

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Агрономический факультет

ХИМИЯ

**Учебно -методические указания по изучению
дисциплины и выполнению контрольных работ**

НОВОСИБИРСК 2022

УДК 543 (076.1)

ББК 24.4, я 7

Кафедра химии

Составители:

Ю.И. Коваль, канд. биол. наук, доц.

И.В. Васильева, канд. техн. наук, доц.

Рецензент: канд. хим. наук, доцент А.С. Хомченко (НГПУ)

Химия: уч. -метод. указания по изучению дисциплины и выполнению контрольных работ / Новосиб. гос. аграр. ун-т; Агроном. фак.; сост.: Ю.И. Коваль, И.В. Васильева. – Новосибирск: ИЦ НГАУ «Золотой колос», 2022. – 165с.

Учебно- методические указания содержат теоретические основы и задания для выполнения контрольных работ по основным разделам дисциплины «Химия».

Предназначены для студентов Биолого-технологического факультета **заочной формы обучения**, обучающихся по направлениям подготовки:

36.03.02 *Зоотехния*,

35.03.07 *Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции*.

Утверждены и рекомендованы к изданию учебно-методическим советом биолого-технологического факультета (протокол № 1 от 18 января 2022 г.)

© Новосибирский государственный аграрный университет, 2022

ВВЕДЕНИЕ

Настоящие учебно- методические указания составлены в соответствии с требованиями федеральных государственных образовательных стандартов и рабочими программами по химии для студентов *заочной формы* обучения по направлениям подготовки:

36.03.02 *Зоотехния,*

35.03.07 *Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции.*

Указания предназначены для самостоятельной работы студентов заочной формы обучения и проверки знаний теоретического и практического курсов по основным разделам дисциплины «Химия». В них включены примеры решения типовых задач по основным разделам изучаемой дисциплины, а также задачи и упражнения для выполнения контрольной работы.

В приложении приведены справочные материалы, необходимые для выполнения контрольных заданий.

Представлен список рекомендуемой литературы.

К написанию контрольной работы следует приступать после изучения соответствующего раздела теоретического курса. Выполнение контрольной работы является одним из обязательных условий для получения допуска к экзамену (зачету).

НОМЕРА ЗАДАНИЙ ДЛЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

Последняя цифра шифра	Предпоследняя цифра шифра									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	1,39,43 , 64,94, 107,12 6 165,20 1 211,23 4 240,31 7 341,35 2	20,40, 44,65, 73,106, 136,16 6 200,22 1 236,24 1 318,34 0362	21,41, 45,66, 74,99, 146,16 7 199,20 5 238,24 2 319,33 9353	17,30, 46,67, 75,100, 127,16 8 198,21 5 228,24 3 320,33 8363	18,29, 47,68, 76,101, 137,16 9 192,22 5 239,24 4 321,33 7354	14,28, 48,69, 77,102, 147,17 0 191,20 9 229,24 5 322,33 6364	15,27 49,70, 78,103, 128,17 1 200,21 9 231,24 6 323,33 5355	11,26, 50,71, 79,104, 138,17 2 183,20 3 233,24 7 324,33 4365	12,25, 51,72, 80,105, 148,17 3 201,21 3 235,24 8 325,33 3356	8,24 ,52,63, 81,106, 129,17 4 182,22 3 237,24 9 326,33 2366
1	2,28,62 , 65,91, 116,12 7 164,19 7 210,23 5 259,32 7 331,35 3	19,29 ,61,66, 90,115, 137,16 3 196,22 0 237,25 8 328,33 0363	22,30, 60,67, 89,114, 147,16 2 195,20 4 239,25 7 329,35 1354	16,31, 59,68, 88,113, 128,16 1 194,21 4 229,25 6 317,35 0364	19,26, 58,69, 87,112, 138,16 0 193,22 4 238,25 5 318,34 9355	13,29 ,57,70, 86,111, 148,15 9 190,20 8 228,25 4 319,34 8365	16,24, 56,71, 85,110, 129,15 8 199,21 8 230,25 3 320,34 7356	10,27, 55,72, 84,109, 139,15 7 182,20 2 232,25 2 321,34 6366	13,42, 54,63, 83,108, 149,15 6 200,21 2 234,25 1 322,34 5357	7,25, 53,64, 82,107, 130,15 5 183,22 2 236,25 0 323,34 4367
2	3,39 44,66, 92,117, 128,17 2 193,20 9 236,26 0 324,34 3354	18,38, 45,67, 93,118, 138,17 3 192,21 9 238,26 1 325,34 2364	23,37, 46,68, 94,119, 148,17 4 191,20 3 228,26 2 326,34 1355	15,32, 47,69, 95,120, 129,17 5 190,21 3 230,26 3 327,34 0365	20,24, 48,70, 96,121, 139,17 6 194,22 3 237,26 4 328,33 9356	12,30, 49,71, 97,122, 149,17 7 189,20 7 239,26 5 329,33 366	17,42, 50,72, 98,123, 130,17 8 198,21 7 229,26 6 317,33 7357	9,28, 51,63, 73,124, 140,17 9 183,22 7 231,26 7 318,33 6367	14,41, 52,64, 74,125, 150,18 0 199,21 1 233,26 8 319,33 5358	6,26, 43,65, 75,99, 131,18 1 184,22 1 235,26 9 320,33 4368
3	4,29,61 , 67,85, 109,12 9 171,18 0 171,18 9 208,23 7 279,32 1 333,35 5	17,30, 60,68, 84,108, 139,17 9 169,18 7 188,21 8 239,27 9 277,32 3 322,33 2365	, 69,83, 107,14 9 169,18 7 202,22 9 277,32 6 324,33 331,35 6	14,27, 58,70, 82,106, 130,16 10 180,21 2 231,27 6 324,33 0366	21,42 ,57,71, 81,105, 140,16 7 195,22 2 236,27 5 325,35 1357	11,25, 56,72, 80,104, 150,16 6 188,20 6 238,27 4 326,35 0367	18,41, 55,63, 79,103, 131,16 5 197,21 6 228,27 3 327,34 9358	8,29, 54,64, 78,102, 141,16 4 184,22 6 230,27 2 328,34 8368	15,40, 53,65, 77,101, 151,16 3 198,21 0 232,27 1 329,34 7359	5,27, 62,66, 76,100, 132,16 2 185,22 0 234,27 0 317,34 6369
4	5,31,57 68,86, 110,13 0	16,32, 43,69, 87,111, 140,18 0	2,33,44 , 70,88, 112,15 0	13,28, 45,71, 89,113, 131,15 5	22,41, 46,72, 90,114, 141,15 6	10,26, 47,63, 91,115, 151,15 7	19,40, 48,64, 92,116, 132,15 8	7,30,49 , 65,93, 117,14 2	16,39, 50,66, 94,118, 152,16 0	4,28,51 , 67,95, 119,13 3

	179,18 5 207,23 8 280,31 8 345,35 6	184,21 7 228,28 1 319,34 4366	181,18 3 227,23 0 282,32 0 343,35 7	182,21 1 232,28 3 321,34 2367	197,22 1 235,28 4 322,34 1358	187,20 5 237,28 5 323,34 0368	196,21 5 239,28 6 324,33 9359	159,18 5 225,22 9 287,32 5 338,36 9	197,20 9 231,28 8 326,33 7360	161,18 6 219,23 3 289,32 7 336,37 0
5	6,26,52 69,79, 102,13 1 178,19 6 206,23 9 299,32 8 335,35 7	15,25, 53,70, 78,101, 141,17 7 201,21 6 229,29 8 329,33 4367	3,24,54 , 71,77, 100,15 1 176,20 0 226,23 0 297,31 7 333,35 8	12,25, 55,72, 76,99, 132,17 5 199,21 0 233,29 6 318,33 2368	23,40, 56,63, 75,125, 142,17 4 198,22 0 234,29 5 319,33 1359	9,31,58 , 64,74, 124,15 2 173,18 4 204,23 4 294,32 0 330,36 9	20,39, 59,65, 73,123, 133,17 2 171,18 6 224,22 8 292,32 2 321,35 0 1360	6,31,60 , 66,98, 122,14 3 171,18 6 224,22 8 292,32 2 350,37 0	17,38, 61,67, 97,121, 153,17 0 196,20 8 218,23 2 290,32 4 348,35 2	
6	7,34,46 , 70,80, 103,13 2 159,19 4 205,22 8 300,32 5 347,35 8	14,35, 62,71, 81,104, 142,16 0 195,21 5 230,30 1 326,34 6 368	4,36,43 , 72,82, 105,15 2 161,19 7 225,23 2 302,32 7 345,35 9	11,33, 44,63, 83,106, 133,16 2 198,20 9 234,30 3 328,34 4369	1,39,45 , 64,84, 107,14 3 163,19 6 219,23 3 304,32 9 343,36 0	8,32,50 , 65,85, 108,15 3 164,18 5 203,23 3 305,31 7 342,37 0	21,38, 47,66, 86,109, 134,16 5 194,21 3 237,30 6 318,34 1361	5,32,48 , 67,87, 110,14 4 166,18 7 223,23 9 307,31 9 340,35 2	18,37, 49,68, 88,111, 154,16 7 195,20 7 229,30 8 320,33 9362	2,30,56 , 69,89, 112,13 5 168,18 8 217,23 1 309,32 1 338,35 3

