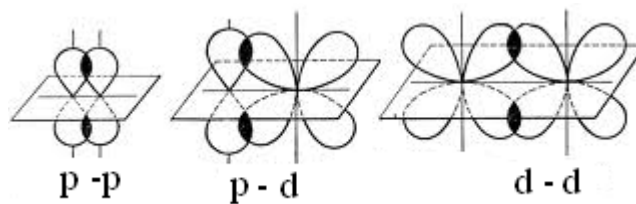


Рис.2.3. Схемы образования π -связи

Одинарная связь - всегда σ , а кратные связи представляют собой сочетание σ и π связей: двойная связь - $\sigma + \pi$, тройная связь - $\sigma + \pi + \pi$. σ -Связь является более прочной, чем π -связь, т.к. у нее большая область перекрывания АО.

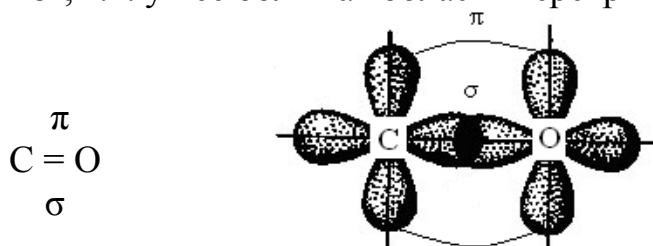


Рис. 2.4. Схема образования двойной связи на примере молекулы CO

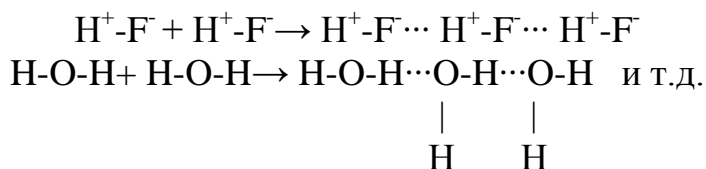
Экспериментально было обнаружено, что энергия связи, угол между связями в молекуле отличаются от теоретически рассчитанных значений. Чтобы объяснить такое расхождение экспериментальных фактов с теорией, необходимо учитывать, что наиболее устойчивому состоянию молекулы отвечает такая ее геометрическая структура и такое расположение пространственных электронных облаков, которому соответствует наименьший запас энергии. Это приводит к тому, что атомные электронные облака в молекуле перестраиваются, т.е. гибридизуются.

Ионная связь возникает за счет электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов. Такая связь возникает в случае большой разности электроотрицательностей атомов, например, между катионами металлов I и II групп главных подгрупп и анионами неметаллов VII группы главной подгруппы.

Металлическая связь возникает между положительно заряженными ионами металлов, упакованными в кристаллическую решетку и делокализованными валентными электронами.

Водородная связь. Атом водорода, связанный непосредственно с сильно электроотрицательными атомами (фтор, кислород, сера, азот), обладает способностью к образованию еще одной связи с другим подобным атомом. Водородная связь может быть межмолекулярной и внутримолекулярной.

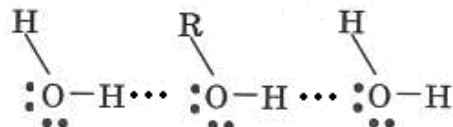
Возникновение водородной связи можно объяснить в первом приближении действием электростатических сил, но в окончательном варианте эта связь ближе всего к донорно-акцепторному взаимодействию. Энергия водородной связи 8 - 40 кДж/моль, что значительно слабее ковалентной связи (для сравнения - энергия ковалентной связи 150 - 400 кДж/моль), поэтому ее обозначают пунктиром или точками:



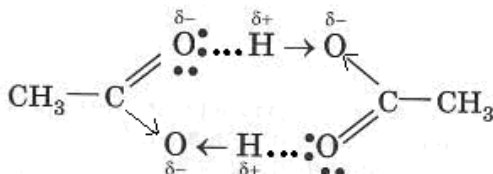
Этой энергии достаточно, чтобы вызвать ассоциацию молекул, что служит причиной аномально высоких температур кипения и плавления различных веществ. Например, водородные соединения подгруппы кислорода H_2S , H_2Se , H_2Te в обычных условиях газы, вода - жидкость с достаточно высокой температурой кипения (100°C).

Особенно большое значение водородные связи имеют для органических соединений (спирты, кислоты, белки, нуклеиновые кислоты и др.). В них встречаются межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи:

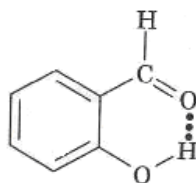
1) раствор спирта в воде:



2) димеры уксусной кислоты $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$:



3) внутримолекулярная водородная связь в молекуле *o*-гидроксибензальдегида:

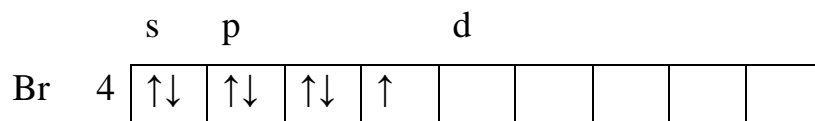


Решение типовых задач

Задача 1. Составьте электронную формулу атома брома и графическую схему заполнения электронами орбиталей в нормальном и возбужденных состояниях формирующегося энергетического уровня. Укажите к какому семейству относится этот элемент.

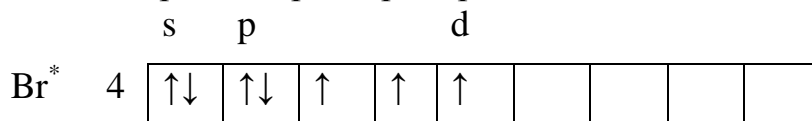
Решение. Порядковый номер брома – 35, следовательно, атом брома имеет 35 электронов. Электронная формула брома имеет вид $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$. Бром относится к элементам p-семейства. У атома брома полностью заняты электронами первый, второй, третий энергетические уровни и формируется четвертый.

Графическая схема заполнения электронами орбиталей четвертого уровня атома брома имеет вид

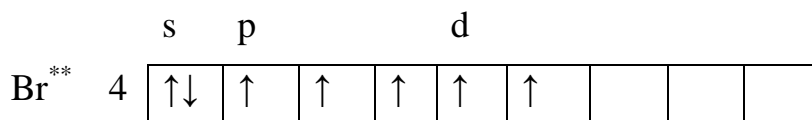


В таком состоянии бром имеет один непарный электрон, следовательно, его валентность равна 1.

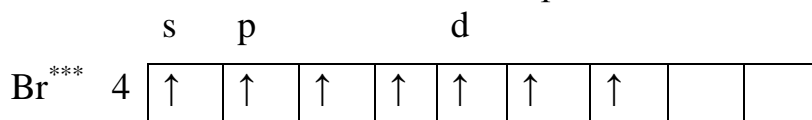
При затрате энергии спаренные электроны могут распариваться и переходить на свободные d-орбитали. В первом возбужденном состоянии образуется три непарных электрона и бром приобретает валентность 3:



При получении еще некоторой порции энергии следующая пара электронов распарится, при этом образуется пять непарных электронов и бром приобретет валентность 5:

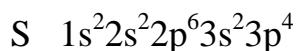


У брома есть возможность распарить еще одну пару электронов, находящихся в состоянии 4s, при этом на последнем уровне получится 7 непарных электронов и соответственно валентность брома достигнет 7:

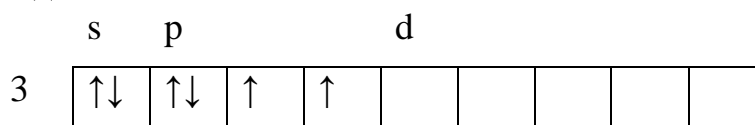


Задача 2. Составьте электронную формулу атома серы (S) в состояниях S⁻² и S⁺⁴ и графические схемы заполнения электронами орбиталей.

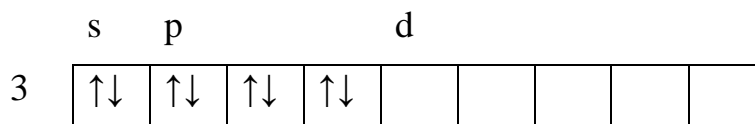
Решение . Составим электронную формулу атома серы, зная что ее порядковый номер в периодической системе элементов – 16, следовательно, атом серы имеет 16 электронов.



Графическая схема электронных оболочек последнего энергетического уровня будет иметь вид

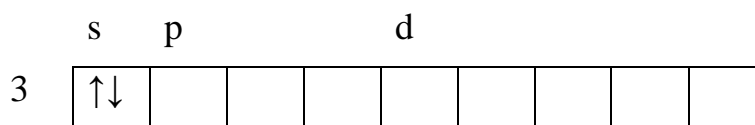


В состоянии S^{-2} сера приняла 2 электрона и графически это можно изобразить так:



Электронная формула образовавшегося иона - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

В состоянии S^{+4} сера отдала 4 электрона и графическая схема приобретает вид



Электронная формула - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.

Задача 3. Какой из элементов обладает наиболее выраженными неметаллическими свойствами: S, Cl, Se, Br? Укажите элемент с наибольшим сродством к электрону и с наибольшей электроотрицательностью.

Решение. Все указанные химические элементы являются неметаллами, т.е. они легко присоединяют к себе электроны и образуют отрицательно заряженные ионы $\text{Э} + e^- \rightarrow \text{Э}^-$, достраивая свою внешнюю электронную оболочку до 8, до оболочки ближайшего инертного газа.

Количественной характеристикой способности атомов присоединять электроны служит энергия сродства к электрону. $E_{\text{ср}}$ возрастает в периодах слева направо, т.е. от металлов к неметаллам, и в группах - снизу вверх.

Среди рассматриваемых элементов выше и правее в периодической системе находится Cl, следовательно, он и будет обладать наибольшим сродством к электрону, т.е. неметаллическостью.

Электроотрицательность (ЭО) – условная величина, характеризующая способность атомов в соединении или кристалле притягивать к себе электроны, она также связана с энергией ионизации ($E_{\text{и}}$) и сродства к электрону ($E_{\text{ср}}$). По относительной шкале Л. Полинга наибольшую ЭО имеет фтор (F), а наименьшую – франций (Fr). ЭО в периодах и группах меняется так же, как $E_{\text{и}}$ и $E_{\text{ср}}$, следовательно, хлор обладает наибольшей электроотрицательностью из рассматриваемых элементов, т.е. неметаллическостью.

Задача 4. Строение внешних электронных уровней в атомах двух элементов выражается формулами: а) $\dots 3s^2 3p^2$ и б) $\dots 4s^2 3d^2$.

Определите положение этих элементов в периодической системе и укажите их сходство и различие.

Решение. Определим положение элементов в периодической системе:

а) по электронной конфигурации внешнего электронного уровня $3s^23p^2$ находим, что этот элемент находится в третьем периоде ($n_{\max} = 3$), четвертой группе (по числу валентных электронов – s^2p^2) и главной подгруппе (p-семейство). Это кремний (Si) – неметалл;

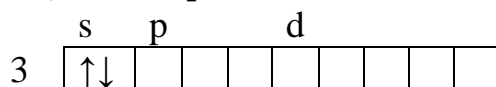
б) по электронной конфигурации $4s^23d^2$ делаем вывод, что элемент находится в четвертом периоде ($n_{\max} = 4$), четвертой группе (по числу валентных электронов – s^2d^2) и побочной подгруппе (d-семейство). Это титан (Ti) – металл.

Эти элементы находятся в одной группе, т. к. имеют одинаковое количество валентных электронов, но они в разных периодах и, главное, подгруппах. Эти элементы образуют химические соединения одной формы (4 связи), но разные по своим свойствам: Ti - металл, его соединения носят основной характер, а Si – неметалл, его соединения носят кислотный характер: TiO_2 – основной оксид, SiO_2 – кислотный оксид.

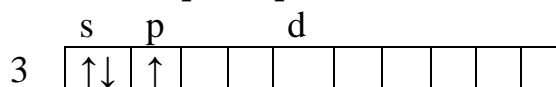
Задача 5. Напишите электронные формулы и графическое изображение электронных оболочек Al и Mg. Объясните, почему потенциал ионизации (I_1) у алюминия меньше, чем у магния.

Решение.

Mg $1s^22s^22p^63s^2$



Al $1s^22s^22p^63s^23p^1$



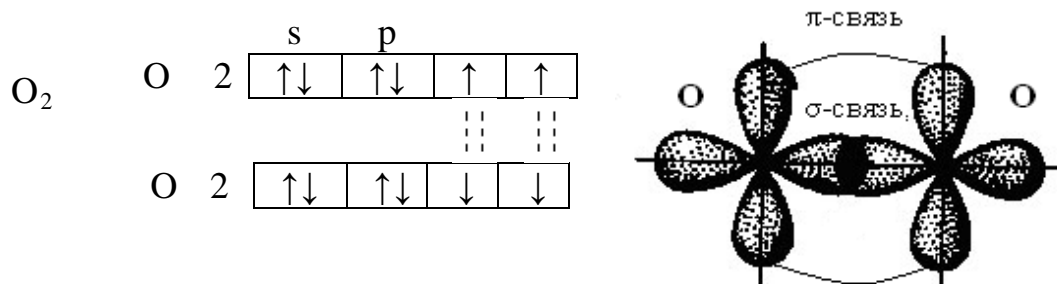
Энергетически оторвать непарный электрон с последнего электронного уровня у алюминия гораздо легче, нежели распарить устойчивую электронную пару с s-орбитали у магния, хотя в общем магний более металличен, чем алюминий. Это объясняется тем, что второй и третий потенциал ионизации у алюминия (Al трехвалентен), больше, чем у магния (Mg двухвалентен).

Задача 6. В каких соединениях – H_2O , O_2 , CaO – связь имеет наибольшую степень ионности? В молекуле какого соединения связь ковалентная неполярная? Представьте механизм образования этой связи и укажите валентность кислорода в нормальном и возбужденном состояниях.

Решение. Чем больше разница в электроотрицательностях взаимодействующих атомов, тем связь между ними будет более полярной, т.е. обладать большей долей ионности. Учитывая положение элементов в периодической системе, следует отметить, что ЭО увеличивается в ряду Ca, H, O. Отсюда следует, что наибольшая разность ЭО должна быть в соединении CaO.

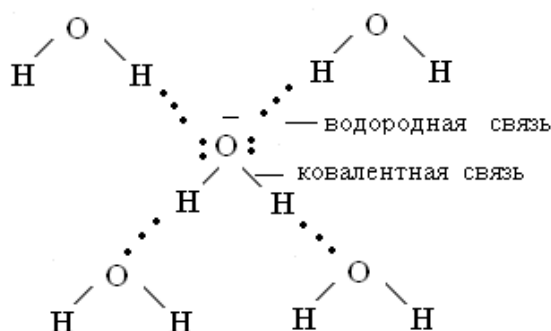
Связь ковалентная неполярная существует между одинаковыми атомами, например, в молекуле O_2 . Покажем механизм образования этой связи исходя из метода валентных связей.

Графически представляем электронную формулу каждого атома кислорода и образование связей в молекуле O_2 .



Каждый атом кислорода имеет 2 неспаренных р-электрона на последнем электронном уровне, причем свободных орбиталей у него нет и даже при поглощении энергии распаривание электронов не произойдет. Таким образом, в результате перекрывания электронных облаков непарных р-электронов с антипараллельными спинами между двумя атомами кислорода возникает двойная связь: при перекрывании электронных облаков на линии связи (p_x-p_x) формируется σ -связь, при перекрывании электронных облаков по обе стороны от линии связи (p_y-p_y) – π -связь. π -связь менее прочная, чем σ -связь, т. к. у первой значительно меньше область перекрывания, чем у второй.

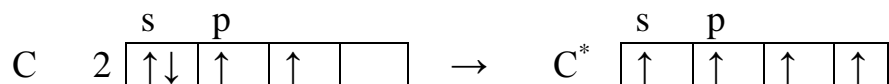
Обе связи в молекуле кислорода образованы по обменному механизму, т.е. каждый атом предоставлял для образования связи один непарный электрон. В этом случае кислород двухвалентен. Но у каждого атома кислорода остались две пары спаренных электронов, которые сохраняют свое состояние даже при возбуждении, и они тоже являются валентными, т.е. способными принимать участие в образовании связи по донорно-акцепторному механизму. Кислород представляет пару электронов атому, имеющему свободную электронную орбиталь на последнем уровне. Таким образом, кислород может образовать 4 связи (2 по обменному и 2 по донорно-акцепторному механизму), причем, несмотря на высокую ЭО, кислород будет донором электронов. Этот случай можно рассмотреть на примере воды, молекулы которой находятся в ассоциированном состоянии за счет межмолекулярного образования водородных связей, природа которых очень близка к донорно-акцепторному взаимодействию.



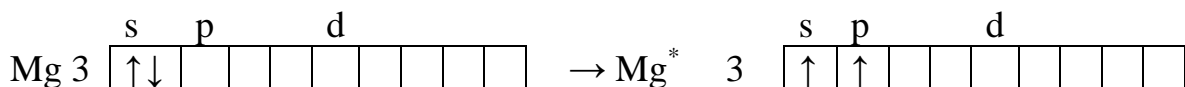
Задача 7. Укажите молекулу, которая может участвовать в образовании донорно-акцепторной связи: CH_4 , MgH_2 , NH_3 , BH_3 .

Решение. Донорно-акцепторные связи образуются соединениями, которые в возбужденном состоянии имеют в своем составе атомы с неподеленными электронными парами (доноры) или незанятыми орбиталями (акцепторы).

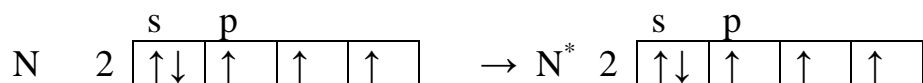
Молекула CH_4 содержит углерод, у которого нет ни свободных орбиталей, ни неподеленных электронных пар, четыре неспаренных электрона он использует для образования четырех ковалентных связей по обменному механизму.



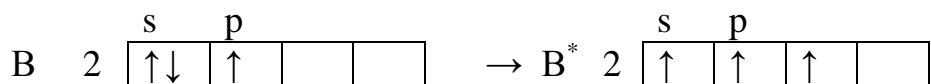
Молекула MgH_2 содержит магний, который в возбужденном состоянии на последнем уровне имеет 2 неспаренных электрона и 7 незанятых орбиталей. За счет неспаренных электронов он образует две ковалентные связи по обменному механизму, а за счет свободных орбиталей может образовывать донорно-акцепторные связи, выступая в роли акцептора, т.е. принимая электронные пары других атомов.



Молекула NH_3 содержит азот, который и в нормальном, и в возбужденном состоянии имеет одинаковое электронное строение, которое позволяет ему образовывать три ковалентные связи по обменному механизму, а оставшуюся электронную пару, которой некуда распариваться, использовать для образования донорно-акцепторной связи (донор):



Молекула BH_3 содержит атом бора, который может за счет своего электронного строения в возбужденном состоянии образовывать три ковалентные связи по обменному механизму, а незанятую орбиталь предоставить для образования донорно-акцепторной связи (акцептор):



Так как валентность элемента определяется общим числом связей, то свободные орбитали или нераспаренные электроны последнего электронного уровня в возбужденном состоянии способствуют увеличению валентности.

Задача 8. Укажите ряд веществ, в котором представлены только полярные молекулы:

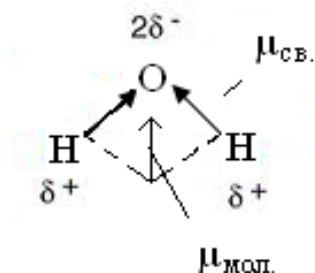
$\text{CO}_2, \text{SO}_3, \text{NH}_3; \text{CCl}_4, \text{NO}, \text{NO}_2; \text{BF}_3, \text{CO}_2, \text{SO}_2; \text{NH}_3, \text{SO}_2, \text{H}_2\text{O}.$

Решение. Полярность молекул определяется полярностью образующих их связей и пространственным строением молекул. Электрический момент диполя

молекулы равен векторной сумме электрических моментов диполей связей, имеющих в молекуле.