Последняя цифра шифра	Предпоследняя цифра шифра									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
7	8,40,58, 71,73, 122,133 158,193 204,229 250,322 337,359	13,41, 57,72, 98,121, 143,157 192,214 231,245 323,3363 69	5,42,61, 63,97, 120,153 156,191 224,233 240,324 335,360	10,34, 60,64, 96,119, 134,155 190,208 235,316 325,3343 70	2,38,59, 65,95, 118,144 181,199 218,232 315,326 333,361	7,33,53, 66,94, 117,154 180,184 202,234 314,327 332,362	22,37, 62,67, 93,116, 135,179 193,212 236,313 328,3313 62	4,33,52, 68,92, 115,145 178,188 222,238 312,329 330,353	19,36, 51,69, 91,114, 126,177 194,206 228,311 317,351 363	1,31,55, 70,90, 113,136 176,189 216,230 310,318 350,354
8	9,27,45, 72,74, 123,134 166,189 203,230 255,319 349,360	12,26, 46,63, 75,124, 144,167 188,213 232,260 320,348 370	6,25,47, 64,76, 125,154 168,187 223,234 265,321 347,361	9,35,43, 65,77, 99,135, 169,186 207,236 270,322 346,352	3,37,44, 66,78, 100,145 170,201 217,233 275,323 345,362	6,34,54, 67,79, 101,126 171,182 227,233 280,324 344,353	23,36, 49,68, 80,102, 136,172 192,211 235,285 325,3433 63	3,34,50, 69,81, 103,146 173,189 221,237 290,326 342,354	20,35, 48,70, 82,104, 127,174 193,205 239,295 327,341 364	23,32, 57,71, 83,105, 137,175 190,215 229,300 328,3403 55
9	10,24, 53,63, 93,117, 135,165 185,202 231,307 329,339 361	11,42, 60,64, 92,116, 145,164 184,212 233,297 317,338 352	7,38,62, 65,91, 110,126 163,183 222,235 287,318 337,362	8,37,61, 66,90, 111,136 162,182 206,237 277,319 336,353	4,36,51, 67,89, 112,146 161,200 216,230 267,320 335,363	5,35,59, 68,88, 113,127 160,201 226,232 247,322 333,364	1,24,52, 69,87, 114,137 159,190 210,234 247,322 333,364	2,35,56, 70,86, 115,147 158,189 220,236 315,323 332,355	21,34, 55,71, 85,109, 128,157 192,204 238,310 324,331 365	22,33, 58,72, 84,108, 138,156 191,214 228,305 325,330 356

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ РАБОТ

Перед выполнением контрольной работы необходимо:

1. Предварительно повторить (изучить) теоретический материал по соответствующей теме, используя конспекты лекций, учебники и методические пособия.
2. Контрольные работы выполняют в отдельных тетрадях, четко указывают фамилию, имя и отчество студента, название факультета, направление подготовки, курс, номер группы и номер варианта.
3. При оформлении работ необходимо соблюдать порядок блоков и заданий, полностью переписывать задания и давать четкие развернутые ответы. Указывать требуемые схемы химических реакций с условиями их проведения и названиями образующихся веществ.

Критерии оценки контрольных работ

«Зачтено» – выполнено 60–100% заданий (9–15 заданий)*;
«Не зачтено» < 60 % (< 9 заданий)*.

* Количество необходимых для выполнения заданий приведено с учетом исчерпывающего и грамотного ответа.

Содержание отдельных разделов и тем

Введение. Предмет и задачи химии. Основные понятия и законы химии. Основные классы неорганических соединений. Современные тенденции, направления и перспективы развития науки.

Раздел 1. Химические системы

Тема 1.1 Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева. Периодический закон и периодическая система. Изменение металлических и неметаллических свойств элементов. *Электронное строение атома.* Современное строение атомов. Основные положения и понятия квантовой механики. Запрет Паули. Правило Хунда. Правило Клечковского. Электронные формулы.

Тема 1.2 Химическая связь. Природа химической связи. Метод валентных связей. Метод молекулярных орбиталей. Ковалентная связь и ее виды. Ионная связь. Водородная связь. *Строение молекул.* Валентные возможности атомов. Гибридизация центрального атома. Типы гибридизации.

Раздел 2. Химическая термодинамика и кинетика

Тема 2.1 Химическая термодинамика. Понятия химической термодинамики. Энтальпия. Закон Гесса. Понятие энтропии. Энергия Гиббса. Термодинамические расчеты по реакции. *Скорость химических реакций.* Определение скорости химической реакции. Закон действия масс. Влияние температуры на скорость химической реакции. Правило Вант-Гоффа. Катализ и катализаторы. *Химическое равновесие и условия его смещения.* Химическое равновесие. Факторы, влияющие на смещение химического равновесия. Принцип Ле -Шателье. Фазовое равновесие.

Раздел 3. Основы общей химии

Тема 3.1 Растворы. Классификации растворов. Способы выражения состава растворов Классификация растворов по агрегатному состоянию и содержанию растворенного вещества. Растворы концентрированные и разбавленные. Растворимость веществ. Способы выражения концентрации растворов.

Коллигативные свойства растворов. Осмос, осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа. Законы Рауля. Криоскопия, эбуллиоскопия.

Тема 3.2 Теория электролитической диссоциации кислот, оснований и солей Свойства растворов электролитов. Кислоты, основания, соли. Теория электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации. Сильные и слабые электролиты. *Реакции ионного обмена.* Гидролиз солей Ионное произведение воды. Водородный показатель. Гидролиз солей. Основные типы гидролиза. Уравнения гидролиза. Реакции осаждения и растворения.

Тема 3.3 Окислительно-восстановительные реакции. Основные понятия. Степень окисления. Электронный баланс. Виды ОВР. Окислители и восстановители.

Раздел 4. Основы физической химии

Тема 4.1 Основные понятия электрохимии. Виды электродов. Химические источники тока

Тема 4.2 Электролиз. Коррозия металлов и способы защиты от нее

Раздел 5. Химическая идентификация. Основы аналитической химии

Тема 5.1 Методы качественного анализа. Качественные реакции. Аналитический сигнал. Дробный и систематический анализ. Аналитические группы катионов и анионов. Физико-химические методы.

Тема 5.2 Методы количественного анализа. Классификация методов количественного анализа. Характеристики основных методов анализа.

Тема 5.3 Физико-химические методы анализа. Хроматографические, спектральные и электрохимические методы: определения и классификации.

Раздел 6. Основы коллоидной химии

Тема 6.1 Основные понятия коллоидной химии. Дисперсные системы. Теория мицеллообразования. Дисперсионная среда и дисперсная фаза. Теория мицеллообразования. Агрегативная устойчивость коллоидных систем.

Раздел 7. Основы органической химии

Тема 7.1 Основные понятия органической химии. Основные понятия органической химии. Номенклатура органических соединений. Строение органических соединений. Основные механизмы химических реакций.

Тема 7.2 Особенности химии ВМС. Реакции полимеризации и поликонденсации. Высокомолекулярные соединения. Особенности химии высокомолекулярных соединений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Иванов В.Г., Гева О.Н. Основы химии: Учебник / В.Г. Иванов, О.Н. Гева. – М.: КУРС: ИНФРА-М, 2019. – 556 с. (ЭБС Инфра – М)

Мартынова Т.В. Неорганическая химия: учебник / Т.В. Мартынова, И.И. Супоницкая, Ю.С. Агеева. – М.: ИНФРА-М, 2018. – 336 с. (ЭБС Инфра – М)

Мовчан Н.И. Аналитическая химия: учебник / Н.И. Мовчан, Р.Г. Романова, Т.С. Горбунова [и др.]. – М.: ИНФРА-М, 2018. – 394 с. (ЭБС Инфра – М)

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ И ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Раздел 1.

КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Все вещества делятся на *простые* (элементарные) и *сложные*. Простые вещества состоят из одного элемента, в состав сложных входит два или более элементов. Простые вещества, в свою очередь, разделяются на металлы и неметаллы.

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

Неметаллы не обладают характерным для металлов блеском, хрупки, очень плохо проводят теплоту и электричество. Некоторые из них при обычных условиях газообразны.

Сложные вещества делят на органические, неорганические и элементоорганические.

Неорганические вещества разделяются на классы либо по составу (двухэлементные, или бинарные и многоэлементные соединения; кислородсодержащие, азотсодержащие и т.п.), либо по химическим свойствам, т.е. по функциональным признакам (кислотно-основным, окислительно-восстановительным и т.д.), которые эти вещества осуществляют в химических реакциях.

Из бинарных соединений наиболее известны *оксиды*. Среди многоэлементных соединений важную группу составляют *гидроксиды* – вещества, содержащие гидроксогруппы -ОН. Некоторые из них (основные гидроксиды) проявляют свойства оснований – NaOH, Ba(OH)₂ и т.п.; другие (кислотные гидроксиды) проявляют свойства кислот – HNO₃, H₃PO₄ и

другие; амфотерные гидроксиды способны в зависимости от условий проявлять как основные, так и кислотные свойства – $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$ и т.п.

К важнейшим классам неорганических многоэлементных соединений, выделяемым по функциональным признакам, относятся *кислоты, основания и соли*. Таким образом, каждый класс объединяет вещества, сходные по составу и по свойствам (прилож. 2, 3).

Оксиды

Оксидами называются сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород в степени окисления -2.

Общая формула оксидов: $Э_mO_n$, где: Э-элемент, m и n-количество атомов данного элемента и кислорода. В оксидах кислород присоединяется только к атомам других элементов ($Na-O-Na$, $Mg=O$, $O=C=O$, $O=Al-O-Al=O$ и др.)

За небольшим исключением (He, Ne и Ar), большинство известных химических элементов образуют соединения с кислородом, т.е. образуют оксиды, которые в обычных условиях бывают в твердом, реже – жидком и газообразном состояниях.

Классификация и номенклатура оксидов

По химическим свойствам все оксиды подразделяются на солеобразующие и несолеобразующие.

Несолеобразующие оксиды, как видно из их названия, не способны взаимодействовать с кислотами или основаниями с образованиями солей. К ним относятся N_2O , NO , SiO , CO и некоторые другие оксиды.

Солеобразующие оксиды, в свою очередь, подразделяются на основные, кислотные и амфотерные.

Основными называют оксиды, взаимодействующие с кислотами (или с кислотными оксидами) с образованием со-

лей. Основными могут быть оксиды только типичных металлов: Na_2O , K_2O , CaO , SrO и др. Присоединяя (непосредственно или косвенно) воду, основные оксиды образуют основания.

Кислотными называют оксиды, взаимодействующие с основаниями (или с основными оксидами) с образованием солей. Присоединяя (непосредственно или косвенно) воду, кислотные оксиды образуют кислоты. Кислотные оксиды образуют неметаллы: SO_2 , SO_3 , P_2O_5 , N_2O_5 , CO_2 , а также некоторые металлы находящиеся в высокой степени окисления (+5 и выше), например, CrO_3 , Mn_2O_7 . Оксид кремния (IV) SiO_2 – тоже кислотный оксид, хотя он не взаимодействует с водой, ему соответствует кремниевая кислота H_2SiO_2 , которую можно получить из SiO_2 косвенным путем. Один из способов получения кислотных оксидов – отнятие воды от соответствующих кислот, поэтому кислотные оксиды иногда называют ангидридами кислот.

Амфотерными называются оксиды, образующие соли при взаимодействии как с кислотами (кислотными оксидами), так и с основаниями (основными оксидами). Амфотерными, в большинстве своем, являются оксиды металлов со степенями окисления +3, +4, значительно реже со степенью окисления +2. Амфотерные оксиды сочетают в себе свойства и основных и кислотных оксидов, а соответствующие им гидроксиды также являются амфотерными. Следует отметить, что все амфотерные оксиды в воде практически нерастворимы, поэтому их можно получить только косвенным путем. Наиболее известными амфотерными оксидами являются: ZnO , BeO , SnO , PbO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 и др.

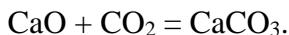
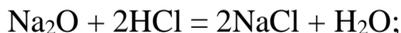
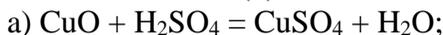
Среди соединений элементов с кислородом существуют вещества, которые к оксидам можно отнести только по составу, а по строению и свойствам к солям. К таким веществам относятся пероксиды металлов, в которых степень окисления кислорода равна -1, в отличие от оксидов, в пероксидах атомы кислорода непосредственно соединяются друг с другом.

По своей природе пероксиды представляют собой соли очень слабой кислоты – пероксида (перекиси) водорода H_2O_2 .

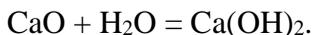
Химические свойства и способы получения оксидов

Деление солеобразующих оксидов на основные, кислотные и амфотерные обусловлено различием в их *химических свойствах*.

1. Основные оксиды взаимодействуют с кислотами (а) и кислотными оксидами (б):

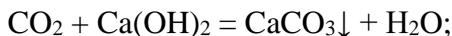
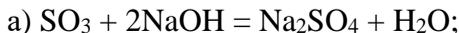


2. Основные оксиды, образованные щелочными и щелочноземельными металлами, при взаимодействии с водой образуют растворимые основания – щелочи:



Взаимодействие сопровождается выделением большого количества тепла.

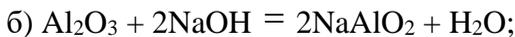
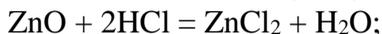
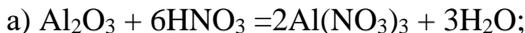
3. Кислотные оксиды взаимодействуют с основаниями (а) и основными оксидами (б):



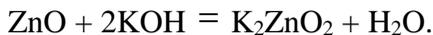
4. Все кислотные оксиды, кроме оксида кремния (IV) SiO_2 взаимодействуют с водой с образованием кислот:



5. Амфотерные оксиды, сочетая в себе свойства основных и кислотных оксидов, взаимодействуют и с кислотами (а) и со щелочами (б):

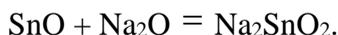
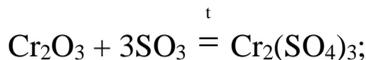


алюминат натрия



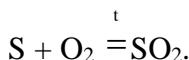
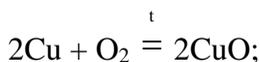
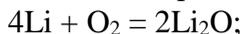
цинкат калия

6. Амфотерные оксиды при нагревании могут взаимодействовать с кислотными и основными оксидами с образованием солей:

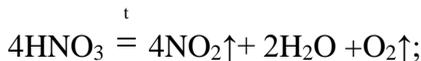
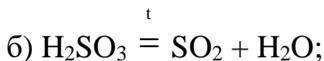
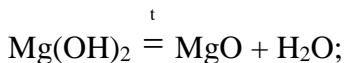
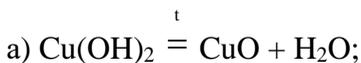


Основных *способов получения* оксидов несколько.

1. Окисление простого вещества кислородом:

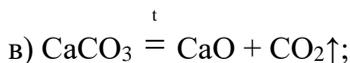


2. Разложение оснований (а), кислородсодержащих кислот (б) и их солей (в):

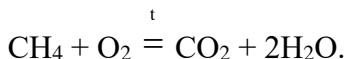
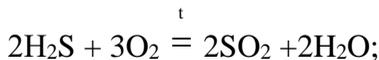


(некоторые кислоты разлагаются даже при низких температурах:

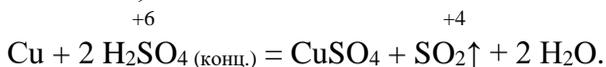




3. Горение сложных веществ:



4. Взаимодействие кислот, обладающих окислительными свойствами, с металлами и неметаллами. Например, концентрированная серная кислота при действии восстановителей образует оксиды, в которых сера проявляет более низкую степень окисления, чем в кислоте:



Основания

Общая формула оснований – Me(OH)_n . При графическом изображении формул оснований следует помнить, что атом кислорода одной валентной связью соединен с атомом водорода, а другой – с атомом металла (или группой атомов NH_4).

Классификация и номенклатура оснований

По агрегатному состоянию все основания представляют собой твердые вещества различного цвета: основания, образованные щелочными и щелочноземельными металлами – белые; гидроксиды многих d – металлов окрашены (Cu(OH)_2 – голубой, Fe(OH)_3 – бурый, Ni(OH)_2 – зеленый).

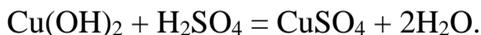
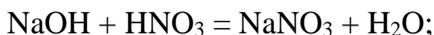
По растворимости в воде все основания делятся на растворимые и нерастворимые. К растворимым в воде основаниям относятся гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, их называют щелочами и гидроксид аммония

(NH₄OH). Среди щелочей хуже других растворяются в воде LiOH и Ca(OH)₂. Гидроксиды остальных металлов практически нерастворимы в воде: Cu(OH)₂, Fe(OH)₃, Mg(OH)₂ и др.

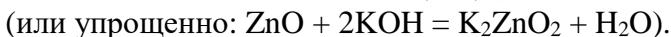
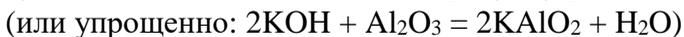
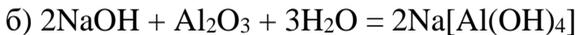
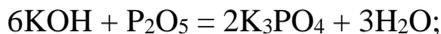
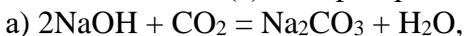
Названия оснований, согласно международной номенклатуре составляются из слова «гидроксид» и названия металла в родительном падеже. Например: NaOH – гидроксид натрия; Ba(OH)₂ – гидроксид бария; Ca(OH)₂ – гидроксид кальция. Если металл имеет переменную валентность, он может образовывать несколько оснований. В названии каждого из них указывается римскими цифрами в скобках валентность металла. Например: Fe(OH)₂ – гидроксид железа (II); Fe(OH)₃ – гидроксид железа (III).

Химические свойства и способы получения оснований

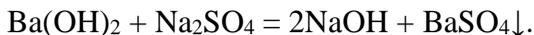
1. Общим свойством растворимых и нерастворимых оснований является их способность взаимодействовать с кислотами с образованием соответствующей соли и воды → реакция нейтрализации:



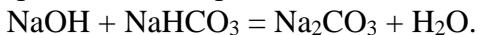
2. Растворимые в воде основания – щелочи взаимодействуют с кислотными (а) и амфотерными (б) оксидами:



3. Растворы щелочей вступают в обменные реакции с растворами солей при условии, что одним из продуктов реакции будет являться либо нерастворимое основание, либо нерастворимая соль:



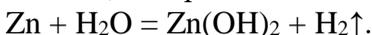
4. Растворы щелочей взаимодействуют с кислыми солями с образованием нормальных солей и воды:



5. Растворы щелочей растворяют металлы, оксиды и гидроксиды которых проявляют амфотерные свойства. Металлы, образующие амфотерные соединения (Al, Zn, Be и др.), являются активными металлами, но с водой не реагируют, т.к. при обычных условиях на их поверхности образуется тонкая пленка оксида данного металла, предохраняющая его от взаимодействия, однако, в растворе щелочи эта пленка растворяется:



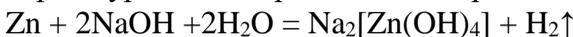
Металл, освобожденный от защитной пленки, взаимодействует с водой, содержащейся в щелочном растворе:



Образующийся при этом амфотерный гидроксид растворяется в щелочи:

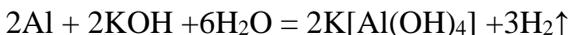


Суммарное уравнение протекающих процессов:



(или упрощенно: $\text{Zn} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\uparrow$).

Аналогично для алюминия:

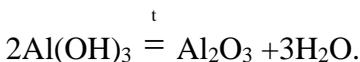
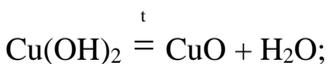


(или упрощенно: $2\text{Al} + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KAlO}_2 + 3\text{H}_2\uparrow$).

6. В растворах щелочей некоторые неметаллы диспропорционируют, т.е. проявляют и окислительные и восстановительные свойства:



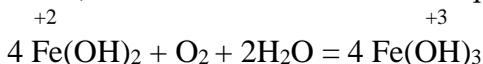
7. Нерастворимые основания подвергаются термической дегидратации:



Гидроксиды некоторых металлов разлагаются при обычной температуре:

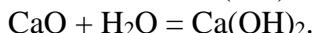
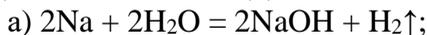


8. Гидроксиды, в которых d-металлы имеют низкие степени окисления, способны окисляться кислородом воздуха:



Основных *способов получения оснований* несколько.

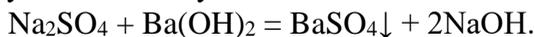
1. Растворимые в воде основания, т.е. щелочи, получают при взаимодействии щелочных или щелочноземельных металлов (а) или их оксидов (б) с водой:



2. Щелочи можно получить электролизом растворов солей, образованных щелочными или щелочноземельными металлами и бескислородными кислотами:



3. Действием щелочи на растворимую соль можно получить новую соль и новую щелочь:



4. Нерастворимые в воде основания получают, проводя обменные реакции между растворами соответствующих солей и щелочами:



Кислоты

Классификация и номенклатура кислот

Общая формула кислот: H_xAc , где Ac – кислотный остаток (от английского слова «acid»- кислота); x – число атомов водорода, равное валентности кислотного остатка и определяющее основность кислоты.

Например: HNO_3 – одноосновная кислота,

H_2SO_4 – двухосновная кислота,

H_3PO_4 – трехосновная кислота.