Электрический момент диполя двухатомной молекулы $\mu_{\text{мол.}}$ равен электрическому моменту диполя связи $\mu_{\text{св.}}$. Если связь неполярна, то и молекула неполярна.

В многоатомных молекулах зависимость электрического момента диполя молекулы от электрических моментов диполей связей более сложная. Например, молекула CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ неполярна, так как диполи полярных связей компенсируют друг друга $\text{O} \leftarrow \text{C} \rightarrow \text{O}$, а молекула H_2O полярна, т.к. она имеет угловую конфигурацию



Суммарные электрические моменты диполей молекул с гибридизацией АО центрального атома таких, как CaCl_2 (sp -гибридизация), BF_3 (sp^2 -гибридизация), CH_4 (sp^3 -гибридизация) равны нулю и эти молекулы неполярны. Но если атомы, связанные с центральным атомом неодинаковы, то молекула становится полярной (BF_2Cl , CF_2Cl_2 и др.). Многоатомные молекулы неполярны при симметричном распределении заряда или полярны при ассиметричном распределении заряда.

В предложенном задании только полярные молекулы образуют ряд NH_3 , SO_2 , H_2O , т.к. в других рядах CO_2 (линейная структура) – молекула неполярна, CCl_4 (тетраэдрическая структура) – неполярна, BF_3 (плоский треугольник) – неполярна.

Вопросы для самоконтроля

1. Основные положения квантовой механики: двойственная природа микрочастиц, принцип неопределенности, волновая функция ψ , атомная орбиталь.
2. Квантовые числа: главное, орбитальное, магнитное, спиновое; их физический смысл и связь между ними.
3. Электронные конфигурации элементов: принцип минимальной энергии, правило Клечковского, принцип Паули, правило Гунда; электронные формулы, энергетические ячейки.
4. Периодический закон Д.И. Менделеева, структура периодической системы и ее связь со строением атомов.

5. Изменение свойств элементов в периодах и подгруппах, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность.

6. Основные типы химической связи: ковалентная (полярная и неполярная), ионная, металлическая; межмолекулярные взаимодействия.

7. Квантово-механические представления о ковалентной связи: метод валентных связей (обменный и донорно-акцепторный механизмы), валентность по обменному механизму метода валентных связей.

8. Характеристики связи: энергия, длина, направленность, насыщенность, полярность, поляризуемость.

Задания для решения

1. Квантовое число m_l характеризует...

- 1) форму электронной орбитали
- 2) собственный магнитный момент
- 3) ориентацию электронной орбитали
- 4) энергию электронной орбитали

2. В состоянии $4p$ максимально может находиться _____ электронов

- 1) 6
- 2) 10
- 3) 2
- 4) 14

Ответ поясните на основании возможных для данной орбитали значений всех четырёх квантовых чисел и принципа Паули.

3. На основании правила Клечковского укажите правильную последовательность заполнения АО

- 1) $1s2s2p3s3p3d4s$
- 2) $1s2s2p3s3p4s3d$
- 3) $1s2s2p3s3p4s3d4p4f$

4. Частицы, обладающие одинаковым строением внешнего энергетического уровня, расположены в ряду ...

- 1) Ar, Cl^-, Ca^{2+}
- 2) O^{2-}, Mg^{2+}, Ar
- 3) Ne, Al^{3+}, S^{2-}
- 4) Ne, Cl^-, Ca^{2+}

Запишите электронные формулы всех указанных частиц и определите тот ряд частиц, которые обладают одинаковым строением.

5. Формула водородного соединения элемента с электронной конфигурацией атома в основном состоянии $1s^22s^22p^63s^23p^4$ имеет вид ...

- 1) $ЭН$
- 2) $ЭН_4$
- 3) $ЭН_3$
- 4) $ЭН_2$

Ответ поясните, определив положение элемента в периодической системе. Напишите его электронную формулу и распределите валентные электроны в квантовых ячейках. С каким числом атомов водорода может взаимодействовать атом данного элемента?

6. Относительная величина электроотрицательности элементов уменьшается в ряду ...

- 1) Br, Cl, F
- 2) Al, Si, P
- 3) S, Se, Te
- 4) As, Ge, Ga

Ответ поясните в соответствии с направлением уменьшения относительной величины электроотрицательности элементов в периодах и главных подгруппах периодической системы.

7. Только полярные молекулы представлены в ряду ...

- 1) CO_2 , SO_3 , NH_3 2) NH_3 , SO_2 , H_2O
3) CCl_4 , NO , NO_2 4) BF_3 , CO_2 , SO_2

Ответ поясните, ответив на вопросы:

- 1) в каком случае образуется ковалентная полярная связь;
2) в каком случае при этом молекула будет полярной, а в каком – неполярной.

8. Наибольшей степенью ионности характеризуется химическая связь в соединении...

- 1) PCl_3 о 2) SiCl_4 о 3) NaCl о 4) SiO_2

Для объяснения используйте: а) представления о механизме образования ковалентной полярной связи и б) разность значений относительной электроотрицательности элементов, образующих химическую связь.

9. Частицей, которая может являться акцептором электронной пары, является ...

- 1) F^- о 2) H^+ о 3) S^{2-} о 4) NH_3

Какую функцию выполняет акцептор при образовании химической связи по донорно-акцепторному механизму? Какая из указанных частиц может выполнять эту функцию и почему?

10. Укажите соединение, в котором реализуется связь по донорно-акцепторному механизму: аммиак, хлорид аммония, хлороводород, азот. Ответ демонстрируйте графическими формулами молекул перечисленных веществ.

Примерный вариант контрольного собеседования

1. Согласно электронной формулы для элемента с порядковым номером 17 определите местонахождение его в таблице Д.И. Менделеева (период, тип семейства, подгруппу, группу).

2. Определите валентность атома хлора в нормальном и возбужденном состоянии с помощью графического изображения электронных оболочек.

3. Как меняются окислительные и восстановительные свойства элемента хлора в группах и периодах. Дайте определение энергии сродства.

4. В каких типах химической связи могут участвовать атомы хлора. Ответ поясните на примерах.

5. Определите кратность связи в молекуле хлора.

Литература: [1 - гл. 1, §1.1-1.5, 2.1-2.3, 3.1-3.2]; [2 – гл. 2, § 17-19; гл. 3, § 31-34; гл. 4, § 38 – 47]; [3 - гл. 2, §5-11].

Тема 3. ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Теоретические сведения

Неорганические вещества по составу делят на простые и сложные. Простые вещества состоят из атомов одного химического элемента и подразделяются на металлы, неметаллы, благородные газы. Сложные вещества состоят из атомов разных элементов, химически связанных друг с другом.

Сложные кислородсодержащие неорганические вещества по составу и свойствам образуют три класса соединений: оксиды, гидроксиды, соли.

Оксиды – это соединения, состоящие из двух элементов, один из которых кислород, имеющий в оксидах валентность II и степень окисления -2 . Общая формула оксидов: $\text{Э}_y\text{O}_x$, где y – число атомов элемента Э, а x – число атомов кислорода. Оксиды, в свою очередь, классифицируют на солеобразующие и не-солеобразующие (SiO , CO , N_2O , NO). Солеобразующие оксиды делятся на основные, кислотные и амфотерные.

Основные оксиды образуют металлы в низкой степени окисления ($+1$, $+2$), кроме ZnO , SnO и BeO , которые являются амфотерными оксидами. Основные оксиды взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами. Им соответствуют основания.

Кислотные оксиды образуют неметаллы, а также металлы в высшей степени окисления ($+5$, $+6$, $+7$). Присоединяя прямо или косвенно воду, они образуют кислоту. С водой взаимодействуют водорастворимые оксиды. Кислотные оксиды могут взаимодействовать с основными оксидами и основаниями, то есть в реакцию вступают вещества противоположной природы.

Амфотерные оксиды образуют металлы в промежуточной степени окисления ($+3$, $+4$) – это Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и др., в степени окисления $+2$ – это ZnO , SnO и BeO . Амфотерные оксиды проявляют свойства как основные, так и кислотные. Соответствующие им гидроксиды можно записать в форме и кислот, и оснований.

Гидроксиды – продукты прямого или косвенного взаимодействия оксидов с водой. В зависимости от свойств оксидов гидроксиды могут быть основными – основания, кислотными – кислоты, амфотерными. *Основания* – это сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов металла и одной или нескольких групп OH^- ; общая формула – $\text{Me}(\text{OH})_x$. *Кислоты* – сложные вещества, содержащие атомы водорода, которые могут замещаться атомами металла, и кислотный остаток; общая формула кислородосодержащих кислот – $\text{H}_y\text{ЭO}_x$ (табл. 3.1). Валентность кислотного остатка определяется числом замещенных атомов водорода в молекуле кислоты на основной остаток.

Названия некоторых кислот и их кислотных остатков

Формула кислоты	Название кислоты	Кислотные остатки		Номенклатура средних остатков
		кислые	средние	
HCl	Соляная	–	Cl [–]	Хлорид
HNO ₃	Азотная	–	NO ₃ [–]	Нитрат
HNO ₂	Азотистая	–	NO ₂ [–]	Нитрит
H ₂ SO ₄	Серная	HSO ₄ [–]	SO ₄ ^{2–}	Сульфат
H ₂ SO ₃	Сернистая	HSO ₃ [–]	SO ₃ ^{2–}	Сульфит
H ₂ S	Сероводородная	HS [–]	S ^{2–}	Сульфид
H ₂ CO ₃	Угльная	HCO ₃ [–]	CO ₃ ^{2–}	Карбонат
H ₂ SiO ₃	Кремниевая	HSiO ₃ [–]	SiO ₃ ^{2–}	Силикат
H ₃ PO ₄	Ортофосфорная	H ₂ PO ₄ [–] , HPO ₄ ^{2–}	PO ₄ ^{3–}	Фосфат

Если в состав молекулы кислоты входит один атом водорода, она называется одноосновной (HCl, HNO₃, HBr), если два и более – многоосновной (H₂SO₄, H₃PO₄ и др.).

Амфотерные гидроксиды могут проявлять свойства кислот или оснований. Например, формулу гидроксида цинка можно записать Zn(OH)₂, подчеркивая основной его характер, или H₂ZnO₂ – кислотный.

Соли – это сложные вещества, которые являются продуктами замещения атомов водорода в кислотах атомами металла или продуктами замещения гидроксильных групп в молекулах оснований кислотными остатками. Соли бывают средние, кислые и основные.

Средняя соль – продукт полного замещения атомов водорода в молекуле кислоты атомами металла (H₂SO₄ → Na₂SO₄) или продукт полного замещения гидроксильных групп в молекулах оснований кислотными остатками (Fe(OH)₂ → Fe(NO₃)₂).

Кислые соли (гидросоли) – это продукты неполного замещения атомов водорода в молекулах многоосновных кислот атомами металла. Например, H₃PO₄ → NaH₂PO₄ → Na₂HPO₄.

Основные соли (гидроксосоли) – это продукты неполного замещения гидроксогрупп в многокислотных основаниях кислотными остатками. Например, Mg(OH)₂ → MgOHCl, Fe(OH)₃ → Fe(OH)₂NO₃ → FeOH(NO₃)₂.

Согласно принципу кислотно-основного взаимодействия химическая реакция возможна в том случае, если одно вещество проявляет кислотные свойства, а другое – основные. В результате реакции всегда образуется соль. Формулы солей записываются в соответствии с валентностью кислотных и основных ос-

татков. При этом необходимо помнить, что их суммарные валентности должны быть равны.

Например: $\overset{\text{II}}{\text{Ca}}\overset{\text{I}}{\text{Cl}}_2$, $\overset{\text{II}}{\text{Na}}_2\overset{\text{VI}}{\text{S}}\overset{\text{II}}{\text{O}}_4$, $\overset{\text{III}}{\text{Al}}_2(\overset{\text{VI}}{\text{S}}\overset{\text{II}}{\text{O}}_4)_3$.

Название средней соли формируется от названия кислотного остатка и металла, стоящего на первом месте в соединении. Например: CaCl_2 – хлорид кальция, Na_2SO_4 – сульфат натрия.

Названия кислот и основных солей формируется аналогично, однако начинают запись с приставки гидро- или гидроксо- соответственно, которые указывают на неполное замещение атомов водорода в молекулах много-основных кислот атомами металла или неполное замещение гидроксогрупп в многокислотных основаниях кислотными остатками. *Например:* Na_2HPO_4 – гидрофосфат натрия, NaH_2PO_4 – дигидрофосфат натрия, CuOHNO_3 – гидроксонитрат меди (II).

Характер взаимодействия и генетическая связь между основными классами кислородсодержащих неорганических соединений представлены на рис. 3.1.

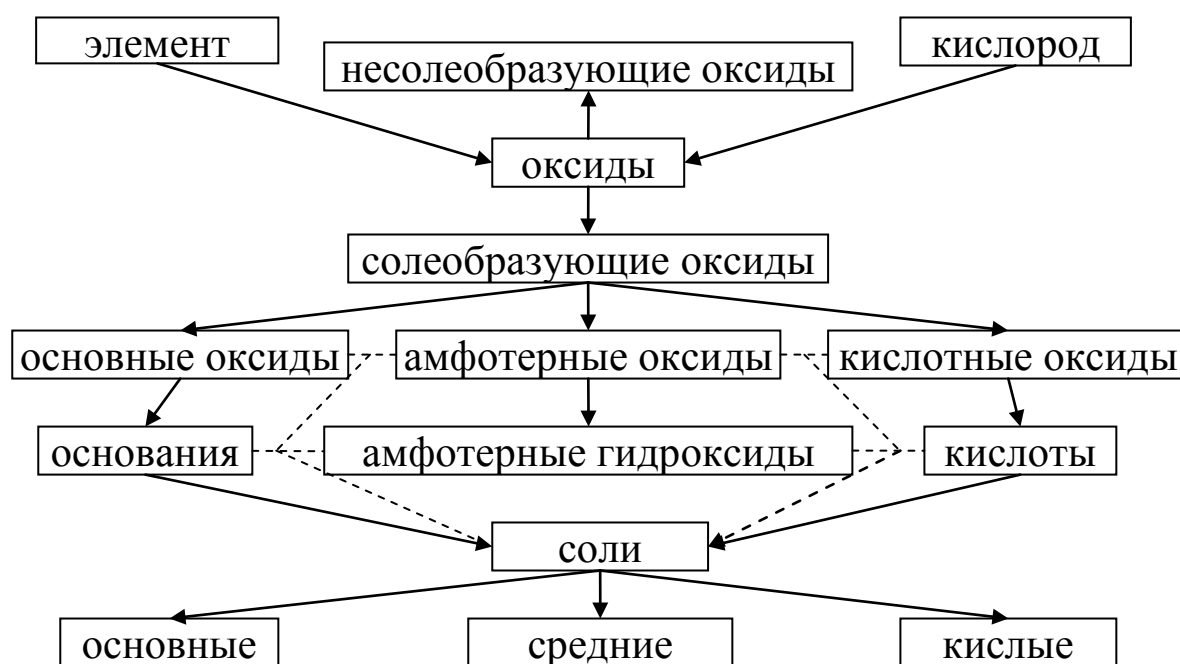
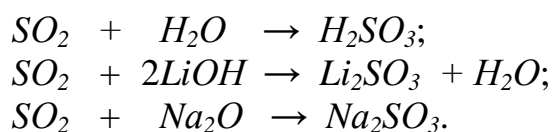


Рис.3.1. Генетическая связь между основными классами кислородсодержащих неорганических соединений

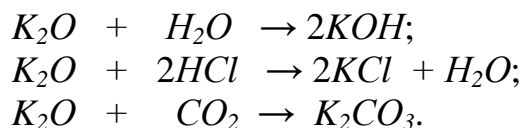
Решение типовых задач

Задача 1. Какие из перечисленных ниже веществ являются оксидами: H_2CO_3 , BeO , K_2O , SO_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$? Укажите их свойства (основные, кислотные, амфотерные). Напишите уравнения реакций, доказывающих характер оксидов.

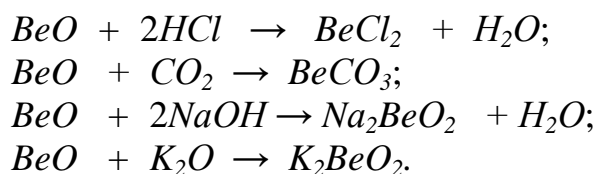
Решение. В нашем примере кислотным оксидом является оксид SO_2 . При взаимодействии с водой он образует сернистую кислоту H_2SO_3 , с основаниями и основными оксидами – ее соли:



Оксид K_2O проявляет основные свойства, растворяется в воде с образованием основания. Взаимодействует с кислотами и кислотными оксидами с образованием солей в соответствии со следующими реакциями:

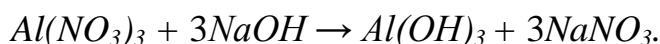


BeO – амфотерный оксид, нерастворимый в воде. Ему соответствует гидроксид, проявляющий кислотные свойства (H_2BeO_2 – кислота) и основные свойства ($Be(OH)_2$ – основание). Амфотерные оксиды взаимодействуют с кислотами и щелочами, а также с кислотными и основными оксидами с образованием солей:



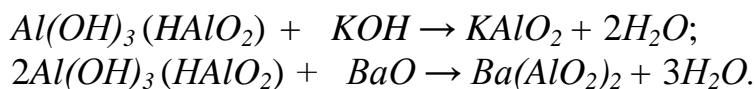
Задача 2. Приведите уравнение реакции получения гидроксида алюминия. Определите его свойства (природу). Напишите уравнения реакций, доказывающие их.

Решение. Гидроксид алюминия нельзя получить непосредственным взаимодействием оксида алюминия с водой, т.к. оксид не растворим в воде, поэтому его можно получить следующим путем:

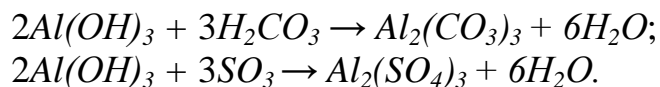


Гидроксид алюминия обладает амфотерными свойствами, т.е. двойственной природой, следовательно, может взаимодействовать как с кислотными, так и с основными оксидами, гидроксидами.

Реакции, подтверждающие кислотные свойства гидроксида:

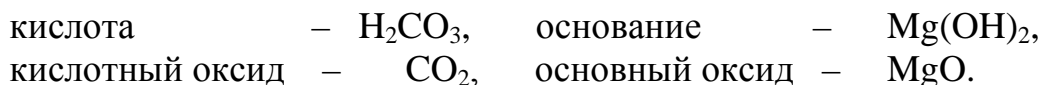


Реакции, подтверждающие основные свойства гидроксида:

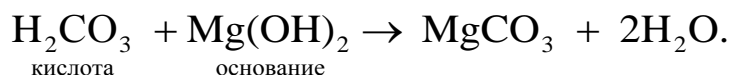
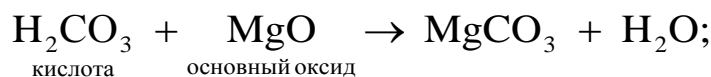


Задача 3. Составьте возможные уравнения реакций получения средней соли карбоната магния $MgCO_3$, а также соответствующих ей кислой и основной соли.

Для получения указанных солей могут быть использованы следующие соединения:



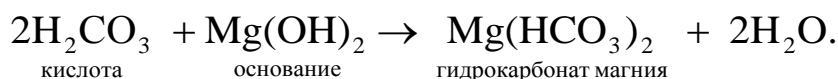
Составим возможные уравнения реакций получения соли $MgCO_3$, помня, что могут взаимодействовать только вещества различного характера:



Так как $Mg(OH)_2$ является двухкислотным основанием, то при его взаимодействии с H_2CO_3 может быть получена *основная соль*. Для этого основание должно быть взято в избытке:

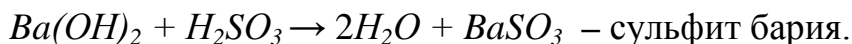


Так как H_2CO_3 является двухосновной кислотой, при ее взаимодействии с $Mg(OH)_2$ может быть получена *кислая соль*. Для этого в избытке должна быть взята кислота:



Задача 4. Составьте уравнения реакций получения всех возможных солей при взаимодействии гидроксида бария и сернистой кислоты. Назовите полученные соли.

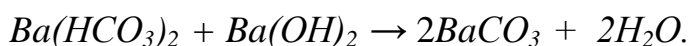
Решение.



При недостаточном для образования средней соли количестве основания получается кислая соль:



Для превращения кислой соли в среднюю необходимо добавить основание:



При недостаточном для образования средней соли количестве кислоты получается основная соль:



Необходимо помнить, что правильность составления химической формулы проверяется по равенству валентности (степени окисления) основного и кислотного остатков. Валентность основного остатка определяется *числом замещенных гидроксогрупп* в молекуле основания на кислотный остаток; валентность (степень окисления) кислотного остатка – *числом замещенных атомов водорода* в молекуле кислоты на основной остаток.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ

Опыт 1. Свойства основных оксидов

Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов взаимодействуют с водой с образованием щелочей (растворимых в воде оснований). Остальные оксиды металлов (I, II) в воде не растворяются.

Основные оксиды взаимодействуют с кислотами, с кислотными и амфотерными оксидами, а также с амфотерными гидроксидами. В результате таких реакций образуются соли.

Установим окраску универсального индикатора в различных средах. В три пробирки налейте по 3–4 мл воды (нейтральная среда) и добавьте по капле универсального индикатора, а затем в одну пробирку добавьте каплю кислоты, а в другую – каплю щелочи. В рабочей тетради начертите табл. 3.2 и запишите в неё наблюдаемую окраску.

Таблица 3.2

Окраска универсального индикатора в различных средах

<i>Реакция среды</i>	<i>Нейтральная</i>	<i>Кислая</i>	<i>Щелочная</i>
<i>Окраска универсального индикатора</i>			

В две пробирки налейте 1–2 мл воды и добавьте 2–3 капли универсального индикатора. В одну пробирку на кончике шпателя внесите оксид кальция CaO, а в другую – оксид меди (II) CuO. Пробирки встряхните и отметьте изменение окраски индикатора только в одной из пробирок. (Появление синей окраски свидетельствует об образовании в растворе щёлочи). Напишите уравнение реакции взаимодействия оксида кальция с водой и назовите полученное соединение.

Оксид меди с водой не взаимодействует, поэтому испытаем его отношение к кислоте и щёлочи. В две пробирки внесите на кончике шпателя небольшое количество оксида меди CuO. Прилейте в первую пробирку 1–2 мл серной кислоты H₂SO₄, во вторую столько же щёлочи NaOH и нагрейте содержимое пробирок. Наблюдайте появление голубой окраски в первой пробирке вследствие образования соли меди. Почему CuO не взаимодействует со щёлочью?

Напишите уравнение реакции взаимодействия оксида меди с серной кислотой, назовите полученную соль.

Объясните на основании выполненных опытов, почему оксиды CaO и CuO являются основными.

Опыт 2. Свойства кислотных оксидов

Газообразные кислотные оксиды взаимодействуют с водой с образованием кислот. Кислотные оксиды взаимодействуют со щелочами, с основными и амфотерными оксидами, а также с амфотерными гидроксидами. При этом образуются соли.

Приготовьте три пробирки. В одну налейте 2–3 мл дистиллированной воды и добавьте 2–3 капли индикатора универсального; другую – на одну треть заполните гидроксидом кальция Ca(OH)_2 ; в третью пробирку налейте 3–4 мл раствора H_2SO_4 . В вытяжном шкафу с помощью преподавателя получите CO_2 – оксид углерода (IV) (углекислый газ). Полученный газ поочередно пропустите через все пробирки. Наблюдайте изменение окраски индикатора в пробирке с водой с зелёной на жёлтую, что свидетельствует о появлении в растворе кислоты. В пробирке с Ca(OH)_2 наблюдайте помутнение раствора в результате образования нерастворимой соли кальция, а в третьей – отсутствие изменений.

Напишите уравнения реакций углекислого газа с водой и гидроксидом кальция, назовите полученные соединения и определите, к каким классам они относятся. Почему оксид CO_2 не реагирует с серной кислотой?

Объясните на основании выполненных опытов, почему CO_2 является кислотным оксидом.

Опыт 3. Получение и свойства основных гидроксидов

Щёлочи могут быть получены непосредственным растворением оксидов щелочных и щёлочноземельных металлов в воде. Нерастворимые в воде основания получают в результате взаимодействия растворимых солей соответствующих металлов со щелочами.

Характерные реакции

Основания взаимодействуют с кислотами, с кислотными и амфотерными оксидами, а также с амфотерными гидроксидами. В результате образуются соль и вода.

В пробирку с 0,5 мл сульфата магния MgSO_4 добавьте несколько капель гидроксида натрия NaOH . Наблюдайте образование осадка Mg(OH)_2 . Напишите уравнение реакции его получения.

Разделите осадок на две части: к одной прибавьте 0,5–1 мл серной кислоты, к другой – столько же щёлочи NaOH . В каком случае произошло растворение осадка? Напишите уравнение наблюдаемой реакции. Объясните, почему гидроксид магния обладает основным характером.

Опыт 4. Получение и свойства амфотерных гидроксидов

Амфотерные гидроксиды взаимодействуют как с кислотами, проявляя при этом свойства оснований, так и с основаниями, проявляя свойства кислот.

В пробирку с 0,5 мл сульфата цинка $ZnSO_4$ добавьте несколько капель $NaOH$. Наблюдайте образование белого осадка гидроксида цинка $Zn(OH)_2$. Напишите уравнение реакции его получения. Разделите осадок на две части: к одной прилейте 0,5–1 мл серной кислоты, а к другой – столько же концентрированного раствора KOH . Наблюдайте растворение осадка в обеих пробирках. Напишите уравнения взаимодействия $Zn(OH)_2$ с кислотой и щёлочью. Объясните, почему гидроксид цинка обладает амфотерным характером.

Опыт 5. Составление уравнений реакций получения солей

Соли бывают средние, кислые и основные. Средние соли образуются при полном замещении атомов водорода в кислоте атомами металла или гидроксильных групп в основании кислотными остатками.

Формулы солей записываются в соответствии со степенью окисления атомов металлов и зарядом кислотных остатков. При этом необходимо помнить, что молекулы солей электронейтральны.

Кислые соли – продукты неполного замещения атомов водорода в многоосновной кислоте атомами металла, например: $Mg(HSO_3)_2$.

Основные соли – продукты неполного замещения гидроксильных групп в многокислотных основаниях кислотными остатками, например: $(MgOH)_2SO_3$.

Названия некоторых кислот и их солей приводятся в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Номенклатура некоторых кислот и солей

Оксиды	Формулы кислот	Названия кислот	Соли	
			формулы	названия
N_2O_3	HNO_2	Азотистая	KNO_2	Нитрит натрия
N_2O_5	HNO_3	Азотная	$Cu(NO_3)_2$	Нитрат меди (II)
SO_2	H_2SO_3	Сернистая	$FeSO_3$	Сульфит железа (II)
SO_3	H_2SO_4	Серная	$(NH_4)_2SO_4$	Сульфат аммония
–	H_2S	Сероводородная	PbS	Сульфид свинца (II)
–	HCl	Соляная	$AlCl_3$	Хлорид алюминия
CO_2	H_2CO_3	Угльная	Na_2CO_3	Карбонат натрия
SiO_2	H_2SiO_3	Кремниевая	$CaSiO_3$	Силикат кальция
P_2O_5	H_3PO_4	Ортофосфорная	$Mg_3(PO_4)_2$	Ортофосфат магния
CrO_3	H_2CrO_4	Хромовая	K_2CrO_4	Хромат калия

При составлении уравнений реакций получения соли следует иметь в виду принцип кислотно-основного взаимодействия.

Получите вариант задания у преподавателя (табл. 3.4) Напишите уравнения реакций получения средней соли, предложенной в вашем варианте, и предъявите тетрадь для проверки преподавателю.

Таблица 3.4

Варианты заданий

<i>Номер варианта</i>	<i>Название соли</i>
I	Карбонат кальция
II	Фосфат калия
III	Силикат натрия
IV	Сульфит калия
V	Карбонат натрия
VI	Сульфат кальция

Вывод

Сформулируйте принцип кислотно-основного взаимодействия.

Вопросы для самоконтроля

1. Металлы, неметаллы, их положение в периодической системе.
2. Валентность элементов, элементы с постоянной и переменной валентностью.
3. Составление формул химических соединений, правило валентности.
4. Оксиды солеобразующие и несолеобразующие; основные, кислотные, амфотерные, их получение и свойства.
5. Основания, кислоты, амфотерные гидроксиды, номенклатура, способы получения, свойства.
6. Соли средние, кислые, основные, способы получения, свойства.
7. Взаимосвязь различных классов неорганических соединений.

Задания для решения

1. Напишите уравнения реакций образования Li_3PO_4 в результате взаимодействия:

- а) основного и кислотного оксидов;
- б) основания и кислотного оксида;
- в) основного оксида и кислоты;
- г) основания и кислоты.

Дайте название исходным веществам и продуктам реакции.

2. С какими из перечисленных ниже веществ будет реагировать соляная кислота: MgO , $Be(OH)_2$, H_2SO_3 , K_2CO_3 ? Составьте уравнения реакций. Дайте название исходным веществам и продуктам реакции.

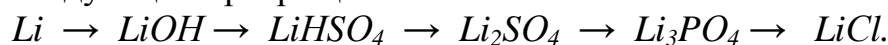
3. Какие из указанных веществ будут реагировать с гидроксидом калия: H_2CO_3 , CaO , SiO_2 , $CuSO_4$, $Fe(OH)_3$? Напишите уравнения реакций.

4. Напишите уравнения реакций, свидетельствующих об основных свойствах NiO , кислотных свойствах SO_3 , амфотерных свойствах ZnO .

5. Составьте уравнения реакций получения средней и кислой соли из гидроксида бария и кремниевой кислоты, превращения кислой соли в среднюю. Назовите соли.

6. Каким из следующих оксидов соответствуют кислоты: MgO , Mn_2O_7 , CO , P_2O_5 , N_2O , SO_2 , Na_2O ? Напишите формулы и название этих кислот.

7. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Дайте названия солям.

8. Подтвердите амфотерный характер гидроксида железа (III) реакциями химического взаимодействия с растворами соляной кислоты и гидроксида калия.

9. Какие из соединений:

- | | |
|-------------------------|------------------------|
| 1) H_2CO_3 и P_2O_5 | 2) H_2S и Na_2O |
| 3) MgO и CrO_3 | 4) $Cu(OH)_2$ и K_2O |

могут взаимодействовать между собой? Напишите уравнения реакций. Назовите продукты реакций. Объясните, почему не могут взаимодействовать другие из указанных соединений.

Примерный вариант контрольного собеседования

1. Составьте формулы оксидов для элементов бария, фосфора и алюминия. Определите их свойства (основные, кислотные или амфотерные).

2. Для оксидов из первого задания составьте соответствующие гидроксиды и запишите реакции их получения.

3. Составьте и запишите все возможные реакции между оксидами и гидроксидами из первого и второго заданий. Назовите полученные продукты химического взаимодействия.

Литература: [2- гл.1, § 15]; [3 - гл. 6, § 22-25].

Тема 4. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Теоретические сведения

Растворы – это термодинамически устойчивые однофазные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов.

Растворы могут быть жидкими, твердыми и газообразными. В строительном производстве приходится иметь дело с жидкими растворами и дисперсными системами с дисперсионной средой в виде раствора, например, в «строительных растворах». Многие вяжущие материалы и металлические сплавы являются твердыми растворами.

Условно компоненты раствора делят на *растворитель* (обозначают буквой *A*) и *растворенное вещество* (обозначают буквой *B*). Растворителем считают тот компонент, который существует в том же агрегатном состоянии, что и раствор, или которого в растворе больше. При растворении в жидкости газов или твердых веществ растворителем всегда является жидкость.

Растворы состоят из растворителя и одного или нескольких растворённых веществ, особенно важное значение имеют водные растворы.

В 1887 году шведский учёный С. Аррениус выдвинул гипотезу о том, что соли, кислоты и основания в воде диссоциируют на ионы — подвергаются электролитической диссоциации.

Электролиты – вещества, растворы или расплавы которых диссоциируют на ионы и проводят электрический ток. *Электролитической диссоциацией* называют распад молекул электролита в растворе на положительно заряженные катионы и отрицательно заряженные анионы под действием полярных молекул растворителя. В результате диссоциации образуются гидратированные ионы, если растворитель вода, в общем случае – сольватированные ионы.

Процесс диссоциации количественно характеризуется степенью диссоциации. Степень электролитической диссоциации α – это отношение концентрации молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворённых молекул:

$$\alpha = c_{\text{дисс}} / c_{\text{общ}}, \quad (4.1)$$

где $c_{\text{дисс}}$ – концентрация продиссоциировавших молекул, моль/л; $c_{\text{общ}}$ – исходная концентрация раствора, моль/л.

Согласно *теории электролитической диссоциации*, применимой к водным растворам, *кислотой* является электролит, который диссоциирует с образованием иона H^+ (HNO_3 , HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , $HClO_4$, $HMnO_4$, ...). Электролит, диссоциирующий с образованием ионов OH^- , называют *основанием* ($LiOH$, KOH , NH_4OH , $Cu(OH)_2$, ...).

Существуют электролиты, которые могут диссоциировать как кислоты, и как основания: $H^+ + RO^- \rightleftharpoons ROH \rightleftharpoons R^+ + OH^-$

Такие электролиты называются *амфотерными электролитами*. ($Zn(OH)_2$, $Be(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, ...).

Электролиты делятся на *сильные* и *слабые*. Сильные электролиты в водных растворах диссоциируют практически нацело (степень диссоциации $\alpha = 1$)

и существуют в растворах в виде гидратированных ионов. Слабые электролиты в водных растворах диссоциируют частично, имеют степень диссоциации значительно меньше единицы и в растворах находятся, в основном, в виде молекул. Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато. Некоторые сильные и слабые электролиты представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Сильные и слабые электролиты

Электролиты	Сильные	Слабые
Кислоты	HNO ₃ , HCl, H ₂ SO ₄ , HBr, HClO ₄ и другие	HNO ₂ , H ₂ S, H ₂ SO ₃ , H ₂ CO ₃ , H ₂ SiO ₃ , H ₃ PO ₄ , HF и другие
Основания	KOH, NaOH, Ba(OH) ₂ и другие	NH ₄ OH, а также нерастворимые основания
Соли	практически все соли	–

Примечание: к слабым электролитам относится также вода.

Процесс диссоциации сильных электролитов происходит в одну ступень. Диссоциация слабых электролитов – процесс обратимый (многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют по ступеням), приводящий к состоянию равновесия, характеризуется *константой равновесия (константой диссоциации K_d)*.

Константа диссоциации – это отношение произведения концентраций образовавшихся ионов к концентрации нераспавшихся молекул, зависит от природы вещества и температуры. Чем меньше величина константы диссоциации, тем более слабым является электролит (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Константы диссоциации кислот и оснований в водных растворах

Вещество	Константа диссоциации		
	K ^I	K ^{II}	K ^{III}
HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	–	–
HNO ₂	$4,0 \cdot 10^{-4}$	–	–
H ₂ SO ₃	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	–
H ₂ SiO ₃	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	–
H ₃ PO ₄	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$
NH ₄ OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	–	–
Fe(OH) ₂	–	$1,3 \cdot 10^{-4}$	–
Al(OH) ₃	–	–	$1,38 \cdot 10^{-9}$

Для процесса электролитической диссоциации слабого электролита по уравнению $A_x B_y \rightleftharpoons xA^{y+} + yB^{x-}$ выражение для константы диссоциации имеет

вид:
$$K_D = \frac{[A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y}{[A_x B_y]} \quad (4.2)$$

Реакции в растворах электролитов, при которых не происходит изменения зарядов ионов, входящих в соединения, называются ионообменными или реакциями двойного обмена.

Условиями протекания ионно-молекулярных реакций в растворах электролитов является образование между ионами одного электролита с ионами другого: малорастворимых соединений (осадки - табл. 4.3); малодиссоциирующих веществ (слабые электролиты); газов.

Сильные электролиты записываются в виде ионов, а осадки, слабые электролиты и газы – в виде молекул. При составлении ионно-молекулярных уравнений сумма зарядов ионов в левой и правой части уравнения должна быть равна.

Таблица 4.3

Растворимость солей кислот и оснований в воде

Катион Анион	H ⁺	K ⁺ , Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Ba ²⁺
OH ⁻		Р	Р	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	—	—	Н	Н	Н	Н	Н	—	—
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	М	М	—	М	Н	М	—	—	Н
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	—	Н	—	—	Н
HCO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	—	—	—	Р	Р	Р	Р
SiO ₃ ²⁻	Н	Р	Р	Н	Н	Н	Н	—	Н	Н	Н	Н
PO ₄ ³⁻	Р	Р	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н

Примечание: Р — растворимое вещество, М — малорастворимое, Н — нерастворимое, «—» — разлагается водой.

Вода является слабым электролитом, молекулы воды в незначительной степени диссоциируют на ионы: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

Реакция среды характеризуется через водородный показатель pH (табл.4.4).

Таблица 4.4

Значения равновесных концентраций ионов H^+ и pH в различных средах

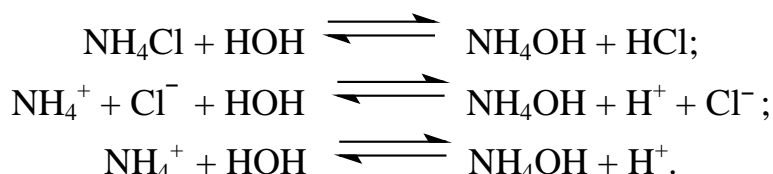
Реакция среды	Соотношение концентраций H^+ и OH^-	Значения концентрации H^+ , моль/л	pH
Нейтральная	$[H^+] = [OH^-]$	$[H^+] = 10^{-7}$	7
Кислая	$[H^+] > [OH^-]$	$[H^+] > 10^{-7}$	< 7
Щелочная	$[H^+] < [OH^-]$	$[H^+] < 10^{-7}$	> 7

Соли при растворении в воде могут подвергаться *гидролизу*, в результате, как правило, происходит изменение pH . *Гидролиз соли* – это процесс взаимодействия ионов соли с ионами воды, в результате которого происходит связывание ионов воды (H^+ и OH^-) ионами соли в малодиссоциирующие соединения. В результате протекания процесса гидролиза соли в растворе появляется некоторое избыточное количество ионов H^+ или OH^- , сообщающее раствору кислотные или щелочные свойства.

Таким образом, процесс гидролиза соли обратен процессу взаимодействия кислот и оснований. Гидролизу не подвергаются соли, образованные сильными кислотами и основаниями, например, KCl .

При растворении соли в воде происходит её электролитическая диссоциация на анионы и катионы, которые могут взаимодействовать с водой. Если катион соли является однозарядным остатком слабого основания, то образуется это слабое основание; если анион соли – однозарядный остаток слабой кислоты, то в результате гидролиза образуется слабая кислота.

Хлорид аммония NH_4Cl , образованный слабым основанием NH_4OH и сильной кислотой HCl , при растворении в воде вступает в обменное взаимодействие:



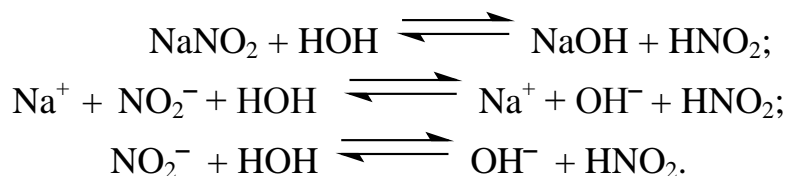
В данном случае устанавливается ионно-молекулярное равновесие, так как слабый электролит (H_2O) является одним из исходных веществ и слабое основание NH_4OH – один из продуктов реакции.