По агрегатному состоянию большинство кислот являются жидкостями (HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$ и др.). Некоторые кислоты представляют собой растворы газов в воде (HCl , H_2S , H_2CO_3 , H_2SO_3 и др.). Кислоты H_3PO_4 (ортофосфорная), H_3BO_3 (борная), HI_4 (йодная) – твердые вещества.

По растворимости в воде почти все кислоты относятся к хорошо растворимым веществам, которые смешиваются с водой в любых соотношениях (не растворима в воде кремниевая кислота H_2SiO_3).

Молекулы кислот, которые являются гидратами кислотных оксидов, содержат атомы кислорода и поэтому относятся к типу кислородсодержащих кислот (HNO_3 , H_2SO_4 , H_2CO_3 и др.). Они называются также оксокислотами. Кислоты, которые не являются гидратами кислотных оксидов и не содержат в своем составе атомов кислорода, относятся к бескислородным кислотам. Они представляют собой водные растворы газообразных водородных соединений некоторых неметаллов, например: HCl , H_2S и др.

Названия *бескислородных кислот* составляют, добавляя к корню русского названия кислотообразующего элемента (или к названию группы атомов, например CN^- – циан) суффикс «о» и окончание «водород»: HCl – хлороводород, H_2Se – селеноводород, H_2S – сероводород, HCN – циановодород. Водные растворы этих кислот называют соответственно хлорово-

дородная, селеноводородная, сероводородная и циановодородная кислота. Для некоторых бескислородных кислот широко используются тривиальные названия: HF – плавиковая; HCN – синильная; HCl – соляная.

Названия кислотных остатков всех бескислородных кислот имеют одинаковые окончания «-ид».

Названия *кислородсодержащих кислот* также образуются от русского названия соответствующего элемента с суффиксом «н», «ов» и редко «ев» и окончанием – ая, если кислотообразующий элемент находится в максимальной степени окисления, соответствующей номеру группы, с добавлением слова «кислота». Например:

HNO_3 – азотная кислота;

H_2CrO_4 – хромовая кислота;

H_2SO_4 – серная кислота;

H_2MoO_4 – молибденовая кислота;

H_2CO_3 – угольная кислота;

H_2SiO_2 – кремниевая кислота.

Названия кислотных остатков образуются обычно из латинских названий кислотообразующих элементов с добавлением окончаний «-ат» (для кислотных остатков с большей валентностью элемента) или «-ит» (с меньшей валентностью). При образовании одним элементом более двух кислородсодержащих кислот названия их кислотных остатков включают префиксы «пер-» (для кислотных остатков с наибольшей валентностью элемента и «гипо-» (с наименьшей валентностью).

Химические свойства и способы получения кислот

Наличие в водных растворах кислот ионов водорода H^+ (точнее ионов гидроксония H_3O^+) обуславливает общие для всех кислот свойства.

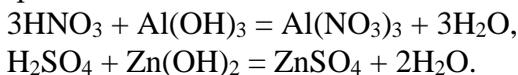
1. Кислоты взаимодействуют с любыми основаниями (растворимыми и нерастворимыми) с образованием соли средней (а), основной (б) или кислой (в) и воды (реакция нейтрализации):

- а) $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$;
 б) $2\text{HCl} + \text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
 в) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

2. Кислоты вступают в реакцию с основными (а) и амфотерными (б) оксидами с образованием соли и воды:

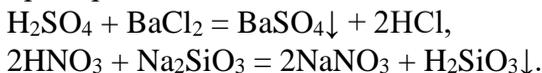
- а) $2\text{HCl} + \text{BaO} = \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 б) $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3 = 2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{ZnO} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

3. Кислоты взаимодействуют с амфотерными гидроксидами с образованием соли и воды:



4. Кислоты взаимодействуют с нормальными и основными солями. При взаимодействии кислот с нормальной солью, образованной другой кислотой, образуется новая соль и новая кислота. Реакция происходит только в том случае, если в результате получается нерастворимая соль или если образующаяся кислота более слабая, чем кислота, вступающая в реакцию.

Например:



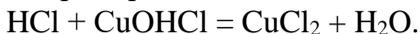
При взаимодействии многоосновной кислоты с нормальной солью, образованной этой же кислотой, образуется только один продукт – кислая соль.

Например:



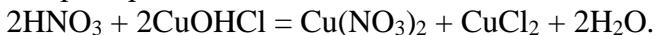
При взаимодействии кислоты с основной солью этой же кислоты образуется нормальная соль и вода.

Например:



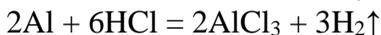
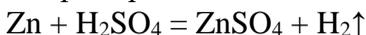
При взаимодействии кислоты с основной солью другой кислоты образуются две нормальные соли и вода.

Например:



6. Кислоты взаимодействуют с металлами, в результате чего образуется соль и выделяется водород. Чтобы определить, вступает ли данный металл в реакцию с кислотой, нужно знать активность металла. Вступающий в реакцию металл должен быть активнее водорода, только в этом случае он вытеснит его из кислоты. Активность металла определяется его положением в электрохимическом ряду напряжений металлов: Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Ni, Sn, Pb, H_2 , Cu, Hg, Ag, Pt, Au. Все металлы, стоящие после водорода, имеют малую активность и ионы водорода из кислот не восстанавливают.

Например:



Все сказанное выше не относится к кислотам, в которых анионы обладают более сильными окислительными свойствами, чем ионы водорода. К таким кислотам относятся: концентрированная серная кислота H_2SO_4 , концентрированная и разбавленная азотная кислота HNO_3 . При взаимодействии их с металлами водород не выделяется.

Способов *получения кислот* несколько.

1. Бескислородные кислоты можно получить синтезом из соответствующих простых веществ-неметаллов и водорода и последующим растворением образующихся газообразных водородных соединений в воде. Таким способом можно получить кислоты HCl, HI, HBr, HF, H_2S . Например:

$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$, раствор в воде – йодоводородная кислота;
 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$, раствор в воде – хлороводородная кислота.

2. Бескислородные кислоты также можно получить взаимодействием солей бескислородных кислот с более сильными кислотами.

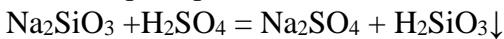
Например:

$\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$, раствор H_2S в воде – сероводородная кислота.

3. Кислородсодержащие кислоты получают взаимодействием кислотных оксидов (кроме SiO_2) с водой:



4. Если кислотные оксиды нерастворимы в воде, то соответствующие им кислоты получают косвенным путем: действием другой кислоты (чаще всего серной) на соответствующую соль. Например:



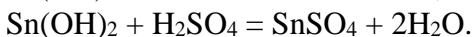
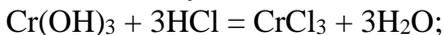
Амфотерные гидроксиды

К амфотерным гидроксидам относятся $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и др.

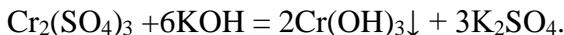
По агрегатному состоянию амфотерные гидроксиды представляют собой твердые вещества. Эти соединения плохо растворимы в воде и обладают характерным для каждого из них цветом, например, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ – белого цвета, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – зеленого, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – бурого и т.д.

Химические свойства и способы получения амфотерных гидроксидов

1. Проявляя основные свойства, амфотерные гидроксиды взаимодействуют с кислотами, например:



Например:



Соли

К солям относятся вещества, диссоциирующие в растворах с образованием положительно заряженных ионов, отличных от ионов водорода, и отрицательно заряженных ионов, отличных от гидроксид-ионов. Соли можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в кислоте атомами металлов (или группами атомов, например, группой атомов NH_4) или как продукты замещения гидроксидных групп в молекуле основания кислотными остатками.

Классификация и номенклатура солей

В зависимости от состава различают соли: средние (или нормальные); кислые; основные; смешанные; двойные; комплексные.

Средние (или нормальные) соли можно рассматривать как продукты полного замещения атомов водорода в молекуле кислоты атомами металлов (или группой атомов NH_4), либо как продукты полного замещения гидроксидных групп в молекуле основания кислотными остатками.

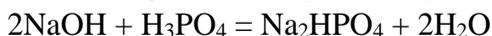
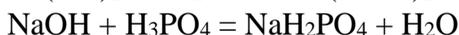
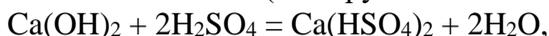
Названия средних (или нормальных солей) по международной номенклатуре образуются из названия кислотного остатка и названия металла (или группы атомов NH_4) (в род. падеже). Если в состав соли входит металл, имеющий переменную валентность, то она указывается в названии римскими цифрами (в скобках). Например: NaCl – хлорид натрия, $\text{Fe(NO}_3)_3$ – нитрат железа (III), FeSO_4 – сульфат железа (II), K_2SO_3 – сульфит калия, NH_4Cl – хлорид аммония, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ – фосфат аммония.

Согласно русской номенклатуре названия солей образуются от названия кислоты с окончанием – кислый и названия

металла. Например, Na_2SO_4 – сернокислый натрий. Если металл имеет переменную степень окисления, то для солей с высшей степенью окисления металла прибавляют слово окисное(ая), а для солей с низшей степенью окисления – слово закисное(ая). Например: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – сернокислое железо окисное; FeSO_4 – сернокислое железо закисное.

Названия средних солей бескислородных кислот составляют от названий неметалла с окончанием – истый и металла. Например: KCl - хлористый калий. Соли металлов с переменной степенью окисления различают по окончанию прилагательного.

Кислые соли можно рассматривать как продукты неполного замещения атомов водорода в молекулах многоосновных кислот атомами металла (или группой атомов NH_4), например:



По международной номенклатуре названия кислых солей образуются по тем же общим правилам, что и названия средних солей, но с добавлением к кислотному остатку приставки гидро-, указывающую на наличие незамещенных атомов водорода, число которых обозначают греческими числительными (ди, три, тетра и т.д.), например: NaHCO_3 – гидрокарбонат натрия, K_2HPO_4 – гидрофосфат калия, KH_2PO_4 – дигидрофосфат калия, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – дигидрофосфат кальция.

Генетическая связь между важнейшими классами неорганических веществ

Многочисленные способы получения солей из веществ, принадлежащих к разным классам, свидетельствуют о том, что между этими классами неорганических веществ существует тесная взаимосвязь.

Связь между классами неорганических соединений, которая основана на получении веществ одного класса из веществ другого класса, называется генетической (рис. 1).