Таким образом, гидролиз солей относится к обратимым реакциям и протекает тем полнее, чем более слабым электролитом будет кислота или основание, образовавшие соль. Причиной гидролиза, то есть веществом, смещающим

равновесие гидролиза в сторону образования продуктов реакции, являются слабые кислоты и основания. Чем слабее электролит (чем меньше величина его константы диссоциации), тем полнее протекает гидролиз.

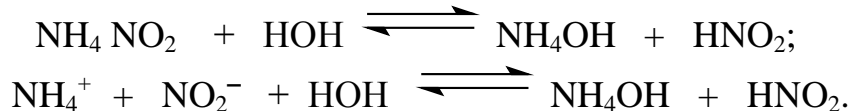
В результате взаимодействия с водой хлорида аммония в растворе накапливаются свободные ионы H^+ и реакция среды становится кислой, т.к. $C_{\text{H}^+} > C_{\text{OH}^-}$. NH_4Cl гидролизуеться по катиону – остатку слабого основания.

Нитрит натрия NaNO_2 образован слабой кислотой HNO_2 и сильным основанием NaOH .



Реакция среды в растворе нитрита натрия щелочная вследствие накопления свободных ионов OH^- , так как $C_{\text{H}^+} < C_{\text{OH}^-}$. Причиной гидролиза является образование слабой кислоты – HNO_2 , таким образом, NaNO_2 гидролизуеться по аниону.

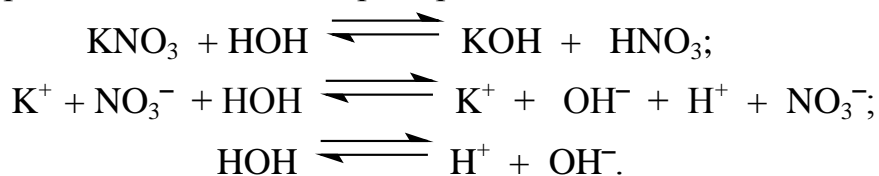
Нитрит аммония образован слабым основанием NH_4OH и слабой кислотой HNO_2 . При взаимодействии с водой образуются данные слабые электролиты:



NH_4NO_2 гидролизуеться как по катиону, так и по аниону.

Реакция растворов солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, зависит от соотношения величин констант диссоциации кислоты и основания, образовавших соль. Если $K_{\text{кислоты}} > K_{\text{основания}}$, то реакция среды будет слабокислой, если $K_{\text{основания}} > K_{\text{кислоты}}$ – то слабощелочной.

Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются, и pH среды не меняется, например:



Соли, образованные многозарядными остатками слабых кислот и оснований, подвергаются ступенчатому гидролизу с образованием на первоначальных стадиях соответственно кислых и основных солей.

Таким образом, гидролизом называется обменное взаимодействие ионов соли с водой, которое сопровождается образованием слабого электролита и изменением pH среды.

Решение типовых задач

Задача 1. Напишите уравнения электролитической диссоциации сильных электролитов: H_2SO_4 , NaOH , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Укажите названия электролитов.

Решение. С точки зрения теории электролитической диссоциации молекулы кислот в воде диссоциируют на ионы водорода H^+ [точнее, на ион гидроксония H_3O^+ ($H^+ \cdot H_2O$)], и анион (отрицательно заряженную частицу).

Серная кислота диссоциирует: $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$.

Основания – это электролиты, которые диссоциируют на ионы гидроксила OH^- и катионы (положительно заряженные частицы).

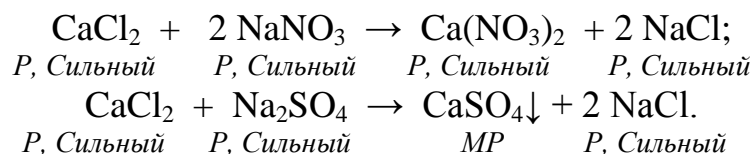
Гидроксид натрия диссоциирует: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$.

Соли при диссоциации разлагаются на катионы и анионы.

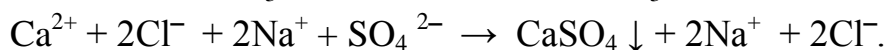
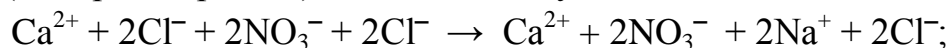
Нитрат кальция диссоциирует: $Ca(NO_3)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2NO_3^-$.

Задача 2. В каком случае произойдет химическое взаимодействие: если к раствору хлорида кальция добавить раствор нитрата натрия или сульфата натрия?

Решение. Запишем молекулярные уравнения предполагаемых реакций, указав в соответствии с табл. 5.3 растворимость всех участников реакции (*P* – растворимое, *HP* – нерастворимое) и силу электролита (сильный, слабый).



В соответствии с правилами написания ионно-молекулярных уравнений сильные, растворимые электролиты запишем в виде ионов, а слабые или нерастворимые (малорастворимые) – в виде молекул.



В первом случае все ионы сокращаются, а во втором – сокращенное ионно-молекулярное уравнение имеет вид: $Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4 \downarrow$, т.е. в данном случае имеет место химическое взаимодействие с образованием малорастворимого вещества. Эта реакция является практически необратимой, т.к. в обратном направлении, т.е. в сторону растворения осадка, она протекает в очень незначительной степени.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ

Опыт 1. Реакции, протекающие с образованием малорастворимых соединений

В одну пробирку налейте 1–2 мл раствора сульфата натрия Na_2SO_4 , в другую – столько же сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$. В каждую пробирку прибавьте по 1–2 мл раствора хлорида бария $BaCl_2$ и наблюдайте образование осадков.

Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. Обратите внимание на одинаковый цвет осадков в обеих пробирках и одинаковые

сокращенные ионно-молекулярные уравнения, которые выражают суть происходящих в растворах электролитов реакций двойного обмена.

Опыт 2. Реакции, протекающие с образованием слабых электролитов и газов

Налейте в пробирку 1–2 мл раствора ацетата натрия CH_3COONa и добавьте 1 мл соляной кислоты, пробирку встряхните. Образующаяся уксусная кислота – CH_3COOH (слабый электролит) обнаруживается по запаху.

Напишите молекулярное и ионно-молекулярные уравнения реакции.

К 1–2 мл раствора сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ добавьте примерно равный объем раствора NaOH и нагрейте. Образующийся аммиак NH_3 обнаруживается по запаху и по изменению окраски влажной полоски индикаторной бумаги, поднесенной к отверстию пробирки.

Напишите молекулярное и ионно-молекулярные уравнения реакции.

Налейте в пробирку 3–4 мл раствора карбоната натрия Na_2CO_3 и добавьте 1–2 мл раствора соляной кислоты. Образующаяся угольная кислота разлагается на воду и углекислый газ, который обнаруживается по появлению пузырьков.

Напишите молекулярное и ионно-молекулярные уравнения реакции.

Выводы

1. По каким признакам можно установить наличие реакции двойного обмена между растворами электролитов?
2. Сформулируйте условия протекания практически необратимых реакций двойного обмена.

Вопросы для самоконтроля

1. Электролитическая диссоциация, сильные и слабые электролиты.
2. Степень и константа диссоциации;
3. Электролитическая диссоциация кислот, оснований, солей;
4. Условия протекания практически необратимых реакций двойного обмена и правила написания ионно-молекулярных уравнений;
5. Характеристика реакции среды с помощью водородного показателя pH;
6. Гидролиз солей и условия его смещения.

Задания для решения

1. Химическое взаимодействие возможно между веществами:

- 1) \square ZnCl_2 и KOH
- 2) \square NaCl и KOH
- 3) \square BaCl_2 и KOH
- 4) \square NH_4Cl и KOH

Правильность ответа подтвердите, написав уравнения в молекулярной и ионно-молекулярной форме, укажите названия всех соединений.

2. Напишите уравнения электролитической диссоциации сильных электролитов: H_2SO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Укажите названия электролитов.

3. При помощи лакмуса можно различить растворы солей

1) Na_2SO_4 и NaCl 2) NaCl и Na_2SO_3

3) FeCl_2 и AlBr_3 4) K_2SO_4 и KBr

Правильность ответа подтвердите, написав уравнения гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной форме с учётом того, в какой цвет окрашивается лакмус в кислой, нейтральной и щелочной среде.

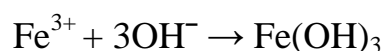
4. Гидролизу по катиону подвергается соль, формула которой

1) KNO_3 2) Na_2SO_3 3) AlBr_3 4) CaBr_2

Ответ подтвердите, написав уравнения гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

Примерный вариант контрольного собеседования

1. Составьте сокращённому ионно-молекулярному уравнению полное уравнение. Укажите названия всех соединений.



2. Напишите уравнения электролитической диссоциации слабых электролитов: H_2SO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Укажите чему равны степень и константы диссоциации электролитов.

3. Гидролизу по аниону подвергается соль, формула которой

1) KNO_3 2) Na_2SO_3 3) AlBr_3 4) CaBr_2

Ответ подтвердите, написав уравнения гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

Литература: [1– гл. 8, § 8.4–8.6]; [2– гл. 8, § 81-92]; [3– гл. 4, §16-18].

Тема 5. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Теоретические сведения

Дисперсная система (ДС) – это система, в которой хотя бы одно вещество находится в раздробленном состоянии.

Классифицируют ДС: по степени дисперсности; по агрегатному состоянию фазы и среды; по характеру взаимодействия частиц фазы между собой; по характеру взаимодействия частиц фазы и среды.

ДС имеет два характерных признака: гетерогенность и дисперсность. Под *дисперсностью* понимают величину, обратную среднему размеру частиц дисперсной фазы:

$$D = 1/a; \text{ см}^{-1} \quad (5.1)$$

где a – размер частиц, см.

Классификация дисперсных систем по данному признаку представлена в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Классификация дисперсных систем по размеру частиц дисперсной фазы

Средний диаметр частиц , м	10^{-4}	$10^{-5} \dots 10^{-6}$	$10^{-7} \dots 10^{-9}$	$\leq 10^{-9}$
Классификация дисперсных систем	грубо-дисперсные	тонко-дисперсные	коллоидные	истинные растворы
Примеры	взвеси	суспензии, эмульсии	золи, гели. наносистемы	водные растворы электролитов и неэлектролитов
	гетерогенные			гомогенные

Гетерогенность означает, что система состоит как минимум из двух фаз. Одна из фаз обязательно должна быть раздробленной, ее называют *дисперсной фазой*. Сплошная среда, в которой раздроблена дисперсная фаза, называется *дисперсионной средой*.

Гетерогенные дисперсные системы (ГДС) имеют размер частиц дисперсной фазы $10^{-4} \dots 10^{-9}$ м. Для получения ГДС частицы, имеющие больший размер (макротела) подвергают измельчению; атомы, молекулы и ионы соединяют (конденсируют) в более крупные агрегаты.

По характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы между собой ГДС делятся на ***свободнодисперсные (золи)***, в которых такое взаимодействие мало и ***связанодисперсных (гели)***, в которых частицы дисперсной фазы с участием дисперсионной среды связаны между собой силами межмолекулярного взаимодействия.

По степени ***молекулярного взаимодействия*** дисперсной фазы и дисперсионной среды дисперсные системы подразделяют на ***лиофильные*** и ***лиофоб-***

ные. Лиофильный: в переводе с греческого означает «любящий растворение»; лиофобный – «боящийся растворения».

В *лиофильных* системах частицы дисперсной фазы взаимодействуют с молекулами дисперсионной среды, образуя сольватные оболочки. Если средой является вода, то говорят соответственно о *гидрофильности, гидрофобности и гидратных* оболочках.

В лиофобных системах частицы фазы фактически «выталкиваются» из дисперсионной среды.

Примеры дисперсных систем представлены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Фаза \ Среда	газ	жидкость	твёрдая
газ	воздух	туман, пар	пыль, дым
жидкость	пена	эмульсия (молоко, водо- эмульсионные краски)	суспензия, коллоидные системы
твёрдая	газосиликат	минералы	сплавы

Характерным свойством гетерогенной дисперсной системы (ГДС) является наличие большой межфазной поверхности. В связи с этим определяющими являются свойства поверхности, а не частиц в целом. Характерными являются процессы, протекающие на поверхности, а не внутри фазы (рис.5.1).

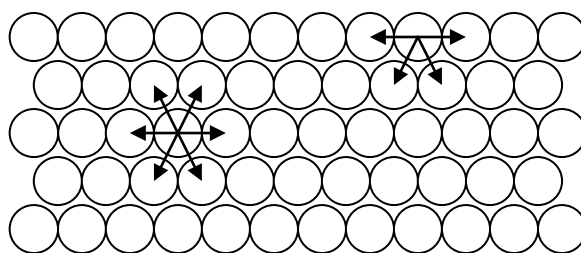


Рис. 5.1. Схема описания состояния вещества внутри конденсированной фазы и на границе раздела фаз

В отличие от истинных растворов (молекулярных и ионных), являющихся однофазными, равновесными, термодинамически устойчивыми, гетерогенные дисперсные системы (двух- и более фазные) *принципиально неустойчивы*, однако некоторые из них длительное время могут сохранять устойчивость и не разрушаться.

На границе раздела фаз частицы обладают *избыточной свободной энергией* E пропорциональной величине *поверхности раздела фаз* S

$$E = \sigma \cdot S. \quad (5.2)$$

Мерой избытка свободной поверхностной энергии, приходящейся на единицу поверхности, служит величина удельной поверхностной энергии σ ($\text{мДж}/\text{м}^2$), называемая для границы жидкости с её парами *поверхностным натяжением*. Поверхностное натяжение зависит от природы взаимодействующих фаз, температуры и может измениться при введении добавок, т.е. изменении природы поверхности.

Свободная поверхностная энергия самопроизвольно стремится к уменьшению. Если это происходит за счёт уменьшения площади поверхности частиц дисперсной фазы (слипание частиц), то ГДС разрушается.

С другой стороны, уменьшение E за счёт уменьшения поверхностного натяжения приводит к стабилизации ГДС. Это наблюдается за счёт самопроизвольного процесса адсорбции ионов и молекул на границе раздела фаз.

Адсорбция – преимущественное концентрирование веществ в поверхностном слое по сравнению с объемом.

Вещества, снижающие свободную поверхностную энергию за счет адсорбции, называются *поверхностно-активными (ПАВ)*.

Различают *кинетическую* и *агрегативную* устойчивость коллоидных систем.

Кинетическая устойчивость обусловлена малым размером коллоидных частиц, находящихся в броуновском движении.

Под *агрегативной устойчивостью* понимают сохранение системой присущей степени дисперсности. Факторами агрегативной устойчивости служат одноимённый электрический заряд коллоидных частиц и структурно-механический барьер, обусловленный защитными свойствами адсорбционных слоёв, их гидратацией.

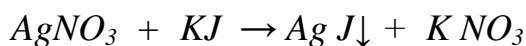
При снятии стабилизирующего барьера происходит потеря агрегативной устойчивости, которая приводит к укрупнению частиц, их слипанию. Этот процесс называется *коагуляцией*. Коагуляция вызывает нарушение кинетической устойчивости и расслоение системы на две сплошные фазы. Явная коагуляция называется *седиментацией*.

Коагуляция может быть вызвана различными факторами, наиболее важным из них является действие электролита. Минимальная концентрация электролита, вызывающая коагуляцию, называется *порогом коагуляции*.

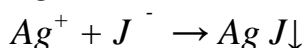
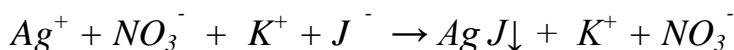
Решение типовых задач

Задача 1. Золь AgJ получен в результате реакции взаимодействия нитрата серебра с избытком иодида калия. Определите заряд частиц полученного золя.

Решение. При смешивании растворов AgNO_3 и KJ происходит реакция



избыток

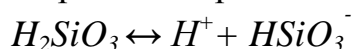


избыток

В растворе избыток KJ , следовательно, образовавшиеся агрегаты адсорбируют на своей поверхности ионы J^- , которые определяют отрицательный заряд коллоидных частиц золя.

Задача 2. Определите заряд коллоидных частиц кремниевой кислоты, если он обусловлен диссоциацией поверхностного слоя частиц.

Решение. Под действием полярных молекул воды происходит диссоциация поверхностного слоя агрегата молекул кремниевой кислоты, и частицы золя приобретают отрицательный заряд. Протоионами являются ионы H^+ .



Ионы $nHSiO_3^-$ обуславливают заряд коллоидной частицы, т.к. ионы водорода за счет диссоциации в большей степени уходят в глубь дисперсионной среды.

Вопросы и задания для самостоятельного решения

1. Какие дисперсные системы называются гетерогенными? В чем их отличие от гомогенных систем (истинных растворов). Приведите примеры гомогенных и гетерогенных систем.

2. Какие дисперсные системы называются аэрозолями, эмульсиями, суспензиями, пенами? Укажите фазовое состояние дисперсной фазы и дисперсионной среды в этих системах.

3. Рассмотрите классификацию гетерогенных дисперсных систем в зависимости от степени дисперсности.

4. В чем причина принципиальной неустойчивости гетерогенных дисперсных систем, и почему некоторые из них могут долгое время сохранять устойчивость?

Примерный вариант контрольного собеседования

1. Золь сульфата бария получен в результате реакции взаимодействия хлорида бария и избытка сульфата натрия. Определите заряд коллоидных частиц.

2. Охарактеризуйте кинетическую устойчивость коллоидных систем. Назовите основные факторы агрегативной устойчивости и условия, вызывающие коагуляцию коллоидных систем.

3. Какое явление называется адсорбцией?

Литература: [1– гл. 8, §8.7]; [2– гл. 10, § 105-107]; [3– гл.4, §15].

Тема 6. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Теоретические сведения

Термодинамика изучает энергетические эффекты химических реакций, направление их самопроизвольного протекания. Термодинамические свойства системы наиболее часто выражаются такими характеристическими функциями как *внутренняя энергия* U , *энтальпия* H , *энтропия* S и *энергия Гиббса* G . Как правило, при химических реакциях энергия выделяется или поглощается в виде теплоты. Реакция, в ходе которой *теплота поглощается*, называется *эндотермической* ($\Delta H > 0$). Если в результате реакции *тепло выделяется*, то реакция называется *экзотермической* ($\Delta H < 0$).

Основной закон термохимии – *закон Г.И.Гесса: тепловой эффект реакции не зависит от пути реакции, а зависит от природы и состояния исходных веществ и продуктов реакции*. Закон Гесса строго соблюдается для процессов, протекающих в изобарно- и изохорно-изотермических условиях, он позволяет проводить термохимические расчеты химических процессов.

Следствие из закона Гесса: тепловой эффект (энтальпия) реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Тепловой эффект реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$, протекающей в стандартных условиях, рассчитывается по уравнению

$$\Delta_r H = \sum \nu \cdot \Delta H^0_{\text{обр. (продуктов реакции)}} - \sum \nu \cdot \Delta H^0_{\text{обр. (исходных веществ)}}, \quad (6.1)$$

т.е. $\Delta_r H = (c \cdot \Delta H^0_{\text{обр. C}} + d \cdot \Delta H^0_{\text{обр. D}}) - (a \cdot \Delta H^0_{\text{обр. A}} + b \cdot \Delta H^0_{\text{обр. B}})$,

где $\Delta_r H$ - тепловой эффект реакции при стандартных условиях; $\Delta H^0_{\text{обр.}}$ - стандартные энтальпии образования веществ А, В, С, D, участвующих в реакции; а, в, с, d - стехиометрические коэффициенты.

Стандартной энтальпией образования ($\Delta H^0_{\text{обр.}}$) называют тепловой эффект образования 1 моль сложного вещества из простых в стандартных условиях. В термодинамике стандартные условия – температура 298К, давление 104 кПа. Стандартные энтальпии образования приведены в специальных таблицах.