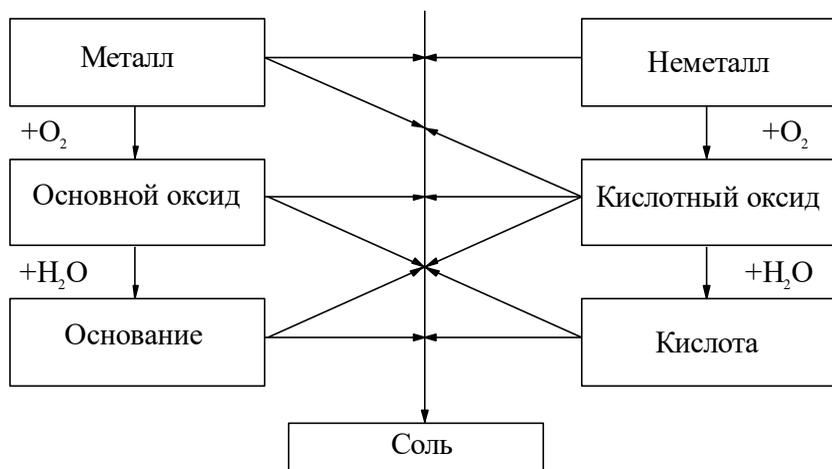


Рис. 1. Генетическая связь между важнейшими классами неорганических веществ

Сходящиеся стрелки в этой схеме показывают образование солей при взаимодействии тех веществ, от которых они направлены. Данная схема иллюстрирует принципиально возможные, типичные превращения, характерные для большинства представителей данного класса неорганических веществ.

Задачи для выполнения контрольной работы

1. Напишите формулы оксидов, которым соответствуют следующие основания: $Mg(OH)_2$, $LiOH$, $Fe(OH)_3$, $Bi(OH)_3$, $Cu(OH)_2$.
2. Напишите формулы оснований, которые соответствуют следующим оксидам: NiO , K_2O , Co_2O_3 , CuO .
3. Что такое однокислотные, двухкислотные, трехкислотные, многокислотные основания? Приведите примеры.
4. В каких формах можно записывать формулы амфотерных гидроксидов? Приведите примеры.

5. С какими из следующих веществ будет реагировать оксид углерода (IV): Al, H₂O, MgO, NaCl, AgNO₃, NaOH, ZnO?

6. С какими из следующих веществ будет реагировать оксид цинка: SO₃, P₂O₅, H₃PO₄, CaO, Ba(OH)₂, N₂, NO?

7. С какими из следующих оксидов будет реагировать соляная кислота HCl: SiO₂, CuO, SO₂, Fe₂O₃, P₂O₅, CO₂?

8. С помощью каких реакций можно получить оксид никеля (II) NiO из сульфата никеля (II) NiSO₄?

9. Могут ли одновременно находиться в растворе: LiOH и NaOH, KOH и SO₂, Sr(OH)₂ и NO₂, NaOH и P₂O₅, Ba(OH)₂ и CO₂, Ca(OH)₂ и HCl, NaCl и NaOH, CaCO₃ и CO₂?

10. Какие из перечисленных оснований могут быть получены взаимодействием соответствующего оксида с водой: KOH, NaOH, Cu(OH)₂, Ca(OH)₂, LiOH, Fe(OH)₃, Ni(OH)₂? Напишите уравнения возможных реакций.

11. Какие из приведенных ниже гидроксидов растворяются в щелочах: Mg(OH)₂, Ni(OH)₂, Zn(OH)₂, Cd(OH)₂, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, Al(OH)₃, Ca(OH)₂, Sn(OH)₂?

12. Можно ли приготовить растворы, которые содержали бы одновременно: AlCl₃ и NaOH; KAlO₂ и HCl? Ответ мотивируйте. Составьте уравнения соответствующих реакций.

13. Катионы каких металлов образуют растворимые в воде соли с анионами практически всех кислот?

14. Составьте уравнения реакций между кислотами и основаниями, в результате которых образуются следующие соли: Ni(NO₃)₂, K₂S, NaHCO₃, Na₂HPO₄.

15. Какие соли образуются в результате неполного замещения атомов водорода в молекулах многоосновных кислот атомами металлов?

16. Даны следующие вещества: K₂O, HCl, FeBr₃, Cu(OH)₂, (CuOH)₃PO₄, HNO₃, KI, MnSO₄, NaHS. Выпишите формулы солей, укажите тип каждой соли.

17. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

а) $\text{Al} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{BaSO}_4$;

б) $\text{Mg} \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{KHCO}_3$;

18. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

а) $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{ZnCO}_3 \rightarrow \text{ZnO}$;

б) $\text{Cu} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO}$;

19. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

а) $\text{Na} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$;

б) $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl}$;

20. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

а) $\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$;

б) $\text{P} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4$;

21. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

а) $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO}$;

б) $\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$.

22. Предложите 8 способов получения хлорида натрия NaCl .

23. Даны вещества: Zn , Cu , BaO , CO_2 , Al_2O_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, K_2SO_4 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, AgNO_3 , KHCO_3 , H_2S . Выберите среди них такие, которые могут взаимодействовать как с соляной кислотой, так и с водным раствором гидроксида натрия. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Раздел 2.

СТРОЕНИЕ АТОМА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА



Рис. 2. Взаимосвязь между основными понятиями по теме: «Строение атома. Периодический закон Д.И. Менделеева»

Решение типовых задач

Пример 1. Написать электронную формулу атома гелия.

Решение: Главное квантовое число $n = 1$, орбитальное число $l = n - 1 = 0$, что отвечает s -состоянию. Таким образом, электронная формула атома гелия (He) $1s^2$, где индекс 2 указывает на число электронов, находящихся на $1s$ орбитали.

Пример 2. Написать электронную формулу иона Mg^{2+} .

Решение: Атом магния имеет электронную формулу $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, отдавая 2 электрона с подуровня $3s^2$, атом магния превращается в ион Mg^{2+} .

Электронная формула иона Mg^{2+} $1s^2 2s^2 2p^6$.

Пример 3. Написать электронную формулу атома железа. Как распределяются в нем электроны d-подуровня, какова высшая валентность железа?

Решение: В зависимости от значения n электроны в атоме железа по слоям K,L,M,N распределяются так: 2, 8, 14, 2 (заряд ядра атома равен 26). Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$. Энергетически наиболее выгодное распределение d-электронов



При возбуждении $4s^2$ подуровня один s-электрон переходит на 4p-подуровень, общее число неспаренных электронов равно 6, что и соответствует высшей валентности железа.

Задачи для выполнения контрольной работы

24. Написать электронные формулы атомов с порядковыми номерами 7, 16, 24, 25. С точки зрения строения атома объяснить понятия «полные», «неполные» аналоги.

25. Написать электронные формулы атомов кремния и титана. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

26. Написать электронные формулы атомов с порядковыми номерами 10 и 22. К какому электронному семейству (по формирующемуся электронному слою) относится каждый из этих элементов?

27. Каковы электронные формулы атомов радия и германия? Сколько неспаренных электронов имеет каждый из этих атомов? Объяснить переменность валентности германия с помощью постулата о возбуждении атомов.

28. Написать электронные формулы атомов азота и серы. Сколько неспаренных электронов имеет каждый из этих атомов? Какие спин-валентности может иметь атом серы?

29. Написать электронные формулы атомов марганца и мышьяка. Какое правило используют для определения количества неспаренных электронов у каждого из этих атомов?

30. Назовите атомы d-элементов, у которых наблюдается провал s-электронов на d-подуровень.

31. Составить электронные формулы атомов скандия и галлия. Являются ли они аналогами?

32. Найти в периодической системе элементы, электронная формула которых np^3 . Напишите их химические знаки и полную формулу одного из этих элементов.

33. Найти в периодической системе элемент, в атоме которого завершается заполнение электронами третьего квантового уровня. Написать полную электронную формулу атомов этого элемента.

34. Написать электронную формулу атома кобальта и иона Co^{2+}

35. Написать электронную формулу атома хрома и ионов Cr^{3+} и Cr^{6+} .

36. Найти в периодической системе элемент, в атоме которого завершается заполнение электронами второго квантового уровня. Написать электронную формулу атома этого элемента.

37. Сколько и какие значения может принимать магнитное квантовое число m_l при орбитальном квантовом числе $l=0, 1, 2, 3$?

38. Какие элементы в периодической системе называются s, p, d, f-элементами? Привести примеры.

39. Какие значения могут принимать квантовые числа, характеризующие состояние электронов в атоме?

40. Строение электронного слоя атома одного элемента $3d^5 4s^2$, а другого - $4s^2 4p^5$. Написать полные электронные фор-

мулы этих элементов. В каком случае будет наблюдаться аналогия в свойствах данных элементов?

41. Принцип наименьшей энергии. Объяснить порядок формирования подуровней: а) 3d и 4s; б) 3d и 4p.

42. Какой подуровень заполняется в атоме после заполнения подуровней 5p и 5d?



Рис. 3. Взаимосвязь между основными понятиями по теме: «Химическая связь»

Решение типовых задач

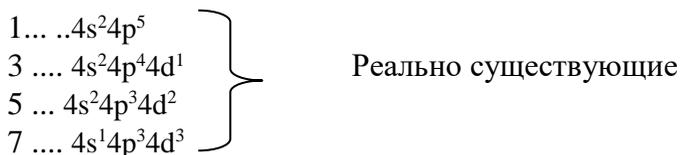
Пример 1. Какую ковалентность может проявлять бром в своих соединениях?

Решение: Электронная формула атома брома $4s^2 4p^5$. Ковалентность определяется числом неспаренных электронов

(по методу ВС). Ковалентность равна 1. Но бром может проявлять ковалентность, равную 3 и выше. У атома брома есть свободные d-орбитали на четвертом энергетическом уровне. При переходе одного из p-электронов на d-подуровень в неспаренном состоянии окажутся три электрона. При переводе второго p-электрона в возбужденное состояние в неспаренном состоянии окажутся пять электронов. Ковалентность, равную семи, можно объяснить теоретически, но такое состояние неизвестно.

4s	4p	4p	4p	4d	4d	4d	4d	4d
↑↓	↑↓	↑↓	↑					

Электронные формулы брома, соответствующие значениям ковалентности:



Пример 2. Какая из связей Н- N, Н - S, Н - Те, Н - Li является наиболее полярной? К какому из атомов смещено молекулярное электронное облако в каждом из приведенных примеров?