Процессы, которые протекают без затраты работы из вне, называются самопроизвольными. В изолированных системах самопроизвольно идут процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии ($\Delta S > 0$). Изолированными называются системы, которые с окружающей средой не обмениваются ни энергией, ни веществом. При проведении процесса в стандартных условиях энтропия рассчитывается по уравнению

$$\Delta S_{\text{реак.}} = \sum \nu \cdot S^0_{\text{прод. реак.}} - \sum \nu \cdot S^0_{\text{исх. в-в}}. \quad (6.2)$$

Критерием самопроизвольности протекания процесса в неизовированной системе в изобарно-изотермических условиях является энергия Гиббса (G). Из-

менение энергии Гиббса (ΔG^0) в ходе процесса в стандартных условиях рассчитывается по формуле

$$\Delta G_{\text{реак.}} = \Delta_r H - T \cdot \Delta S_{\text{реак.}} \quad (6.3)$$

Если $\Delta G_{\text{реак.}} < 0$, то процесс протекает самопроизвольно; $\Delta G_{\text{реак.}} > 0$ - самопроизвольно процесс протекать не может; $\Delta G_{\text{реак.}} = 0$ – система находится в состоянии термодинамического равновесия.

Изменение энергии Гиббса отвечает на вопрос о принципиальной возможности или невозможности протекания процесса в данных условиях, но ничего не сообщает о скорости, с которой идет реакция.

Химическая кинетика изучает скорость химических реакций, механизм их протекания. Скорость реакций определяется изменением концентрации одного из веществ, участвующих в реакции, за единицу времени:

$$v = \pm dc/d\tau, \quad (6.4)$$

Все реакции делятся на *гомогенные* (реагирующие вещества находятся в одном агрегатном состоянии) и *гетерогенные* (реагирующие вещества находятся в разных агрегатных состояниях). Скорость химических процессов зависит от: природы реагирующих веществ; температуры; концентрации реагирующих веществ; давления (если в реакции участвуют газы); присутствие катализатора.

В гетерогенных процессах скорость реакции в большей степени зависит от величины поверхности раздела фаз.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается *законом действующих масс*: *скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции*. Для реакции $aA + bB \leftrightarrow cAB$ математическое выражение закона действующих масс имеет вид:

$$v = k C_A^a \cdot C_B^b, \quad (6.5)$$

где k – константа скорости реакции; C_A и C_B – концентрация реагирующих веществ; a , b – стехиометрические коэффициенты.

Выражение зависимости скорости реакции от концентрации реагентов называют *кинетическим уравнением*. Если процесс протекает в гетерогенной системе, то в кинетическое уравнение входят концентрации веществ, находящихся только в жидкой или газовой фазах, концентрации твёрдых компонентов приняты равными единице.

Зависимость скорости реакции от температуры подчиняется правилу Вант–Гоффа, согласно которого при повышении температуры на 10 К скорость реакции увеличивается в 2...4 раза. Правило Вант–Гоффа выражается соотношением

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{(t_2 - t_1)}{10}}, \quad (6.6)$$

где γ — температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз изменяется скорость реакции при изменении температуры на 10°C .

Химические реакции делятся на необратимые и обратимые. Особенность обратимых реакций состоит в том, что они, в зависимости от условий, могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Если в системе скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, такое состояние системы называют *химическим равновесием*. Состояние равновесия системы при постоянной температуре характеризуется константой равновесия.

Так для реакции $aA + bB \leftrightarrow cAB$ выражение для константы равновесия имеет вид

$$K_p = \frac{[AB]^c}{[A]^a \cdot [B]^b}, \quad (6.7)$$

где [] — является обозначением равновесной концентрации, которая меняется за счет смещения равновесия.

Константа равновесия K_p , как и константа скорости, зависят от природы реагентов и температуры.

Если параметры системы (температура, давление, концентрация реагентов) не изменяются, то система может находиться в состоянии равновесия неопределенно долго. Изменение хотя бы одного из этих параметров приводит к тому, что прежнее состояние равновесия нарушится и установится новое состояние равновесия.

Направление смещения равновесия определяется *принципом Ле-Шателье*: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону уменьшения этого воздействия.

Повышение концентрации исходных веществ увеличивает скорость прямой реакции и равновесие смещается вправо, то есть увеличивается концентрация продуктов реакции при наступлении нового состояния равновесия.

При нагревании системы равновесие смещается в сторону процесса, идущего с поглощением теплоты (эндотермического процесса), при охлаждении — в сторону экзотермического процесса (процесса, идущего с выделением теплоты).

Увеличение внешнего давления смещает равновесие в сторону образования меньшего числа молей газообразных веществ; уменьшение — в сторону большего числа молей газообразных веществ.

Решение типовых задач

Задача 1. Напишите кинетические уравнения для приведенных реакций

1. $C_{(тв.)} + 2H_{2(г)} = CH_{4(г)}$;
2. $N_{2(г)} + 3H_{2(г)} = 2NH_{3(г)}$;
3. $Fe_2O_{3(тв.)} + 3H_{2(г)} = 2Fe_{(тв.)} + 3H_2O_{(г)}$.

Ответ. Кинетическим уравнением называют выражение зависимости скорости от концентрации реагентов. Эта зависимость выражается законом

действующих масс: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

НАПРИМЕР, для реакции $aA + bB = cC$

$$v = \kappa C_A^a \cdot C_B^b,$$

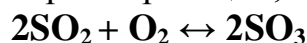
где κ - константа скорости реакции, C_A и C_B - концентрации реагирующих веществ, a и b - стехиометрические коэффициенты.

ВНИМАНИЕ: В случае гетерогенного процесса в уравнение закона действия масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой или жидкой фазах.

Для реакций данных по условию задачи математические выражения закона действующих масс имеют вид:

$$1. v = \kappa (C_{H_2})^2; \quad 2. v = \kappa (C_{N_2}) \cdot (C_{H_2})^3; \quad 3. v = \kappa (C_{H_2})^3.$$

Задача 2. Как изменится скорость реакции, протекающей по уравнению



а) при увеличении концентрации оксида серы (IV) в 2 раза?

б) при увеличении давления в 3 раза? Ответ подтвердите расчетами.

Ответ. Согласно закону действующих масс скорость реакции образования SO_3 до изменения концентрации SO_2 рассчитывается по уравнению (символ обозначающий концентрацию заменим квадратной скобкой).

$$v_{\text{прям}} = \kappa [SO_2]^2 \cdot [O_2];$$

$$v_{\text{обрат}} = \kappa [SO_3]^2.$$

а) Увеличение концентрации оксида серы (IV) в 2 раза свидетельствует о том, что увеличится скорость прямой реакции. Определим скорость прямой реакции:

$$v'_{\text{прям}} = \kappa [2 \cdot SO_2]^2 \cdot [O_2] = 4 \kappa [SO_2]^2 \cdot [O_2]$$

Затем находим отношение скоростей для прямого процесса:

$$\frac{v'_{\text{прям}}}{v_{\text{прям}}} = \frac{4\kappa [SO_2]^2 [O_2]}{\kappa [SO_2]^2 [O_2]} = 4$$

Таким образом, при увеличении концентрации SO_2 в 2 раза скорость реакции увеличится в 4 раза.

б) При увеличении давления над системой в 3 раза концентрация каждого из реагирующих веществ на единицу объема увеличится в 3 раза, т.к. все вещества находятся в газообразном состоянии. Скорость реакции станет равной:

$$v'_{\text{прям}} = \kappa [3 \cdot SO_2]^2 \cdot [3 \cdot O_2] = 27 \kappa [SO_2]^2 \cdot [O_2].$$

Следовательно

$$\frac{v'_{\text{прям}}}{v_{\text{прям}}} = \frac{27\kappa [SO_2]^2 [O_2]}{\kappa [SO_2]^2 [O_2]} = 27$$

Таким образом, при увеличении давления в 3 раза скорость прямой реакции увеличится в 27 раз. Аналогичным образом определяется скорость обратного процесса.

$$g'_{\text{обр.}} = \kappa [3 \cdot \text{SO}_3]^2 = 9 \kappa [\text{SO}_3]^2$$

Следовательно, скорость обратного процесса возросла в 9 раз. Из представленных расчетов можно сделать вывод: за счет того, что при увеличении давления в 3 раза активизируется одновременно скорость прямой и обратной реакции, то скорость образования оксида серы (VI) также увеличится в три раза.

Задача 3. Во сколько раз возрастет скорость реакции, если температура увеличится на 40°C ? Температурный коэффициент реакции равен 2.

Ответ. По формуле известного нидерландского ученого Я. Вант-Гоффа определяют скорость химической реакции при изменении температуры

$$\gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = \frac{g_2}{g_1};$$

где t_1 – начальная температура, t_2 – повышенная; g_1 – скорость реакции при первоначальной температуре, при повышенной – g_2 ; γ – температурный коэффициент.

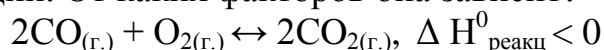
$$\gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = 2^{\frac{40}{10}} = 2^4 = 16$$

Рассуждают так: при повышении температуры на 10°C скорость данной реакции увеличивается вдвое, а если повысить температуру на 40°C , то скорость увеличится вдвое четыре раза, т.е. в шестнадцать раз.

Задача 4. Какие процессы экономически менее выгодны – идущие в системах с высоким или низким значением энергии активации? Что происходит со скоростью химических необратимых реакций при увеличении температуры?

Ответ. Процессы идущие в системах с высоким значением энергии активации являются экономически не выгодными, т.к. энергия активации – это та энергия, которая необходима для перехода веществ в состояние активированного комплекса. Частицы, энергия которых равна или выше энергии активации, называются активными. С ростом температуры растет доля этих частиц и соответственно скорость реакции. С увеличением энергии активации уменьшается доля активных молекул и скорость реакции, а это экономически не выгодно.

Задача 5. Напишите выражение для константы равновесия следующих реакций. От каких факторов она зависит?



Как надо изменить условия (давление, концентрацию реагирующих веществ, температуру), чтобы увеличить выход продуктов реакции?

Ответ. *Константа равновесия* – это отношение констант скоростей прямой и обратной реакций, т.е. отношение равновесных концентраций продуктов

реакции к равновесной концентрации исходных веществ, взятых в степень равную их стехиометрическому коэффициенту, следовательно, K_p данных реакций имеют вид:

$$K_p = \frac{K_{\text{прям}}}{K_{\text{обр}}} = \frac{[CO_2]^2}{[CO]^2 [O_2]}; \quad K_p = \frac{K_{\text{прям}}}{K_{\text{обр}}} = \frac{[H_2O]}{[CO_2]}.$$

Константа равновесия зависит от температуры и природы реагирующих веществ, но не зависит от концентрации и давления.

При изменении внешних условий (концентрации, температуры, давления) изменяются скорости реакций и происходит смещение равновесия. Согласно принципу Ле Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, воздействовать извне, то в системе происходят процессы, противодействующие данному изменению, то есть ослабляющие его воздействие.

При увеличении *концентрации* одного из исходных веществ, увеличивается скорость прямой реакции. В этом случае равновесие смещается вправо, т.е. увеличивается равновесная концентрация продуктов реакции.

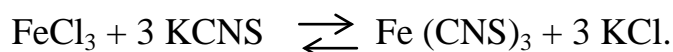
Повышение *температуры* увеличивает скорость прямой и обратной реакций, но в большей мере той, при которой теплота поглощается (эндотермического процесса). В данном случае представлены экзотермические реакции (тепло выделяется $\Delta H < 0$), следовательно, для смещения равновесия вправо температуру необходимо понижать.

Чтобы сместить равновесие вправо, необходимо сначала оценить сколько веществ в газообразном состоянии находится как в левой, так и в правой части химической реакции. В представленных процессах в правой части оказалось меньше газообразных веществ, чем в левой части, поэтому внешнее *давление* над системой необходимо увеличить, в результате, по принципу Ле Шателье, равновесие сместится вправо, т.е. в сторону меньшего объема газообразных веществ.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ

Опыт 1. Влияние изменения концентрации реагирующих веществ на смещение химического равновесия

Реакция между хлоридом железа (III) и роданидом калия идет с образованием окрашенного в интенсивно красный цвет роданида железа (III) и является обратимой:



При увеличении скорости *прямой реакции* увеличивается количество образовавшихся *продуктов реакции* ($Fe (CNS)_3$ и KCl) и окраска раствора становится более интенсивной. Наоборот, при увеличении скорости *обратной реакции* окраска раствора становится менее интенсивной, т. к. увеличивается концентрация *исходных веществ*.

В пробирку, на три четверти заполненную дистиллированной водой, внесите по 3–4 капли растворов хлорида железа и роданида калия. Содержимое пе-

ремешайте и разделите на четыре пробирки. Добавьте в первую пробирку 2–3 капли раствора FeCl₃, во вторую столько же раствора KCNS, в третью – на кончике шпателя KCl, четвертая пробирка остается для сравнения. Данные наблюдений внесите в таблицу.

Таблица 6.1

Смещение химического равновесия

Добавленное вещество	Изменение интенсивности окраски (усиление или ослабление)	Направление смещения равновесия
FeCl ₃		
KCNS		
KCl		

Каким изменением состояния отвечает равновесная система на увеличение концентрации: а) исходных веществ, б) продуктов реакции? Соответствует ли это принципу Ле Шателье?

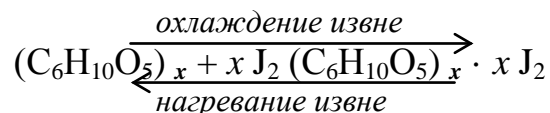
Скорость какого процесса: прямого или обратного увеличивается при увеличении концентрации: а) исходных веществ; б) продуктов реакции?

Является ли это противодействием на внешнее воздействие?

Опыт 2. Влияние температуры на смещение химического равновесия

Все химические реакции сопровождаются образованием новых веществ, т. е. изменением природы участников реакции, а потому либо выделением теплоты ($\Delta_r H < 0$ – реакция экзотермическая), либо поглощением теплоты ($\Delta_r H > 0$ – реакция эндотермическая). Если прямая реакция идет с выделением теплоты, то обратная – с поглощением.

В пробирку налейте 2–3 мл раствора крахмала и добавьте несколько капель раствора йода. Наблюдайте образование соединения синего цвета. При нагревании пробирки окраска раствора исчезает, а при охлаждении – появляется. Таким образом наблюдается смещение равновесия



Используя принцип Ле Шателье, определите, с выделением или поглощением теплоты идет прямая реакция.

Укажите, в сторону какого процесса (экзотермического или эндотермического) смещается химическое равновесие: а) при повышении температуры, б) при понижении температуры.

Выводы

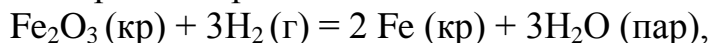
1. Как экспериментально было доказано, что химические процессы обратимы?
2. Объясните смещение химического равновесия при изменении концентрации реагирующих веществ и температуры на основе принципа Ле-Шателье.

Вопросы для самоконтроля

1. Гомогенные и гетерогенные химические процессы.
2. Необратимые и обратимые химические реакции.
3. Скорость химических реакций и факторы, влияющие на нее.
4. Закон действия масс; правило Вант-Гоффа.
5. Энергия активации реакций и понятие об активных молекулах; условия, определяющие смещение химического равновесия, принцип Ле Шателье.
6. Константы скорости реакций и равновесия, их физический смысл.

Задания для решения

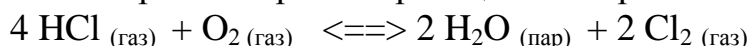
1. Рассчитайте, во сколько раз изменится скорость реакции при увеличении концентрации водорода в 2 раза.



Каков физический смысл константы скорости, и от каких факторов она зависит?

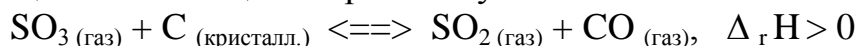
2. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 20 до 60 °С, если температурный коэффициент (γ) равен трем.

3. Для увеличения скорости обратной реакции в 16 раз



во сколько раз необходимо изменить парциальные давления продуктов реакции? Запишите кинетические уравнения прямого и обратного процесса и подтвердите ответ расчётом.

4. Какие факторы (температура, давление, концентрация), как и почему надо изменить в реакции, чтобы сместить равновесие вправо, равновесная концентрация каких веществ при этом увеличится?



Напишите выражение для константы равновесия представленного в первом задании процесса.

Примерный вариант контрольного собеседования

1. Реакция идет по уравнению $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{CO}_2_{(г)}$. Как изменится скорость этой реакции, если:

- а) увеличить давление в 3 раза;
- б) увеличить концентрацию кислорода в два раза?

Запишите кинетические уравнения прямого и обратного процесса и подтверди-

те ответ расчётом.

2. Определите температурный коэффициент, если образец цинка растворяется в серной кислоте при 25 °С за 16 минут, а при 45 °С за 4 минуты.

3. В системе $SiO_{2(кр)} + 2C_{(кр)} \rightleftharpoons Si_{(кр)} + 2CO_{2(г)}$ установилось равновесие. В какую сторону сместится равновесие системы при удалении из системы оксида углерода (IV) и повышении температуры? Прямая реакция эндотермическая.

Литература: [1–гл.5, § 5.1-5.5; 7.1-7.2]; [2–гл. 6, § 55- 61]; [3 – гл.3, §12-13].

Тема 7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Теоретические сведения

Окислительно-восстановительными называются реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов в молекулах реагирующих веществ. Такие реакции лежат в основе многих процессов, имеющих место в природе и технике, в том числе в основе процессов горения.

Степень окисления - это формальный заряд атома в соединении, вычисляемый исходя из предположения, что все его связи ионные, то есть валентные электроны полностью переходят к атомам с большей электроотрицательностью.

Изменение степеней окисления при протекании окислительно-восстановительных реакций обусловлено переходом электронов от атомов одного элемента к атомам другого элемента. Процесс отдачи электронов, сопровождающийся повышением степени окисления, называется *окислением*. Процесс присоединения электронов, сопровождающийся понижением степени окисления, называется *восстановлением*. Атомы, молекулы и ионы, отдающие электроны, являются *восстановителями*, принимающие электроны – *окислителями*.

Если соединение содержит атом в низшей степени окисления, то в реакции оно может быть только восстановителем, если в высшей степени окисления – только окислителем, если в промежуточной степени окисления – может быть как окислителем, так и восстановителем в зависимости от второго участника окислительно-восстановительного процесса.

В зависимости от того, где находятся окислитель и восстановитель (в составе одной молекулы или в молекулах различных веществ), различают три типа окислительно-восстановительных реакций: *внутримолекулярные, межмолекулярные, реакции диспропорционирования*.

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса, необходимо пользоваться следующими правилами:

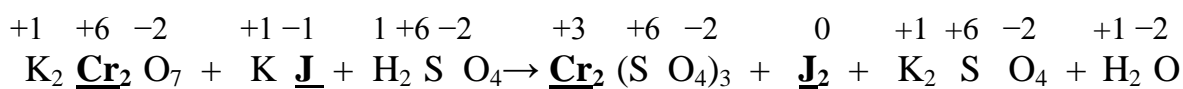
- 1) записывают формулы исходных веществ и продуктов реакции;

- 2) определяют степень окисления каждого атома;
- 3) составляют схемы, отражающие процесс передачи электронов, устанавливают число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем;
- 4) определяют коэффициенты у восстановителя и окислителя, считая что число электронов отданных восстановителем равно числу электронов принятых окислителем по правилу нахождения наименьшего общего кратного;
- 5) уравнивают количества всех остальных атомов в следующем порядке:
 - а) количество атомов металла, не изменивших степень окисления (слева направо),
 - б) ионы кислотных остатков, не изменивших степень окисления (справа налево),
 - в) количество ионов водорода;
- б) осуществляют проверку правильности расстановки коэффициентов подсчетом общего количества атомов кислорода в левой и правой частях уравнения реакции.

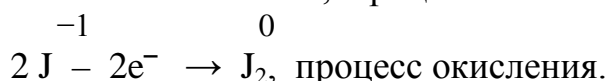
Решение типовых задач

Задача 1. Рассчитайте методом электронного баланса коэффициенты в уравнении взаимодействия дихромата калия с йодидом калия в кислой среде.