Решение: Чтобы определить характер связи, необходимо найти разность относительных электроотрицательностей ($\Delta\text{ОЭО}$) в приведенных парах, используя табличные данные (прилож. 18):

- а) $\Delta\text{ОЭО Н - N} = 3,0 - 2,1 = 0,9;$
- б) $\Delta\text{ОЭО Н - S} = 2,5 - 2,1 = 0,4;$
- в) $\Delta\text{ОЭО Н - Те} = 2,1 - 2,1 = 0,0;$
- г) $\Delta\text{ОЭО Н- Li} = 2,1 - 1,0 = 1,1.$

Чем больше разность электроотрицательностей, тем бо-

лее полярна связь. Наиболее полярна связь H - Li. Молекулярное электронное облако смещается в сторону с большей электроотрицательностью, т.е. к азоту в первом примере $H \rightarrow N$; к сере $H \rightarrow S$; к водороду $H \rightarrow Li$. Молекулярное электронное облако находится на одинаковом расстоянии от H и от Te.

Задачи для выполнения контрольной работы

43. Исходя из метода ковалентных связей, сделайте вывод о возможных валентностях марганца, кобальта в нормальном и возбужденном состояниях.

44. Образование ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Приведите примеры соединений, объясните механизм их образования.

45. Приведите примеры молекул, в атомах которых наблюдается sp^2 -гибридизация. Какова структура этих молекул?

46. sp^3 -гибридизация атомных орбиталей. Приведите примеры молекул, в атомах которых наблюдается sp^3 -гибридизация. Какова структура этих молекул?

47. Что называется электрическим моментом диполя молекулы? Какая из молекул H_2O , H_2S , H_2Se имеет наибольший дипольный момент?

48. Как с помощью электроотрицательности объясните последовательность в изменении дипольных моментов молекул HF, HCl, HBr, HI?

49. В каком направлении будет меняться характер химической связи по ряду $NaCl \rightarrow MgCl_2 \rightarrow AlCl_3 \rightarrow SiCl_4 \rightarrow PCl_5 \rightarrow SCl_2 \rightarrow Cl_2$?

50. В каких фторидах связь элемент - фтор будет носить ионный характер: NaF, AlF_3 , CF_4 , BaF_2 , NF_3 , F_2O ?

51. Какая из связей Ca - H, C - S, I - Cl является наиболее полярной? К какому из атомов смещено молекулярное электронное облако?

52. Какую форму могут иметь трехатомные молекулы

типа AB_2 ? Рассмотрите на примерах молекул $BeCl_2$, $ZnBr_2$, CO_2 , H_2O .

53. Напишите электронные формулы фтора и хлора и определить возможные валентности этих элементов в нормальном и возбужденном состояниях.

54. Какую ковалентную связь называют σ -связью, какую π -связью? Ответ подтвердите конкретным примером.

55. sp^1 -гибридизация. Приведите примеры молекул, при образовании которых происходит sp^1 -гибридизация атомных орбиталей. Какова структура этих молекул?

56. Определите тип химической связи между атомами в молекулах CH_4 , H_2S . Какова структура этих молекул? В какой из них наблюдается гибридизация атомных орбиталей?

57. В каком из приведенных соединений LiF , BeF_2 , BF_3 , CF_4 связь Э-Ф больше приближается к ковалентной?

58. Какие электроны (P_x , P_y , P_z) участвуют в образовании σ - и π -связей в молекуле азота?

59. Объяснить образование химической связи в молекуле воды. Чем объяснить отличие валентного угла в воде ($104,5^\circ$) от прямого?

60. Как образуются химические связи в молекулах NH_3 и BCl_3 , какова структура этих молекул?

61. Разместить электроны на молекулярных орбиталях в молекуле N_2 . Изобразить схему образования орбиталей в молекуле из атомов азота.

62. Определить типы химической связи H_2O , H_3O^+ , HNO_3 , O_2 , CO , CO_2 .

Раздел 3. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Закономерности превращений энергии в химических процессах исследует химическая термодинамика. Она изучает

движущие силы химических реакций, их направление и возможности реального осуществления в данных условиях, а также их энергетические характеристики.

Термодинамика основана на строгих понятиях: «система», «состояние системы», «функции состояния системы».

Состояние системы характеризуется термодинамическими параметрами: давлением (p), температурой (T), концентрацией (C). При изменении параметров меняется состояние системы.

Термодинамические свойства системы можно выразить с помощью нескольких функций состояния: внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), энергия Гиббса (G), называемых *характеристическими*.

Внутренняя энергия (U) включает все виды энергии системы: энергию движения молекул, атомов, ядер и других частиц, а также их потенциальную энергию.

Энтальпией называют функцию состояния, увеличение которой равно теплоте, полученной системой в изобарном процессе:

$$Q_p = H \text{ продуктов} - H \text{ реагентов} = \Delta H$$

Уравнение реакции, для которой указываются соответствующие изменения энтальпии, называются *термохимическими*.

Химические реакции, при протекании которых происходит уменьшение энтальпии системы ($\Delta H_r < 0$) и во внешнюю среду выделяется теплота, называются *экзотермическими*.

Реакции, в результате которых энтальпия возрастает ($\Delta H_r > 0$) и система поглощает теплоту Q_p извне, называются *эндотермическими*.

Энтропия является мерой неупорядоченности состояния системы. На основе этой величины можно прогнозировать направление самопроизвольного протекания процессов. Любой самопроизвольный процесс может протекать в изолированной системе лишь в том случае, когда он характеризуется

увеличением энтропии; в равновесии энтропия системы постоянна: $\Delta S \geq 0$. Изменение энтропии системы в результате протекания реакции (ΔS_r) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

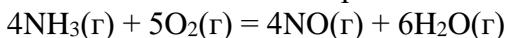
Энтальпийный и энтропийный факторы, характеризующие две противоположные тенденции процессов, взятые по отдельности, не могут быть критериями самопроизвольного течения химических реакций. Для изобарно-изотермических процессов их объединяет функция, называемая *энергией Гиббса*:

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

Энергия Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции. Химическая реакция принципиально возможна, если энергия Гиббса уменьшается, то есть $\Delta G < 0$. Химическая реакция не может протекать самопроизвольно, если энергия Гиббса возрастает, то есть $\Delta G > 0$. Если $\Delta G = 0$, то реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях, то есть реакция обратима.

Решения типовых задач

Пример 1. Вычислите энтальпию реакции:



Используя уравнение ΔH реакции = \sum ΔH продуктов – \sum ΔH реагентов

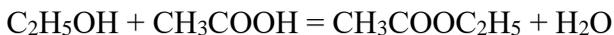
$$\Delta H_r^0 = 6\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) + 4\Delta H^0(\text{NO}) - 4\Delta H^0(\text{NH}_3)$$

Пользуясь таблицей (прилож. 16), находим ΔH^0 и подставляем:

$$\Delta H_r^0 = 6 \cdot (-242) + 4 \cdot 90 - 4 \cdot (-46) = -908 \text{ кДж}$$

$\Delta H_r^0 < 0$, реакция экзотермическая.

Пример 2. Определите тепловой эффект реакции, считая, что все вещества находятся в жидком состоянии:



Для органических веществ определены ΔH^0 . Энтальпия реакции:

$$\Delta H_p^0 = \Delta H^0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + \Delta H^0 (\text{CH}_3\text{COOH}) - \Delta H^0 (\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) - \Delta H^0 (\text{H}_2\text{O})$$

Пользуясь таблицей (прилож. 16), находим ΔH^0 и подставляем:

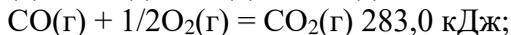
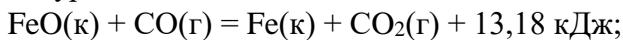
$$\Delta H_p^0 = -1367 - 874 + 2254 = 13 \text{ кДж}$$

$\Delta H_p^0 > 0$, реакция эндотермическая.

Задачи для выполнения контрольной работы

63. Вычислите, какое количество теплоты выделится при восстановлении Fe_2O_3 металлическим алюминием, если получено 336,1 г железа.

64. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида железа (II) водородом, исходя из следующих термохимических уравнений:



65. При взаимодействии газообразных сероводорода и оксида углерода (IV) образуются пары воды и сероуглерода $\text{CS}_2(\text{г})$. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислите ее тепловой эффект в стандартных условиях.

66. Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 4,48 л этилена в стандартных условиях.

67. При сгорании 23 г этилового спирта выделилось 622,6 кДж теплоты. Вычислите стандартную энтальпию образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

68. Тепловой эффект реакции $3\text{N}_2\text{O(г)} + 2\text{NH}_3(\text{г}) = 4\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O(г)}$ равен 878,64 кДж. Вычислите $\Delta H^0(\text{N}_2\text{O})$.

69. Определите количество теплоты, которое выделится при взаимодействии 1 моля калия с водой в стандартных условиях.

70. Определите стандартную энтальпию образования сероуглерода CS_2 , если известно, что $CS_2(ж) + 3O_2(г) = CO_2(г) + 2SO_2(г) - 1075$ кДж.

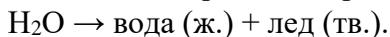
71. Вычислите тепловые эффекты реакций сгорания 10 г следующих веществ: С (графит), $H_2(г)$, Р(к), Mg(к), $H_2S(г)$, $C_2H_5OH(ж)$, $C_6H_{12}O_6(к)$.

72. При растворении 16 г CaC_2 в воде выделяется 31,5 кДж теплоты. Определите стандартную энтальпию образования $Ca(OH)_2$.

Химическая кинетика - наука, изучающая скорость и механизмы протекания химических реакций.

Система – это вещество или совокупность веществ, ограниченных одним объемом.

Фаза – совокупность всех однородных частей системы, обладающих одинаковым химическим составом и отделенных от остальных частей системы поверхностью раздела.

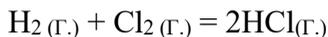


Каждое твердое вещество образует одну фазу.

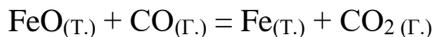
Гомогенная система – состоит из одной фазы.

Гетерогенная система – состоит из нескольких фаз, ограниченных друг от друга поверхностью раздела.

Реакции, протекающие в однофазной системе, называются *гомогенными*.



Реакции, протекающие в многофазных системах, называются *гетерогенными*. Они протекают на границе раздела фаз.