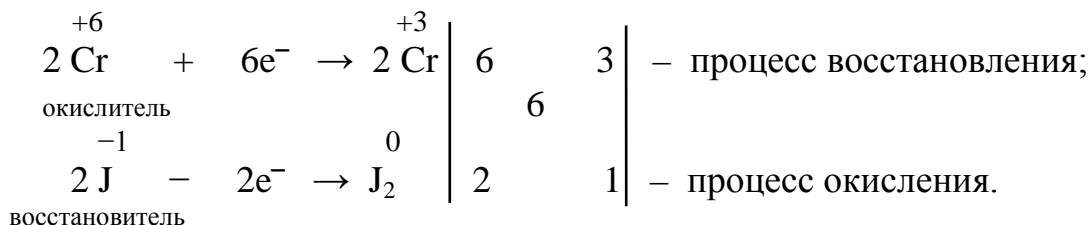
Решение. Запишем схему реакции, определим степени окисления всех элементов и подчеркнём те из них, которые изменили степени окисления:



Составим уравнения электронного баланса, в которых определим число электронов, принимаемых окислителем и отдаваемых восстановителем:



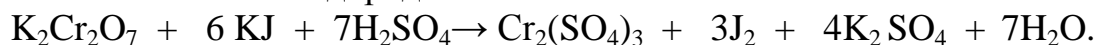
Наименьшее общее кратное отдаваемых и принимаемых электронов равно шести. Отсюда находим коэффициенты перед окислителем ($6:2=3$) и восстановителем ($2:2=1$) в уравнении реакции:



Уравниваем количества всех остальных атомов по закону сохранения массы веществ в следующем порядке:

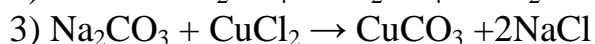
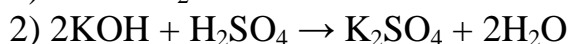
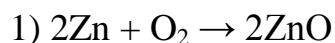
- а) количество атомов металла, не изменивших степень окисления (слева направо);
- б) ионы кислотных остатков среды (справа налево);

в) количество ионов водорода.



Проверку правильности определения коэффициентов осуществляют путём подсчёта атомов кислорода – их должно быть одинаково слева и справа (в данной реакции: $35 = 35$).

Задача 2. Укажите, какие из приведенных реакций являются окислительно-восстановительными:



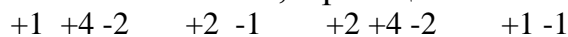
Решение. Для начала, необходимо определить, какие реакции называются окислительно-восстановительными. Окислительно-восстановительные реакции – это реакции, при которых происходит изменение степени окисления атомов реагирующих веществ. Следовательно, необходимо определить степени окисления всех атомов, которые входят в данные реакции:



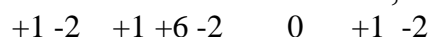
1) $2\text{Zn} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO}$ – в данной реакции степень окисления меняют и цинк и кислород, следовательно, это окислительно-восстановительная реакция.



2) $2\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ – в данной реакции ни один из атомов не меняет свои степени окисления, поэтому эта реакция не является окислительно-восстановительной, а реакцией обмена.

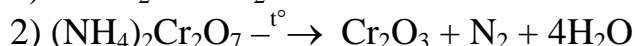
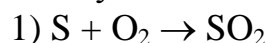


3) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{CuCO}_3 + 2\text{NaCl}$ – в данной реакции тоже ни один из атомов не меняет свои степени окисления, поэтому эта реакция не является окислительно-восстановительной, а реакцией обмена.



4) $2\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow 3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$ – в этой реакции сера меняет свою степень окисления от (-2) до 0 и от $(+6)$ до 0 , поэтому данная реакция является окислительно-восстановительной.

Задача 3. В приведенных ниже окислительно-восстановительных реакциях укажите восстановитель, окислитель и тип данной реакции:



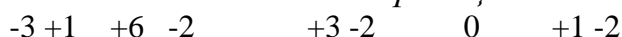
Решение. Из условия задачи следует, что все приведенные реакции являются окислительно-восстановительными, значит степени окисления атомов меняются. Для того чтобы указать окислитель и восстановитель необходимо определить, кто именно из атомов меняет степень окисления.



1) $S + O_2 \rightarrow SO_2$ – в данной реакции сера повысила свою степень окисления от 0 до (+4) за счет отдачи электронов в соответствии с определением «восстановитель – это частица, отдающая электроны». Восстановитель в ходе реакции окисляется, степень его окисления увеличивается. Следовательно, S^0 – восстановитель.

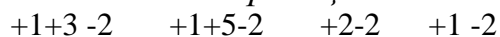
Кислород, напротив, уменьшил свою степень окисления от 0 до (–2) за счет принятия электронов в соответствии с определением «окислитель – это частица, присоединяющая электроны». Окислитель в ходе реакции восстанавливается, степень окисления его понижается. Поэтому O_2^0 – окислитель.

В данной реакции степень окисления изменяют атомы, входящие в состав разных исходных веществ, такой тип реакций называется *межмолекулярные окислительно-восстановительных реакций*.



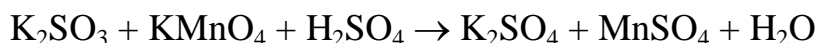
2) $(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t^o} Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$ – в данной реакции азот повысил степень окисления от (–3) до 0 за счет отдачи электронов, поэтому в соответствии с определением N^{-3} – восстановитель. Хром, наоборот, понизил свою степень окисления от (+6) до (+3) следовательно, Cr^{+6} – окислитель.

В данной реакции степень окисления меняют атомы, входящие в состав одного соединения, такой тип реакций – это *внутримолекулярные окислительно-восстановительных реакции*.



3) $3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$ – в данной реакции азот повышает степень окисления от (+3) до (+5) за счет отдачи электронов, поэтому N^{+3} – восстановитель и тот же азот понижает степень окисления от (+3) до 0, являясь при этом окислителем. В данной реакции атома азота проявляет свойства как окислителя, так и восстановителя, такой тип реакций называется *реакции диспропорционирования*.

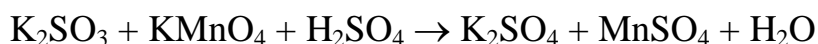
Задача 4. Определите коэффициент перед молекулой восстановителя в уравнении реакции



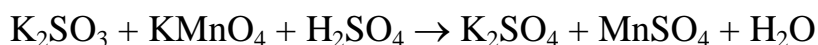
Варианты ответа: 1) 5 2) 3 3) 2 4) 1

Выберите один вариант ответа.

Решение. Необходимо применить метод подбора коэффициентов с помощью электронного баланса: 1) записываем формулы исходных веществ и продуктов реакции:

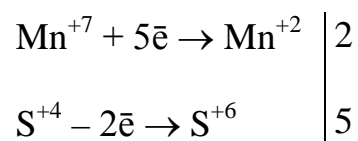


2) определяют степени окисления атомов элементов в исходных веществах и продуктах реакции:

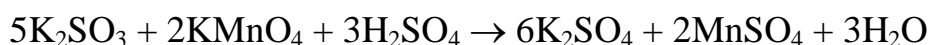


3) находим элементы, которые повышают и понижают степени окисления, и выписываем их отдельно, с указанием степени их окисления: в нашем уравнении

марганец понижает степень окисления от (+7) до (+2) за счет присоединения электронов, такой процесс называется *восстановлением*, а Mn^{+7} – *окислитель*. Сера, наоборот, повышает степень окисления от (+4) до (+6) за счет отдачи электронов – это процесс *окисления*, S^{+4} – *восстановитель*.

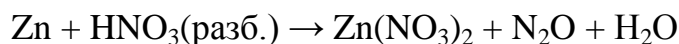


4) Проставляем стехиометрические коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции у элементов, изменивших степень окисления, и уравниваем число атомов тех элементов, которые не изменяют своей степени окисления:



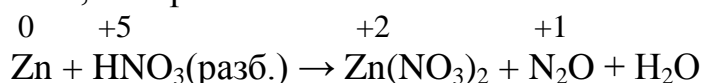
После того как расставили все коэффициенты и определили, что S^{+4} – восстановитель и перед ним стоит коэффициент 5, можно выбрать правильный ответ. Ответ: 1.

Задача 5. Определите общую сумму коэффициентов в уравнении реакции и выберите один вариант ответа:

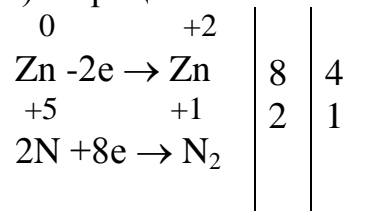


Варианты ответа: 1) 18 3) 32
2) 24 4) 20

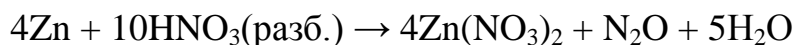
Решение. Необходимо определить коэффициенты методом электронного баланса. Так как уравнение и продукты реакции уже есть, можно сразу перейти к определению элементов, которые поменяли степень окисления:



В данном уравнении цинк повысил степень окисления от (0) до (+2), т.е. это процесс *окисления*, а цинк – *восстановитель*, азот, наоборот, понизил степень окисления от (+5) до (+1) – процесс *восстановления*, а азот – *окислитель*.



Полученные коэффициенты подставляем в наше уравнение:



Теперь складываем все коэффициенты: $4+10+4+1+5 = 24$. Поэтому правильный ответ: 2.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ

1. Окислительные свойства азотной кислоты

(опыт проводится в вытяжном шкафу)

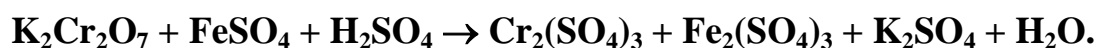
Поместите в пробирку немного мелких стружек меди и прибавьте раствор концентрированной азотной кислоты. Наблюдайте образование бурого оксида азота (IV). Голубая окраска раствора свидетельствует о появлении в нем ионов Cu^{2+} .

Повторите опыт, заменив концентрированную азотную кислоту разбавленной. При этом выделяется бесцветный оксид азота (II), буреющий на воздухе. (Для ускорения реакции реакцию следует слегка подогреть).

Напишите уравнения реакций, определите коэффициенты методом электронного баланса; укажите окислитель и восстановитель; процессы окисления и восстановления.

2. Окислительные свойства бихромата калия

Налейте в пробирку 2-3 мл бихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), добавьте 3-5 капель раствора серной кислоты и небольшое количество кристаллов сульфата железа (II). Появление зеленой окраски свидетельствует об образовании ионов Cr^{3+} . Рассчитайте коэффициенты в уравнении проведенной реакции, протекающей по схеме:

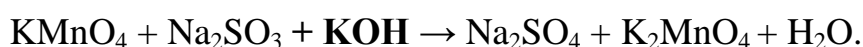
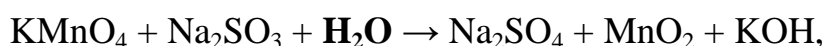


Укажите роль каждого исходного вещества в этой реакции.

3. Влияние среды на окислительные свойства перманганата калия

Налейте в три пробирки 2-3 мл раствора перманганата калия KMnO_4 и добавьте в первую пробирку ~ 1 мл серной кислоты, во вторую ~ 1 мл щелочи KOH . Затем в каждую пробирку насыпьте на кончике шпателя несколько кристаллов сульфита натрия Na_2SO_3 . Как изменилась окраска растворов?

Рассчитайте коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих по схемам:



Какую степень окисления приобретает марганец в кислой, нейтральной, щелочной средах? Как влияет реакция среды на окислительные свойства KMnO_4 ?

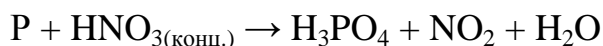
Вопросы для самоконтроля

1. Сущность понятий: степень окисления, окислитель, восстановитель, процесс окисления, процесс восстановления.
2. Правила определения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.
3. Определите роль среды в окислительно-восстановительных реакциях (на примере перманганата калия KMnO_4).

Задания для решения

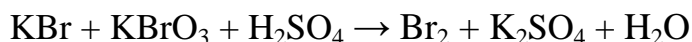
1. Определите степень окисления азота в следующих соединениях: NH_3 , N_2H_4 , N_2O , N_2O_4 , N_2O_5 , NH_2OH , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.
2. В каких уравнениях реакций оксид марганца проявляет свойства окислителя, а в каких восстановителя:
 - а) $2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - б) $2\text{MnO}_2 + \text{O}_2 + 4\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
 - в) $\text{MnO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$
 - г) $2\text{MnO}_2 + 3\text{NaBiO}_3 + 6\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{HMnO}_4 + 3\text{BiONO}_3 + 3\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

3. Чему равен коэффициент перед окислителем в уравнении реакции



- 1) 5 2) 3 3) 4 4) 1

4. Коэффициент перед восстановителем в уравнении реакции, равен....



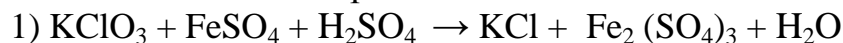
- 1) 4 2) 2 3) 5 4) 1

5. Укажите, какие из приведенных реакций являются окислительно-восстановительными:

- 1) $\text{ZnO} + \text{NO} \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
- 2) $\text{I}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaIO} + \text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{KOH}$

Примерный вариант контрольного собеседования

1. Рассчитайте коэффициенты в схемах следующих окислительно-восстановительных процессов:



2. Уменьшение степени окисления определяет процесс:

- 1) отдача электронов;
- 2) восстановления;
- 3) обмена;
- 4) растворения.

3. Во время реакции окислители...

- 1) окисляются;
- 2) восстанавливаются;
- 3) разлагаются;
- 4) нейтрализуются.

Литература: [1– гл.9, § 9.1-9.2]; [2– гл. 9, § 94- 95]; [3– гл. 5, §19].

Тема 8. ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Теоретические сведения

Все металлы являются восстановителями. Они сравнительно легко отдают валентные электроны, так как имеют низкое значение потенциала ионизации. Низшая степень окисления металлов равна нулю, они вступают в реакции с различными окислителями, при этом в полученных соединениях их ионы всегда имеют положительную степень окисления.

При контакте металла с раствором собственной соли протекают два противоположных процесса:

- а) переход ионов из металла в раствор;*
- б) адсорбция катионов из раствора на поверхности металла.*

Если в начальный момент времени скорость первого процесса больше скорости второго, поверхность металла приобретает избыточный отрицательный заряд, а прилегающий слой раствора – положительный; и наоборот, если скорость второго процесса больше скорости первого, поверхность металла заряжается положительно, а прилегающий слой раствора – отрицательно. И в том, и в другом случае между двумя заряженными слоями возникает разность потенциалов, называемая *электродным потенциалом*. Величина электродного потенциала зависит от природы металла, концентрации ионов в растворе, температуры и определяется уравнением Нернста:

$$E_{Me^{n+}/Me^0} = E_{Me^{n+}/Me^0}^0 + \frac{0,059}{n} \times \lg c_{Me^{n+}}, \quad (8.1)$$

где E_{Me^{n+}/Me^0}^0 – стандартный электродный потенциал, возникающий на границе раздела «металл – раствор» при концентрации ионов металла 1 моль/л, температуре 298 К и давлении 101 кПа (табл. 8.1); n – число электронов, принимающих участие в процессе на электроде; $c_{Me^{n+}}$ – концентрация ионов металла в растворе.

В зависимости от величины и знака стандартного электродного потенциала все металлы можно расположить в *ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений)*, который характеризует электрохимическую активность металлов в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в водной среде при стандартных условиях (табл. 8.1):

- чем ближе металл к началу ряда, т. е. чем отрицательнее значение его потенциала, тем выше восстановительная способность этого металла и тем ниже окислительная активность его иона;
- каждый металл в ряду напряжений обладает способностью вытеснять все следующие за ним металлы из растворов их солей;
- все металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, вытесняют его из разбавленных кислот (кроме HNO_3), стоящие правее – не обладают такой способностью.

Таблица 8.1

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах

Электрод	Реакция	E^0 , В
Na^+/Na^0	$Na^+ + e^- \rightarrow Na^0$	- 2,71
Mg^{2+}/Mg^0	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg^0$	- 2,38
Al^{3+}/Al^0	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al^0$	- 1,66
Mn^{2+}/Mn^0	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn^0$	- 1,18
Zn^{2+}/Zn^0	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn^0$	- 0,76
Fe^{2+}/Fe^0	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe^0$	- 0,44
Cd^{2+}/Cd^0	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd^0$	- 0,40
Co^{2+}/Co^0	$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd^0$	- 0,28
Ni^{2+}/Ni^0	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni^0$	- 0,25
Sn^{2+}/Sn^0	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn^0$	- 0,14
Pb^{2+}/Pb^0	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb^0$	- 0,13
$H^+/1/2H_2$	$H^+ + e^- \rightarrow 1/2 H_2$	0,00
Cu^{2+}/Cu^0	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$	+ 0,34
Ag^+/Ag^0	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$	+ 0,80

Так как при любой окислительно-восстановительной реакции происходит переход электронов от восстановителя к окислителю, можно создать такие условия, при которых окислительная и восстановительная реакции будут протекать на разных участках поверхности. При этом электроны будут переходить от восстановителя к окислителю не непосредственно, а по проводнику электрического тока, т. е. энергия химической реакции будет превращена в электрическую энергию.

Устройства, которые применяются для преобразования энергии химической реакции в электрическую энергию, называются *гальваническими элементами* (рис. 8.1).

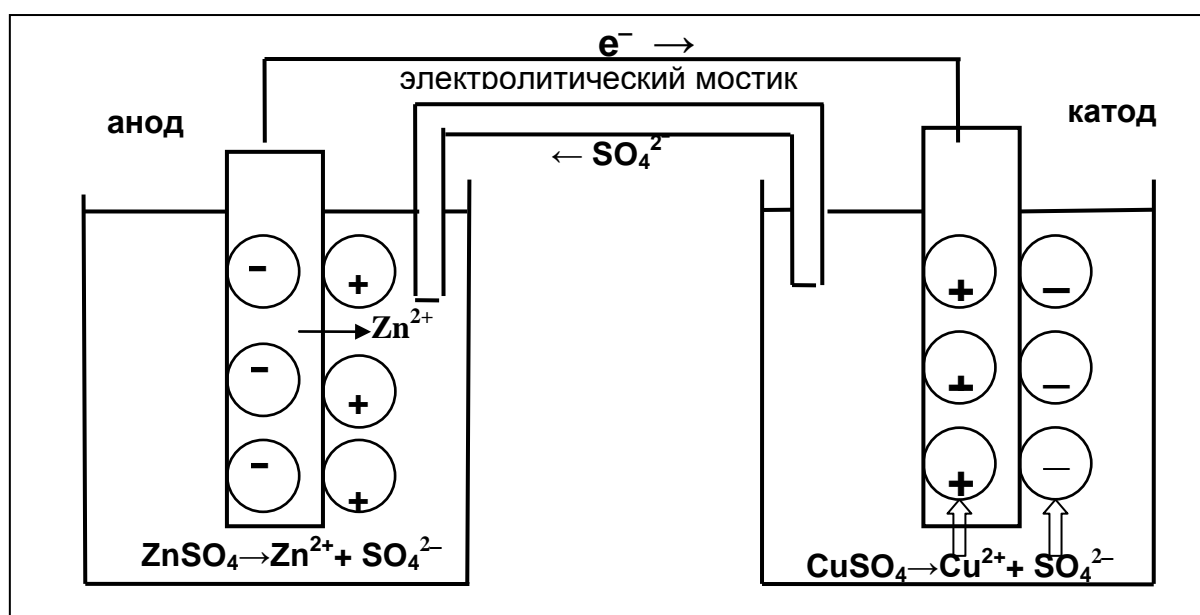


Рис. 8.1. Графическое изображение медно-цинкового гальванического элемента

Действие любого гальванического элемента основано на протекании в нем окислительно-восстановительной реакции. В простейшем случае гальванический элемент состоит из двух металлических электродов, погруженных в раствор электролита.