Скорость химической реакции – изменение концентрации реагирующих веществ (С) или продуктов реакции в единицу времени (τ).

$$v = \Delta C / \Delta \tau, \text{ или } v = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1}$$

1) Для гомогенных реакций: $C = \frac{n}{V}$, [моль/л];
 где n - число молей;
 V - объём.

$$v_{\text{ГОМОГ.}} = \frac{\Delta n}{\Delta \tau \cdot V} \text{ [моль/л} \cdot \text{с]}$$

На скорость гомогенных реакций влияет:

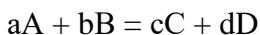
1) Природа реагирующих веществ



2) Концентрация реагирующих веществ

В 1864 году Н.Н. Бекетов сформулировал, а в 1867 году подтвердили норвеж. уч. К. Гульдберг и П. Вааге *закон действующих масс*:

Скорость химической реакции при $T, P = \text{const}$, прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.



$$v = k[C_A]^a[C_B]^b$$

где a, b – стехиометрические коэффициенты,

k – константа скорости реакции,

если $C_A = C_B = 1$ моль/л, то $v = k$.

Константа скорости реакции k не зависит от концентрации реагирующих веществ, а зависит от их природы и температуры реакции.

Концентрации твердых веществ не входят в уравнения закона действующих масс, $C_{\text{ТВ.}} = \text{const}$.

Закону действующих масс подчиняются реакции идущие только в одну стадию.

В 1889 году швед. уч. С. Аррениус экспериментально вывел уравнение зависимости константы скорости реакции k от температуры:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT},$$

где A – множитель, учитывающий, вероятность столкновения молекул;

e – основание натурального логарифма;

R – газовая постоянная ($R = 8,31$ Дж/моль·К);

T – температура, К

E_a – энергия активации.

Энергия активации E_a – это минимальный избыток энергии у молекул, достаточный для того, чтобы при их столкновении произошло взаимодействие, отнесенное к одному моллю реагирующих веществ.

3) Температура

Количественную зависимость установил нидер. уч. Я.Х. Вант-Гофф.

Правило Вант-Гоффа:

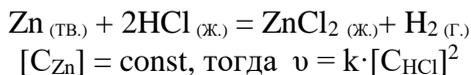
При повышении температуры на каждые 10^0 скорость реакции увеличивается примерно в 2-4 раза.

$$V_{T_2} = V_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}} \quad \text{или} \quad \frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}};$$

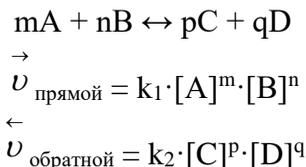
где γ – температурный коэффициент, показывающий во сколько раз увеличивается скорость химической реакции, при повышении температуры на каждые 10^0 .

Скорость гетерогенных реакций зависит от:

1. природы реагирующих веществ;
2. величины поверхности раздела фаз;
3. диффузии жидкого или газообразного вещества к поверхности тв. фазы;
4. концентрации жидкого или газообразного вещества.



Химические реакции, которые при $T, P = \text{const}$ протекают как в прямом, так и в обратном направлениях, называются *обратимыми*.



Концентрации веществ, при которых устанавливается равновесие, называются *равновесными*, при этом $v_{\text{прямой}} = v_{\text{обратной}}$ тогда:

$$k_1 \cdot [\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n = k_2 \cdot [\text{C}]^p \cdot [\text{D}]^q, \text{ тогда}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{C}]^p [\text{D}]^q}{[\text{A}]^m [\text{B}]^n} = K_p$$

K_p – это константа равновесия, она не зависит от концентрации реагирующих веществ, а зависит от их природы и температуры.

В 1884 году фр. уч. А. Ле-Шателье было изучено направление смещения равновесия.

Принцип Ле-Шателье:

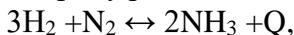
Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия оказывается внешнее воздействие, то равновесие сместится в сторону уменьшения этого воздействия.

Следствия:

1. При повышении температуры, равновесие смещается в сторону эндотермической реакции (т.е. идущей с поглощ. тепла).

2. При увеличении давления, равновесие смещается в сторону меньшего объема (в сторону образования меньшего числа молей).

3. При увеличении концентрации одного из веществ, равновесие смещается в сторону расходования этого вещества.



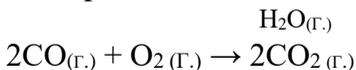
Для увеличения выхода аммиака, необходимо увеличить давление и понизить температуру.

Процесс изменения скорости реакции под воздействием катализаторов называется катализом.

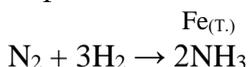
Катализаторами называются вещества, которые изменяют скорость химических реакций, но сами не испытывают химических превращений и остаются в том же количестве.

Каталитическими реакциями называются реакции, в которых скорость химической реакции изменяется за счет введения катализаторов.

Катализ гомогенный - катализатор и реагирующие вещества находятся в одном фазовом состоянии.

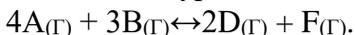


Катализ гетерогенный - катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазовых состояниях.



Решение типовых задач

Пример 1. Реакция идет по уравнению:



Исходные концентрации реагентов были:

$$C^A_{(исх)} = 2 \text{ моль/л}, C^B_{(исх)} = 1,5 \text{ моль/л}.$$

Равновесие в системе наступает, когда израсходуется 60% вещества А. Определить:

- константу равновесия процесса;
- как и во сколько раз изменится начальная скорость прямой реакции к моменту наступления равновесия;
- как изменятся скорости прямой и обратной реакций при уменьшении давления в 2 раза и куда при этом сместится равновесие;

Решение:

$$K_c = \frac{[D]^2 \cdot [F]}{[A]^4 \cdot [B]^3},$$

а) находим равновесные концентрации участников реакции

$$C_A^{(uzp)} = 0,6 \cdot 2 = 1,2 \text{ моль/л};$$

$$[A] = C_A^{(исх)} - C_A^{(uzp)} = 2 - 0,6 \cdot 2 = 0,8 \text{ моль/л};$$

$$[B] = C_B^{(исх)} - C_B^{(uzp)}; \text{ на } 4 C_A^{(uzp)} \text{ надо } 3 C_B^{(uzp)};$$

$$C_B^{(uzp)} = \frac{3}{4} C_A^{(uzp)}.$$

$$[B] = 1,5 - \frac{3}{4} (0,6 \cdot 2) = 1,5 - 0,9 = 0,6 \text{ моль/л}.$$

Из четырех $C_A^{(uzp)}$ получается два [D],

$$\text{поэтому } [D] = \frac{1}{2} C_A^{(uzp)} = \frac{1}{2} \cdot 1,2 = 0,6 \text{ моль/л}.$$

$$[F] = \frac{1}{2} [D] = \frac{1}{2} \cdot 0,6 = 0,3 \text{ моль/л}.$$

Зная равновесные концентрации $[A] = 0,8$; $[B] = 0,6$; $[D] = 0,6$; $[F] = 0,3$, находим величину константы равновесия:

$$K_c = \frac{[D]^2 \cdot [F]}{[A]^4 \cdot [B]^3} = \frac{(0,6)^2 \cdot 0,3}{(0,8)^4 \cdot (0,6)^3} = 1,22$$

б) находим начальную скорость прямой реакции по закону действующих масс ($V = k C_A^4 \cdot C_B^3$):

$$V_{нач} = k (C_A^{исх})^4 \cdot (C_B^{исх})^3 = k (2)^4 \cdot (1,5)^3 = 64k$$

Находим скорость этой реакции в состоянии равновесия:

$$V_{(p)} = k [A]^4 \cdot [B]^3 = k (0,8)^4 \cdot (0,6)^3 = 0,8856 k.,$$

$$\frac{V_{нач}}{V_p} = \frac{64k}{0,8856k} = 72 \text{ раза}.$$

в) уменьшение давления для газов означает уменьшение их концентраций, следовательно

$$V_{\text{пр}} = k \left[\frac{1}{2} A \right] \cdot \left[\frac{1}{2} B \right] = \left(\frac{1}{2} \right)^7 k [A]^4 [B]^3 = \frac{V}{128}$$
, где $V_{\text{пр}}$ – скорость прямой реакции,

$$V_{\text{обр}} = k \left[\frac{1}{2} D \right] \cdot \left[\frac{1}{2} F \right] = \left(\frac{1}{2} \right)^3 k [D]^4 [F] = \frac{V}{8}$$
, где $V_{\text{обр}}$ – скорость обратной реакции.

Равновесие в системе сдвигается влево – в сторону большего объема, так как уменьшение давления аналогично увеличению объема.

Ответ:

а) $K_p = 1,22$,

б) скорость прямой реакции в состоянии равновесия в 72 раза меньше, чем в начальный момент времени.

в) при уменьшении давления в 2 раза скорость прямой реакции уменьшается в 128 раз, а скорость обратной – в 8 раз.

Пример 2. Реакция при 20°C идет со скоростью $V_{(20)} = 2,4$ к, а при 80°C – со скоростью $V_{(80)} = 1240$ к.

Определить:

а) температурный коэффициент скорости реакции (γ);

б) за какое время пройдет эта реакция при 20°C и 50°C , если при 80°C она проходит за $\tau_{(80)} = 10$ с.

Решение:

а) в соответствии с правилом Вант-Гоффа $\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}$,

$$\frac{V_{80}}{V_{20}} = \gamma^{\frac{80-20}{10}} = \gamma^6 = \frac{1240}{2,4} = 518; \quad \gamma^6 = 518,$$

в логарифмической форме

$$61g(\gamma) = \lg 518 = 2,714; \lg(\gamma) = \frac{2,714}{6} = 0,45.$$

По таблице антилогарифмов находим $\gamma = 2,83$.

Ответ: а) $\gamma = 2,83$;

б) так как время протекания реакции обратно пропорционально скорости, то при 20°C реакция будет идти в (1240:2,14) 518 раз дольше, чем при 80°C , т.е. $\tau_{20} = 518$, $\tau_{80} = 518 \cdot 10 = 5180 \text{ с} = 1 \text{ ч } 26 \text{ мин } 20 \text{ с}$.