Процесс окисления протекает на более активном металле, его называют *анодом*; процесс восстановления – на менее активном, его называют *катодом*. Электроны при этом переходят от анода к катоду по внешней цепи, ионы движутся от катода к аноду в растворе и через электролитический мостик.

Электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС) равна разности электродных потенциалов катода и анода:

$$ЭДС = E_k - E_a$$

где E_k – потенциал катода; E_a – потенциал анода.

Решение типовых задач

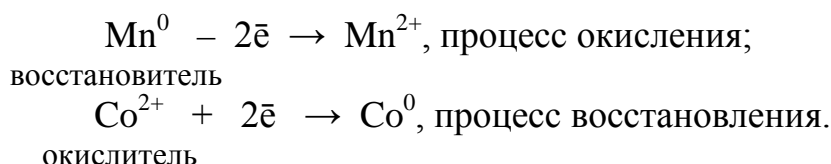
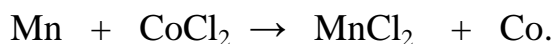
Задача 1. Вычислите значение электродного потенциала никелевого (Ni) электрода, помещенного в раствор хлорида никеля с молярной концентрацией 0,1 моль/л.

Решение. В соответствии с уравнением Нернста:

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0} = E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0} + (0,59 : n) \times \lg c_{\text{Ni}^{2+}} = -0,25 \text{ В} + (0,59:2) \times \lg 0,1 = -0,25 \text{ В} + 0,03(-1) = -0,28 \text{ В}.$$

Задача 2. В один сосуд с раствором соли кобальта – CoCl_2 поместили пластинку из марганца, а в другой сосуд с таким же раствором – пластинку из свинца. Какой из металлов будет взаимодействовать с раствором CoCl_2 ? Напишите молекулярное и электронные уравнения процессов.

Решение. Потенциал марганцевого электрода более отрицателен, чем потенциал кобальтового электрода, а потенциал свинцового – менее отрицателен, поэтому марганец может быть восстановителем по отношению к ионам кобальта, свинец – не может.



Задача 3. Гальванический элемент состоит из железного электрода, помещенного в раствор нитрата железа (II) с молярной концентрацией 0,01 моль/л и серебряного электрода, помещенного в раствор нитрата серебра с молярной концентрацией 1 моль/л. Запишите схему гальванического элемента, процессы на электродах и вычислите ЭДС.

Ответ. Для определения функции электрода (*анод – катод*) следует рассчитать величины их электродных потенциалов по уравнению Нернста (8.1):

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} = E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} + \frac{0,059}{2} \lg c_{\text{Fe}^{2+}} = -0,44 \text{ В} + 0,0295 \lg 0,01 = -0,44 \text{ В} + 0,0295 (-2) = -0,4695 \text{ В};$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + \frac{0,059}{1} \lg c_{\text{Ag}^+} = +0,80 \text{ В} + 0,059 \lg 1,0 = +0,80 + 0,059 (0) = +0,80 \text{ В}.$$

Железный электрод имеет отрицательное значение потенциала, поэтому будет выполнять функцию анода. Серебряный электрод менее активный, он будет катодом.

Схема гальванического элемента записывается следующим образом:



или



Процессы на электродах:

анод (Fe): $\text{Fe}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; процесс окисления,

катод (Ag): $2\text{Ag}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag}^0$; процесс восстановления.

Реакция, в результате которой возникает электрический ток (токообразующая реакция): $\text{Fe} + 2\text{Ag}(\text{NO}_3) \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}$.

Электродвижущая сила гальванического элемента равна

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = 0,80 \text{ В} - (-0,4695 \text{ В}) = 1,2695 \text{ В}.$$

ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ

1. Взаимодействие металлов с водой

В химический стакан и две пробирки налейте до половины объема дистиллированной воды, добавьте по 1 – 2 капли индикатора фенолфталеина. Затем в стакан опустите небольшой кусочек натрия (осушенный от керосина фильтровальной бумагой), в пробирки – кусочки магния и алюминия. Отметьте бурную реакцию натрия с водой, сопровождающуюся активным выделением водорода, слабую реакцию магния с водой, отсутствие реакции при комнатной температуре алюминия с водой. Нагрейте последнюю пробирку. Что наблюдается? Как изменилась окраска раствора?

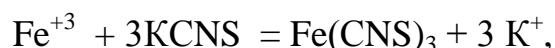
Используя значения стандартных электродных потенциалов натрия $E^0_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,78 \text{ В}$; магния $E^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,38 \text{ В}$; алюминия $E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 \text{ В}$ и потенциала водородного электрода в нейтральной среде, вычисленного по формуле Нернста

$$E_{\text{H}^+/\text{H}} = E^0_{\text{H}^+/\text{H}} + 0,059 \lg [\text{H}^+] = 0 + 0,059 \lg [10^{-7}] = -0,41 \text{ В},$$

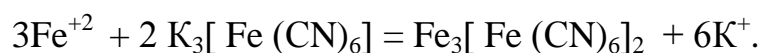
объясните, почему водород может быть восстановлен из воды перечисленными металлами. Почему алюминий взаимодействует с водой только при нагревании? Напишите реакции взаимодействия каждого металла с водой.

2. Взаимодействие металлов с кислотами

В три пробирки налейте по 2 – 3 мл раствора соляной кислоты, опустите в каждую по кусочку одного из металлов: цинка, железа и меди. Если реакции не идут, растворы осторожно нагрейте на спиртовке. Что наблюдаете? Для установления степени окисления железа содержащее пробирки, куда погружено железо, разделите на две части. К одной из них добавьте 1 – 2 капли роданида калия KCNS , который в присутствии Fe^{+3} окрашивает раствор в красный цвет согласно реакции



к другой части добавьте 1 – 2 капли красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, которая при наличии ионов Fe^{+2} образует осадок темно-синего цвета «турнбулевой сини»:



Запишите уравнения металлов с кислотой, укажите окислитель, восстановитель, процессы окисления и восстановления.

Сделайте вывод о том, какие металлы способны вытеснять водород из разбавленных соляной и серной кислот. В чем состоит пожарная опасность кислот?

Вопросы для самоконтроля

1. Электродные потенциалы, механизм возникновения и факторы, влияющие на их величину;
2. Ряд напряжений и основные закономерности, вытекающие из него;
3. Гальванические элементы – химические источники электрической энергии.

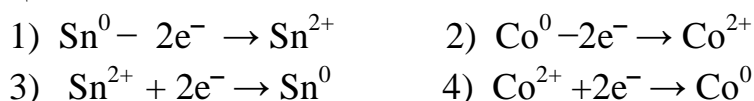
Задания для решения

1. Какие из перечисленных ниже металлов: железо, медь, алюминий, ртуть могут взаимодействовать с соляной кислотой? Напишите уравнения реакций. Составьте схемы для процессов окисления и восстановления, укажите восстановитель и окислитель.

2. В один сосуд с раствором $Pb(NO_3)_2$ поместили пластинку из цинка, в другой сосуд с таким же раствором – медную пластинку. Почему один металл взаимодействует с раствором соли $Pb(NO_3)_2$, а другой – нет? Ответ подтвердите уравнением реакции, составив схемы окисления и восстановления и указав восстановитель и окислитель.

3. Рассчитайте электродные потенциалы магниевое электрода, помещённого в раствор $MgSO_4$ с концентрацией 0,1 моль/л.

4. При работе гальванического элемента, состоящего из кобальтового и оловянного электродов, помещённых в 0,1 М растворы своих солей, на аноде протекает реакция:



Ответ подтвердите, вычислив значения электродных потенциалов, величину ЭДС и составив схемы процессов на аноде и катоде и гальванического элемента. Запишите токообразующую реакцию.

Примерный вариант контрольного собеседования

1. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из железной и никелевой пластин, опущенных в растворы собственных солей с концентрацией $C(Fe^{2+}) = 10^{-1}$ моль/л; $C(Ni^{2+}) = 10^{-2}$ моль/л.

2. Какие из перечисленных ниже металлов могут взаимодействовать с соляной кислотой: железо, медь, алюминий, ртуть? Напишите уравнения реакций. Составьте схемы для процессов окисления и восстановления. Укажите окислитель и восстановитель.

3. В один сосуд с раствором $Pb(NO_3)_2$ поместили пластинку из цинка, в другой (такой же раствор) - медную пластинку. Оба ли металла будут взаимодействовать с нитратом свинца? Почему? Подтвердите уравнением реакции. Составьте схемы процессов окисления и восстановления. Укажите окислитель и восстановитель.

4. Наибольшую величину ЭДС в стандартных условиях будет иметь гальванический элемент, составленный

1) из Ag и Cu 2) из Al и Ag 3) из Fe и Al 4) из Ni и Fe.

Правильность ответа подтвердите расчётом.

Литература: [1– гл.9, § 9.2–9.3]; [2– гл.9, § 99 – 100]; [3 – гл.5, §29].

Тема 9. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Теоретические сведения

Коррозией называется самопроизвольное разрушение металлов и сплавов в результате взаимодействия их с агрессивной окружающей средой. Данный процесс протекает *самопроизвольно* ($\Delta G_{\text{коррозии}} < 0$), следствием чего является термодинамическая неустойчивость металлов. В результате коррозии металл окисляется, окислитель в окружающей среде восстанавливается.

По механизму протекания процесса различают *химическую* и *электрохимическую коррозию*. Сущность химической коррозии сводится к непосредственному взаимодействию металла с окислителем окружающей среды, в результате электроны от металла переходят к окислителю. Процессы окисления и восстановления происходит на одних и тех же участках поверхности металла. Коррозия по химическому механизму протекает в неэлектропроводящих средах: атмосфере сухих газов, растворах неэлектролитов.

Коррозия по *электрохимическому механизму* протекает в средах, проводящих электрический ток: влажной атмосфере, почве, растворах электролитов. Сущность электрохимической коррозии сводится к возникновению и работе коррозионных (короткозамкнутых гальванических) элементов. При этом процессы окисления и восстановления идут на различных участках поверхности металла, что сопровождается движением электронов внутри металла.

На *анодных* участках поверхности металла идет его *окисление*:



где Me^0 – металл в виде простого вещества;

Me^{n+} – металл в окисленном состоянии;

на *катодных* – *восстановление* окислителя:



где Ox – молекула (например, O_2) или ион (например, H^+) окислителя;

Red – частица окислителя в восстановленной форме.

Катодный процесс чаще всего сводится в *нейтральной и щелочной среде* к восстановлению кислорода, растворенного в воде:



и в *кислой среде* к восстановлению ионов водорода:



или кислорода:



На скорость коррозии влияют как внутренние факторы (неоднородность сплава по химическому и фазовому составам, дефекты кристаллической решетки, наличие примесей и др.), так и внешние (реакция среды, наличие ионов – активаторов коррозии, агрессивных газов и др.).

К важнейшим методам защиты металлов от коррозии относятся следующие:

1. Защита поверхности металлов покрытиями, изолирующими металл от окружающей среды. Покрытия могут быть металлические и неметаллические и образованные в результате химической и электрохимической обработки металлов.

2. Электрохимические методы защиты – протекторный, анодный и катодный.

Протекторный метод основан на присоединении к защищаемому металлу протекторов – листов более активного металла или сплава.

При анодной защите защищаемый металл при растворении покрывается пассивной пленкой.

При катодной защите защищаемая конструкция присоединяется к отрицательному полюсу источника постоянного тока и становится катодом.

3. Воздействие на окружающую среду – введение *ингибиторов* – органических и неорганических веществ, замедляющих коррозию; удаление из среды агрессивных газов (O_2 , SO_2 , HCl , CO_2) физическими и химическими методами.

4. Легирование металлов – в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивность металла.

Решение типовых задач

Задача 1. Сталь (в первом приближении – железо) содержит примеси кобальта и находится во влажной атмосфере ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$). Запишите схему возникающего коррозионного элемента, а также анодный и катодный процесс.

Решение. Значения стандартных электродных потенциалов: $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} = -0.44 \text{ В}$; $E^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0} = -0.28 \text{ В}$. Следовательно, в коррозионном элементе более активный металл железо будет анодом, а кобальт – катодом.

Схема коррозионного элемента:

(анод) Fe | H₂O + O₂ | Co (катод).

Процессы на электродах коррозионного элемента:

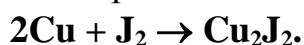
анод: $2\text{Fe}^0 - 4e \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}$, окисление;

катод: $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e \rightarrow 4\text{OH}^-$, восстановление.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ

1. Коррозия меди при контакте с йодом

Внесите в тигель несколько кристаллов йода. Медную проволоку зачистите наждачной бумагой и прикрепите к крышке тигля. Закройте тигель крышкой, поставьте на кольцо штатива и слегка нагрейте. Через 2-3 мин. прекратите нагревание, дайте тиглю остыть и снимите с него крышку. Пронаблюдайте изменение поверхности медной проволоки в результате химической коррозии, протекающий по реакции

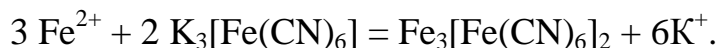


Укажите окислитель и восстановитель и составьте электронные уравнения происходящих процессов.

2. Коррозия при контакте двух металлов

Возьмите две канцелярские скрепки, в одну из них закрепите пластинку меди, в другую – гранулу цинка. В две пробирки налейте по 2-3 мл серной кислоты и 2-3 капли красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и опустите в одну пробирку скрепку с медью, в другую – с цинком.

Укажите, какой из металлов корродирует (окисляется) в первом и втором случаях, имея в виду, что только присутствие ионов Fe^{2+} окрашивают раствор в синий цвет вследствие образования «турнбулевой сини» $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ по уравнению



Запишите схемы двух коррозионных элементов и уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде. Укажите механизм коррозии.

3. Факторы, влияющие на скорость коррозии

А) Влияние хлорид - иона на коррозию алюминия

В две пробирки налейте по 2-3 мл сульфата меди и в каждую из них поместите по кусочку алюминия. В одну из пробирок добавьте немного кристаллического хлорида натрия. В какой пробирке быстрее окисляется алюминий? Напишите реакцию взаимодействия алюминия с сульфатом меди. Как влияет присутствие хлорид-иона на коррозию алюминия? Напишите электронные уравнения коррозионных процессов.

Б) Влияние OH иона на скорость коррозии (активаторы и ингибиторы коррозии)

Возьмите две пробирки, налейте в них по 2–3 мл соляной кислоты. В одну опустите гранулу алюминия, в другую – железную скрепку. Нагрейте обе пробирки до равномерного выделения пузырьков водорода. Запишите уравне-

ния происходящих реакций. Затем в обе пробирки добавьте около 0,5 мл концентрированного раствора NaOH. Что происходит? Запишите наблюдения в тетрадь. Какую роль играет ион OH^- в каждом рассмотренном случае?

Вопросы для самоконтроля

1. Сущность коррозии металлов и ущерб, наносимый коррозионными процессами.
2. Химическая и электрохимическая коррозия.
3. Скорость коррозии и факторы, влияющие на неё.
4. Методы защиты металлов и сплавов от коррозии.

Задания для решения

1. По какому механизму будет протекать коррозия железа с примесью цинка, если образец находится в электропроводящей среде? Напишите уравнения электродных процессов для образца, контактирующего с влажной атмосферой и раствором, имеющим слабоокислую среду.

2. Будут ли защищать железо от коррозии металлические покрытия из хрома, никеля, кадмия при нарушении их целостности? Ответ поясните, написав уравнения электродных процессов (среда кислая). Какое из указанных покрытий будет более длительное время защищать железо от коррозии, если покрытия не нарушены? Почему?

3. Можно ли проводить клепку стальных листов медью? Дайте ответ, приведя уравнения электродных процессов, проходящих при нахождении образца во влажном воздухе, содержащем CO_2 . (Электродный потенциал стали можно считать равным стандартному электродному потенциалу железа).

Примерный вариант контрольного собеседования

1. На два стальных изделия с целью защиты от коррозии нанесены металлические покрытия, первое изделие покрыто цинком, второе – оловом. Почему не корродируют изделия в том случае, если покрытия не нарушены, и почему сталь корродирует только в одном случае, если покрытия нарушены? Для доказательства составьте схемы коррозионных элементов и запишите анодные и катодные процессы.

2. Сталь содержит примеси никеля и находится в водопроводной воде, имеющей слабоокислую реакцию среды. Основной металл или примесь будет корродировать? Напишите схему коррозионного элемента и процессы на электродах, если в данных условиях



3. Анодным или катодным будет защитное покрытие стали никелем?

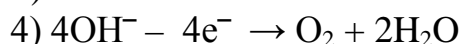
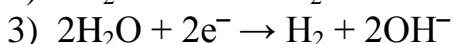
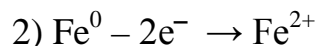
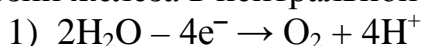
Составьте схему коррозионного элемента и напишите уравнения происходящих процессов, если покрытие нарушено, а изделие находится во влажном воздухе, где присутствует кислород.

4. Для защиты медных изделий от коррозии в качестве катодного покрытия можно использовать ...

1) Ag 2) Ni 3) Cr 4) Sn

Напишите электронные уравнения процессов, происходящих при нарушении выбранного покрытия (среда кислая). По какому механизму протекает коррозионный процесс?

5. Уравнение процесса, протекающего на аноде при электрохимической коррозии железа в нейтральной среде, ...



Напишите уравнение катодного процесса.

Литература: [1- гл. 10, § 10.1 – 10.4]; [2- гл. 16, § 196]; [3- гл.5, § 21].

Тема 10. ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Теоретические сведения

Основным элементом, входящим в состав органических соединений, является углерод. Поэтому А.М.Бутлеров определил органическую химию как *химию соединений углерода*. Однако существуют простые вещества, содержащие углерод (СО; СО₂, CS₂, соли синильной кислоты и др.), которые относят к неорганическим соединениям и изучают в курсе общей или "неорганической химии". Учитывая это, более точно органическую химию следует определять как химию углеводородов и их производных, в состав которых могут входить почти все элементы периодической системы.

Органические соединения очень многочисленны, отличаются большим многообразием превращений и имеют большее значение в жизни и хозяйственной деятельности человека (пластмассы, каучуки, химические волокна, моторное топливо, ионообменные смолы, смазочные масла, красители, лекарственные препараты, моющие вещества и т.д.).

Связи в органических соединениях ковалентные, преимущественно неполярные, поэтому для них характерна летучесть и низкая температура кристаллизации. Органические соединения могут иметь линейное, разветвленное и циклическое строение. Атомы углерода образуют между собой одинарные (σ), двойные и тройные (σ и π) связи.

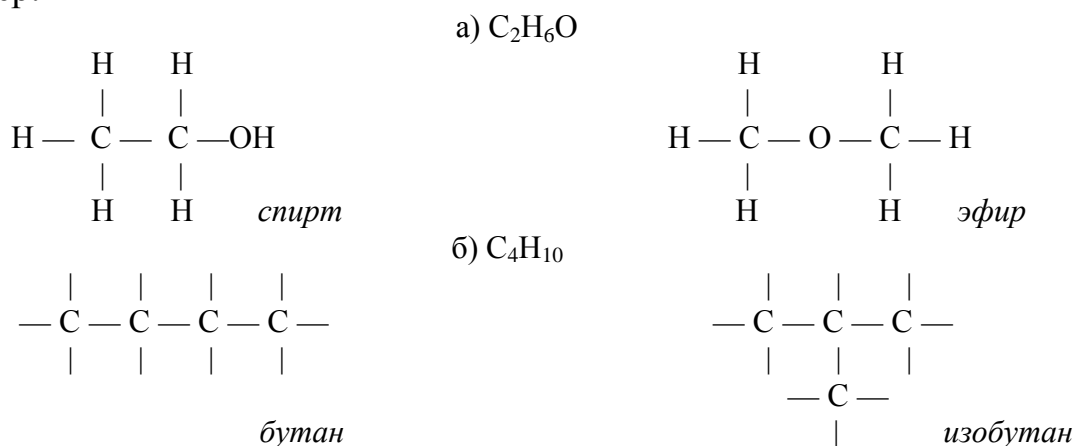
Эти особенности химической природы углерода, важнейшего элемента органических соединений, обуславливают многочисленность и большое разнообразие углеводородов и их производных.

Фундаментальная теория органической химии – *теория химического строения А.М. Бутлерова*, сущность которой заключается в следующем.

1. Все химические соединения имеют определенный порядок связи атомов в молекуле, т.е. строение. Атомы соединены друг с другом химическими связями в соответствии с их валентностью. Углерод в органических соединениях практически всегда четырехвалентен.

2. Свойства вещества определяются качественным, количественным составом, строением. Это положение теории доказывает явление изометрии. Изомеры – вещества, имеющие одинаковый состав, но разное строение, а потому и разные свойства.

Например:



3. Изучая физические и химические свойства вещества, можно познать его строение и, наоборот, зная строение вещества, можно многое сказать о его свойствах.

4. Химические свойства атомов и атомных группировок не являются постоянными, а зависят от других атомов молекулы. При этом наиболее сильное влияние атомов наблюдается в том случае, если они связаны непосредственно. Теория химического строения А.М. Бутлерова позволила не только систематизировать накопленный многими исследователями материал, но и понять тесную связь между строением и свойствами вещества, целенаправленно проводить синтез новых веществ и предвидеть результаты многих проводимых исследований.

По *строению основной цепи* органические соединения делятся на ряды: алифатические, карбоциклические, гетероциклические (рис. 10.1):

Представители одного гомологического ряда, отличающиеся друг от друга на различное число групп CH₂ (гомологическая разница) и характеризующиеся похожими свойствами, называются гомологами.

При замене в молекуле углеводорода одного или нескольких атомов водорода на определенные группы атомов (функциональные группы) образуются различные

классы органических соединений (табл. 10.1). Функциональные группы и обуславливают важнейшие химические свойства органических соединений.

Молекула органического соединения может быть представлена двумя фрагментами:

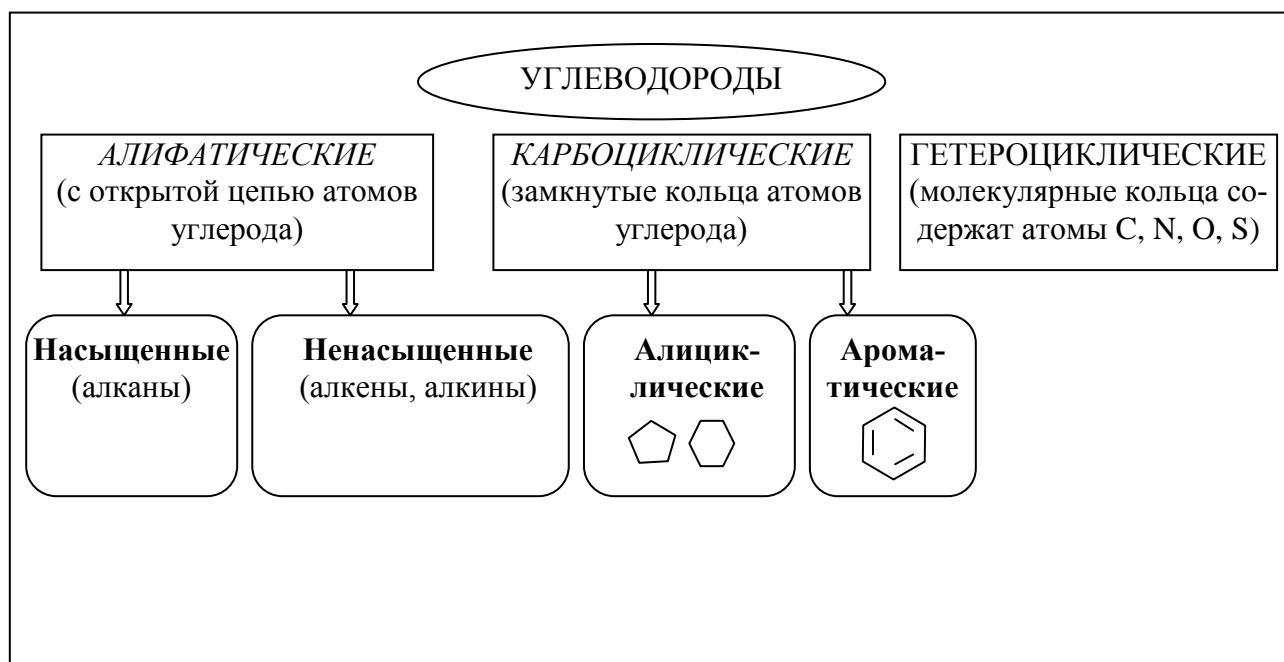
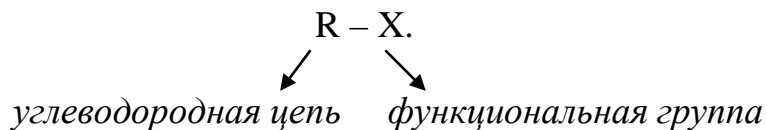


Рис. 10.1. Классификация органических соединений по строению основной цепи

Важнейшие классы органических соединений представлены в табл. 10.1.

Таблица 10.1

Классы органических соединений

Классы органических соединений	Функциональная группа	Примеры соединений
Углеводороды	$\text{R} - \text{H}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ <i>этан</i>
Галогенопроизводные	$\text{R} - \text{Hal}$	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$ <i>винилхлорид</i>
Спирты	$\text{R} - \text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}$ <i>этиловый спирт</i>
Фенолы		$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH}$ <i>фенол</i>
Альдегиды	$\text{R} - \text{C} = \text{O}$	$\text{CH}_3 - \text{COH}$ <i>уксусный альдегид</i>
Кетоны		$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ <i>ацетон</i>

Карбоновые кислоты	R – COOH	CH ₃ – COOH <i>уксусная кислота</i>
Нитросоединения	R – NO ₂	C ₆ H ₅ – NO ₂ <i>нитробензол</i>
Амины	R – NH ₂	CH ₃ – NH ₂ <i>метиламин</i>
Металлорганические соединения	R – Me	(C ₂ H ₅) ₄ Pb <i>тетраэтилсвинец</i>

Номенклатура органических соединений (углеводородов)

Называть соединения по систематической номенклатуре нужно руководствуясь следующими положениями:

- записывают углеродную цепь молекулы с боковыми ответвлениями (заместители);
- в молекуле углеводорода выбирают самую длинную цепь и нумеруют атомы углерода с того конца, к которому ближе заместители;
- называть углеводород начинают с заместителей, указывая вначале место (цифрой) заместителя в цепи, затем - заместитель, а в конце - основную цепь. Если в цепи несколько одинаковых заместителей, то их число обозначают греческими числительными **ди-, три-, тетра-**;
- заместитель называют так же, как и основную цепь, заменяя окончание **-ан** на **-ил**.

Например,

Углеводороды	Радикалы
CH ₄ - метан	CH ₃ – метил
C ₂ H ₆ - этан	CH ₃ -CH ₂ — этил
C ₃ H ₈ - пропан	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ — пропил $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ изопропил
C ₄ H ₁₀ - бутан	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ — бутил $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ втор.бутил $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ изобутил $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ трет.бутил

Решение типовых задач

Задача 1. Какие из следующих углеводородов: C₅H₁₂, C₇H₁₄, C₈H₁₄, C₂H₆ являются предельными?

Решение. К предельным углеводородам относятся алканы. Для гомологического ряда алканов общая формула имеет вид C_nH_{2n+2} . Из представленных углеводородов этой формуле соответствуют только C_5H_{12} , C_2H_6 .

Задача 2. Для каждого из исходных веществ C_6H_{14} , C_7H_{16} , C_8H_{14} приведите формулу одного гомолога, отличающегося на две гомологических разности и назовите их.

Решение. Гомологи – это вещества имеющие сходное химическое строение и следовательно, сходные химические свойства, но отличающиеся друг от друга на одну или несколько групп атомов CH_2 (гомологическая разность). Таким образом, для углеводорода C_6H_{14} таким гомологом является C_4H_{10} – это бутан, для C_7H_{16} – C_5H_{12} – это пентан, для C_8H_{14} – C_6H_{10} – это гексин.

Задача 3. Какие из перечисленных ниже соединений являются изомерами: а) 2-метилгексан, б) 3-метилгептан, в) 3-этилгексан, г) 2,2-диметилгептан, д) 2,4-диметилгексан.

Решение. Изомеры – это вещества, имеющие одинаковую молекулярную формулу, но разное химическое строение и свойства. Таким образом, из представленных соединений изомерами являются б), в), д) так как их общая формула C_8H_{18} .

Задача 4. В цепочке превращений: $C_2H_4 \xrightarrow{HCl} X_1 \xrightarrow{Na} X_2$

вещество X_2 называется ...?

Решение. 1) В результате реакции гидрогалогенирования этена образуется хлорэтан $C_2H_4 + HCl \rightarrow C_2H_5Cl (X_1)$

2) При нагревании хлорэтана с натрием образуется бутан – это реакция Вюрца $2C_2H_5Cl + 2Na \rightarrow C_4H_{10} + 2NaCl (X_2)$

Задача 5. Органическое вещество содержит углерод (массовая доля 84,21%) и водород (15,79%). Плотность паров вещества по воздуху составляет 3,93. Определите формулу этого вещества.

Решение. Представим формулу вещества в виде C_xH_y . Выбираем для расчетов образец вещества массой 100 г. Определяем массу и количества вещества углерода и водорода в этом образце:

$$m(C) = m(\text{вещества}) \cdot \omega(C); m(C) = 100 \cdot 0,8421 \text{ г} = 84,21 \text{ г};$$

$$m(H) = m(\text{вещества}) \cdot \omega(H); m(H) = 100 \cdot 0,1579 \text{ г} = 15,79 \text{ г};$$

$$v(C) = m(C) : M(C); v(C) = 84,21 \text{ г} : 12 \text{ г/моль} = 7,02 \text{ моль};$$

$$v(H) = m(H) : M(H); v(H) = 15,79 \text{ г} : 1 \text{ г/моль} = 15,79 \text{ моль}.$$

Находим отношение количеств веществ водорода и углерода, входящих в состав соединения:

$$v(H) : v(C) = 15,79 \text{ моль} : 7,02 \text{ моль} = 2,25.$$

Это отношение равно отношению коэффициентов y и x , то есть

$$y : x = 2,25. \quad (a)$$

Зная плотность паров углеводорода по воздуху, рассчитаем его молярную массу:

$$M(C_xH_y) = 29 D_{\text{воз}}; M(C_xH_y) = 29 \cdot 3,93 \text{ г/моль} = 114 \text{ г/моль}$$

Молярная масса может быть представлена в виде:

$$M(C_xH_y) = M(C) \cdot x + M(H) \cdot y; M(C_xH_y) = 12x + y.$$

Получаем $12x + y = 114$ (б)

Решаем систему уравнений (а) и (б), находим: $x = 8, y = 18$, то есть формула углеводорода C_8H_{18} , это октан.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение органической химии.
2. Перечислите основные положения при помощи которых называют органические соединения.
3. В чем различия между гомологами и изомерами?

Задания для решения

1. Представьте структурные формулы изомеров соединения с валовой формулой C_6H_{10} , напишите формулы ближайших гомологов, назовите все соединения по систематической номенклатуре.
2. Напишите структурную формулу 2,5,5- триметил-6-изопропилдекан-1, обозначьте вторичные и третичные атомы углерода.
3. Среди представленного ряда углеводородов выберите изомеры и гомологи: 3-метилпентан, 2,2,3 – триметилбутан, бутан.

Примерный вариант контрольного собеседования

1. Представьте структурные формулы изомеров соединения с валовой формулой C_6H_{10} , напишите формулы ближайших гомологов, назовите все соединения по систематической номенклатуре.
2. Среди следующих представителей углеводородов выберите изомеры и гомологи: 3-метилпентан, 2,2 – диметилбутан, бутан, 2-метилпентан.
3. Представьте схему последовательного окисления пропана. С помощью химических реакций отличите пропан, пропен и пропиен.
4. Осуществите превращения по схеме:



Литература: [1 - гл. 13, § 13.1 – 13.3]; [2- гл. 15, § 160 - 177].

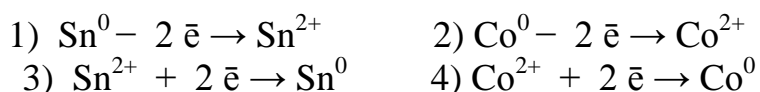
ПРИМЕРНЫЙ ВАРИАНТ ТЕСТИРОВАНИЯ (ДЛЯ ДИФФЕРЦИРОВАННОГО ЗАЧЕТА)

Вариант №1

1. Квантовое число m_s характеризует...
- 1) форму электроннй орбитали
 - 2) собственный магнитный момент
 - 3) ориентацию электроннй орбитали
 - 4) энергию электроннй орбитали
2. Оксиды образуются при
- 1) растворении негашёной извести
 - 2) горении железа в хлор
 - 3) растворении хлора в воде
 - 4) горении природного газа
3. Степень электролитической диссоциации может принимать значения
- 1) $\alpha > 1$ и $\alpha = 0$
 - 2) $\alpha > 1$ и $\alpha < 1$
 - 3) $\alpha < 1$ и $\alpha = 1$
 - 4) $\alpha \leq 0$ и $\alpha \geq 0$
4. Общая сумма коэффициентов в уравнении реакции $\text{FeSO}_4 + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ равна...
- 1) 13
 - 2) 29
 - 3) 12
 - 4) 17
5. При увеличении объёма системы $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightarrow 2 \text{HI}_{(\text{г})}$ в 3 раза скорость реакции ...
- 1) уменьшится в 6 раз
 - 2) увеличится в 9 раз
 - 3) увеличится в 6 раз
 - 4) уменьшится в 9 раз

Вариант №2

1. При работе гальванического элемента, состоящего из кобальтового и оловянного электродов, помещённых в 0,1 М растворы своих солей, на аноде протекает реакция



Ответ подтвердите, вычислив значения электродных потенциалов, величину ЭДС и составив схему процессов на аноде и катоде. Запишите токообразующую реакцию.

2. Коэффициент перед окислителем в уравнении $\text{HNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ равен...

- 1) 5
- 2) 7
- 3) 2
- 4) 10.

Определите степени окисления всех веществ, участвующих в реакции, напишите уравнения процессов окисления и восстановления и рассчитайте коэффициенты в данной реакции.

3. Для увеличения скорости обратной реакции $4 \text{HCl}_{(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})} + 2 \text{Cl}_{2(\text{газ})}$ в 16 раз парциальные давления продуктов реакции следует увеличить в _____ раз
1) 16 2) 8 3) 4 4) 2

Запишите кинетические уравнения прямого и обратного процесса и подтвердите ответ расчётом.

4. Сокращённому ионно-молекулярному уравнению



1) Na_3PO_4 и FeCl_3 2) Na_3PO_4 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 3) H_3PO_4 и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Правильность ответа подтвердите, написав уравнения в молекулярной и ионно-молекулярной форме, укажите названия всех соединений.

5. Напишите структурные формулы соединений по их названию: а) 2-метил-4-пропилнонан (C_9H_{20} –нонан), б) 2,2,4,4-тетраметилпентан, в) 2,5,6-триметиллоктан, г) 2-метилбутан, д) 5-изобутилдекан.

ТЕМЫ РЕФЕРАТОВ

1. *Основные положения квантовой механики:*

- а) экспериментальные факты, подтверждающие сложность строения атома;
- б) достоинства и недостатки теории Н. Бора;
- в) двойственность природы микрочастиц;
- г) волновая функция и уравнение Э. Шредингера.

2. *Открытие и утверждение периодического закона Д.И. Менделеева:*

- а) попытки классификации элементов до Д.И. Менделеева;
- б) открытие периодического закона;
- в) испытания и триумф периодического закона.

3. *Квантово-механическая трактовка химической связи:*

- а) метод валентных связей;
- б) метод молекулярных орбиталей.

4. *Основные типы химической связи и строение твердых тел и жидкостей:*

- а) ковалентные (атомные) кристаллы; б) твердые тела с ионной решеткой;
- в) строение металлов; г) молекулярные кристаллы;
- д) водородная связь.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы учебного пособия по химии предоставляют возможность студенту накопить познавательные и прикладные знания, которые найдут применение в их будущей профессиональной деятельности, позволят ответить на вопросы о возможности использования изученных ими веществ в будущей профессии.

Выполнение практических и лабораторных работ развивает у студентов навыки самостоятельного логического мышления и способность интегрировать полученные знания применительно к решению конкретных задач профессиональной деятельности.

Библиографический список

1. Рудзитис, Гунтис Екабович. Химия. 10 класс [Текст] : учебник для общеобразовательных организаций с приложением на электронном носителе (DVD) : базовый уровень : рекомендовано Министерством образования и науки Российской Федерации / Рудзитис Гунтис Екабович, Фельдман Фриц Генрихович. - Москва : Просвещение, 2014 (Смоленск : Смол. полиграф. комбинат, 2014). - 224 с. : ил. + Приложение (1 электрон. опт. диск). - Предм.-алф. указ.: с. 220-222.

2. Рудзитис, Гунтис Екабович. Химия. 11 класс [Текст] : учебник для общеобразовательных организаций с приложением на электронном носителе (DVD) : базовый уровень : рекомендовано Министерством образования и науки Российской Федерации / Рудзитис Гунтис Екабович, Фельдман Фриц Генрихович. - Москва : Просвещение, 2014 (Смоленск : Смол. полиграф. комбинат, 2014). - 223 с. : ил. + Приложение (1 электрон.-опт. диск). - Предм. указ.: с. 220-221.

3. Макарова, О. В. Неорганическая химия : Учебное пособие / О. В. Макарова ; Макарова О. В. - Саратов : Ай Пи Эр Медиа, 2010. - 99 с. URL: <http://www.iprbookshop.ru/730>

4. Титаренко, А. И. Органическая химия : Учебное пособие / А. И. Титаренко; Титаренко А. И. - Саратов : Ай Пи Эр Медиа, 2010. - 131 с. URL: <http://www.iprbookshop.ru/731>

Дополнительные источники:

1. Новошинский И.И., Новошинская Н.С. Химия. 10 класс. Базовый уровень: Учебник для общеобразовательных учреждений.– 2-е издание. - М.: ООО «ТИД «Русское слово – РС», 2008. – 176 с.

2. Новошинский И.И., Новошинская Н.С. Органическая химия. 11 класс. Базовый уровень: Учебник для общеобразовательных учреждений.– 3-е издание. - М.: ООО «ТИД «Русское слово – РС», 2009. – 176 с.
3. Глинка Н.Л. Общая химия: учебник [Текст] /Н.Л. Глинка. – М.: КНОРУС, 2011. – 752 с.
4. Габриелян О.С. Химия. 8 класс.: учебник для общеобразовательных учреждений / О.С. Габриелян. – 12-е издание., стереотип. - М.: Дрофа, 2007. – 267, [5] с.: ил.
5. Габриелян О.С. Химия. 9 класс.: учебник для общеобразовательных учреждений / О.С. Габриелян. – 13-е издание. - М.: Дрофа, 2008. – 267, [5] с.: ил.
6. Габриелян О.С. Химия. 11 класс.: учебник для общеобразовательных учреждений / О.С. Габриелян, Г.Г. Лысова. – 6-е издание. - М.: Дрофа, 2006. – 362, [6] с.: ил.

Учебное издание

ХИМИЯ

Учебное пособие
для учащихся факультета
среднего профессионального образования

Составители:
Вострикова Галина Юрьевна
Хорохордина Елена Алексеевна

Отпечатано в авторской редакции
Подписано в печать 10.11. 2015. Формат 60x84 1/16. Уч.-изд. л. 5,75.
Усл.-печ. л.5,8. Бумага писчая. Тираж 325 экз. Заказ №

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии издательства учебной литературы
и учебно-методических пособий Воронежского государственного
архитектурно-строительного университета
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84