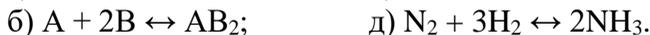
$$\frac{\tau_{50}}{\tau_{80}} = \frac{V_{80}}{V_{20}} = (2,83) = \frac{80-50}{10} = 2,83^3 = 22,7(\text{раза})$$

$$\tau_{50} = 22,7x, \quad t_{80} = 22,7 \cdot 10 = 227 \text{ с} = 3 \text{ мин } 47 \text{ с}.$$

Ответ: б) эта реакция, протекающая при 80°C за 10 с, при 50°C будет идти 3 мин 47 с, а при 20°C – 1ч 26 мин 20с.

Задачи для выполнения контрольной работы

73. Выразите математически скорость следующих реакций, протекающих в гомогенной среде:



74. Напишите выражения констант равновесия для следующих обратимых реакций:



75. Как повлияет изменение температуры и давления на системы:



76. Реакция протекает по уравнению $A_2 + B_2 \leftrightarrow 2AB$. Определите константу равновесия, если равновесные концентрации равны: $[A_2] = 0,2 \text{ моль/л}$, $[B_2] = 0,3 \text{ моль/л}$, $[AB] = 0,25 \text{ моль/л}$.

77. Реакция протекает по уравнению $A + B = 2C$. Константа равновесия равна 4. Определите равновесные концентрации веществ, если исходные концентрации равны (моль/л): $C_A = 5$; $C_B = 4$.

78. Как изменится скорость реакции $2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$, если увеличить концентрацию NO_2 в 2 раза; одновременно увеличить в 3 раза концентрации NO и O_2 ?

79. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если увеличить температуру на $30^\circ C$, а температурный коэффициент скорости равен 2?

80. Во сколько раз реакция горения в чистом кислороде протекает быстрее, чем в воздухе?

81. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 10 до $100^\circ C$, если температурный коэффициент равен 2?

82. Как изменится скорость реакции между сернистым ангидридом и кислородом $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$, если уменьшить объем газовой смеси в 3 раза?

83. Температурный коэффициент равен 2. Как и во сколько раз изменится скорость данной реакции при охлаждении системы от 100 до $60^\circ C$?

84. Куда сместится равновесие реакции при повышении температуры и давления:

а) CO_2 (газ) + C (тв) \leftrightarrow 2CO (газ);

б) $CaCO_3$ (тв) \leftrightarrow CaO (тв) + CO_2 (газ)?

85. Равновесие реакции $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[SO_2] = 0,03$ моль/л, $[O_2] = 0,03$ моль/л, $[SO_3] = 0,01$ моль/л. Вычислите константу равновесия.

86. Как изменится скорость реакции $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$, протекающей в закрытом сосуде, если уменьшить объем газовой смеси в 4 раза?

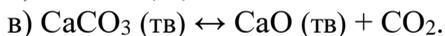
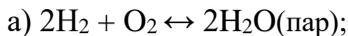
87. Почему изменение давления в 2 раза смещает равновесие реакции $2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$ и не смещает равновесия ре-

акции $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$? Докажите это расчетом, вычислив изменение скоростей прямых и обратных реакций при повышении давления в 2 раза.

88. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если повысить температуру на $30^\circ C$, а температурный коэффициент равен 3?

89. Равновесие реакции $2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$ при некоторой температуре установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[NO_2] = 0,1$ моль/л, $[O_2] = 0,1$ моль/л, $[NO] = 0,2$ моль/л. Укажите первоначальную концентрацию окиси азота.

90. Напишите выражения констант равновесия для следующих систем:



91. Экзотермическая реакция (оптимальный режим) протекает при температуре $190^\circ C$ за 10 мин. Через сколько минут она закончится, если температуру повысить до $220^\circ C$, а температурный коэффициент равен 3?

92. Реакция восстановления двуокиси углерода углем выражается уравнением $CO_2 + C_{\text{тв}} \leftrightarrow 2CO$. Нарушится ли равновесие при повышении давления? Написать выражение для константы равновесия.

93. Константа равновесия реакции $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ равна 0,1 при температуре $400^\circ C$. Равновесные концентрации $[H_2] = 0,2$ моль/л, $[NH_3] = 0,08$ моль/л. Вычислить равновесную концентрацию азота.

94. Система $2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$ находится в равновесии. Куда сдвинется равновесие при увеличении давления?

95. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций в равновесной системе $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ с увеличением объема газовой смеси в 3 раза?

96. При температуре $150^\circ C$ реакция заканчивается в 16 мин. Если температурный коэффициент реакции равен 2, через

сколько минут закончилась бы эта же реакция при температуре 200°C? Процесс эндотермический.

97. Равновесие реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ установилось при следующих концентрациях участвующих в ней веществ: $[\text{H}_2] = 0,25$ моль/л, $[\text{I}_2] = 0,05$ моль/л, $[\text{HI}] = 0,9$ моль/л. Определите исходные концентрации иода и водорода.

98. Газовая смесь состоит из водорода и хлора. Реакция идет по уравнению: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{HCl}$. Как изменится скорость реакции, если давление газовой смеси увеличить в 3 раза?

Раздел 4. РАСТВОРЫ. РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Раствор – это многокомпонентная гомогенная система, в состав которой входят растворитель и растворенное вещество.

Классификация растворов:

1. по агрегатному состоянию (жидкие, газовые, твердые);
2. по количеству растворенного вещества (концентрированные, разбавленные);
3. по насыщению растворенным веществом (насыщенные, ненасыщенные, перенасыщенные).

Концентрацией раствора называется количество вещества, содержащееся в единице массы или объема раствора. Концентрации выражаются многими способами. Наиболее часто пользуются следующими:

1. *Процентная* (массовая доля вещества) выражается числом граммов растворенного вещества, содержащегося в 100 г раствора:

$$\omega (\%) = \frac{m \text{ р. вещ. - ва}}{m \text{ р - ра}} \times 100\%$$

m раствора = m растворителя + m растворенного вещества.

2. *Молярная* концентрация выражается числом молей растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора;

$$C_m = \frac{m \text{ р. вещ - ва}}{M \text{ р.вещ - ва} \cdot V \text{ р - ра}}, \text{ (моль/л)}$$

3. *Моляльная* концентрация выражается числом молей растворенного вещества в 1 кг растворителя;

$$C_m = \frac{m \text{ р. вещ - ва}}{M \text{ р.вещ - ва} \cdot m \text{ р - ля}}, \text{ (моль/кг)}$$

4. *Молярная концентрация эквивалента* выражается числом молей эквивалентов вещества в 1 л раствора (прилож. 5);

$$C_m = \frac{m \text{ р. вещ - ва}}{M \text{ экв. р.вещ - ва} \cdot V \text{ р - ра}}, \text{ (моль-экв/л)}$$

5. *Титр* выражается числом граммов растворенного вещества в 1 мл раствора:

$$T = \frac{m \text{ р.вещ - ва}}{V \text{ р - ра}}, \text{ (г/мл)}$$

При решении задач на концентрации растворов иногда необходимо переводить единицы массы раствора в объемные, и наоборот. Для этого надо помнить формулу плотности раствора:

$$m = \rho V,$$

где m – масса раствора, г

ρ – плотность раствора, г/мл

V – объем раствора, мл.

К *коллигативным свойствам* растворов относятся свойства, которые зависят от концентрации и практически не зависят от природы растворенных веществ: понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором и понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения и осмотическое давление.

Согласно *закону Рауля* понижение давления насыщенного пара растворителя A над раствором Δp_A пропорционально молярной доле растворенного нелетучего вещества χ_B :

$$p_A^0 - p_A = \Delta p_A = p^0 \chi_B,$$

где p_A^0 , p_A – давление насыщенного пара растворителя соответственно над чистым растворителем и над раствором;

Δp_A – разность между давлением насыщенного пара над раствором (p_A) и растворителем (p_A^0).

Следствия закона Рауля:

1. Температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя. Разность температур кипения раствора t_1 и чистого растворителя t_0 ($\Delta t_{\text{кип}} = t_1 - t_0$) называется *повышением температуры кипения раствора*. Повышение температуры кипения $\Delta t_{\text{кип}}$ пропорционально молярной концентрации раствора:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{Э}} C_m,$$

где $K_{\text{Э}}$ – эбулиоскопическая постоянная растворителя, град·кг/моль;

t_1 – температура кипения раствора;

t_0 – температура кипения чистого растворителя;

C_m – молярная концентрация

m_B – масса вещества;

M_B – молярная масса вещества, г/моль;

$m_{p\text{-ля}}$ – масса растворителя, кг.

2. Температура замерзания (кристаллизации) раствора ниже температуры замерзания чистого растворителя. Разность температур плавления чистого растворителя t_0 и начала замер-

зания раствора t_1 ($\Delta t_{\text{зам}} = t_0 - t_1$) называется *понижением температуры замерзания раствора*. Понижение температуры замерзания $\Delta T_{\text{зам}}$ пропорционально моляльной концентрации раствора:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{к}} C_{\text{м}},$$

где $K_{\text{к}}$ – криоскопическая постоянная;
 t_1 – температура замерзания раствора;
 t_0 – температура замерзания чистого растворителя.

Самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора с различной концентрацией растворенного вещества, называется *осмосом*. Осмос обусловлен диффузией молекул растворителя через полупроницаемую перегородку, которая пропускает только молекулы растворителя.

Количественно осмос характеризуется *осмотическим давлением*, равным силе, приходящейся на единицу площади поверхности и заставляющей молекулы растворителя проникать через полупроницаемую перегородку:

$$\pi = CRT,$$

где π – осмотическое давление;
 C – молярная концентрация раствора;
 R – универсальная газовая постоянная;
 T – абсолютная температура.

Растворы с одинаковым осмотическим давлением называют *изотоническими*. Если осмотическое давление выше внутриклеточного, то оно называется *гипертоническим*, если ниже – *гипотоническим*.

Решение типовых задач

Пример 1. Сколько граммов NaOH необходимо для приготовления 3 л 10%-го раствора?

Решение. По таблице плотности растворов найдем плотность 10%-го раствора NaOH ($\rho = 1,115$ г/мл). Вычислим массу 3 л раствора:

$$m = \rho V = 3000 \text{ мл} \cdot 1,115 \text{ г/мл} = 3345 \text{ г.}$$

100 г раствора содержится 10 г NaOH

3345 г раствора - X г NaOH

$$X = 334,5 \text{ (г)}$$

Следовательно, для приготовления 3 л 10%-го раствора необходимо 334,5 г NaOH.

Пример 2. Сколько граммов KOH нужно взять для приготовления 500 мл 0,1 М раствора?

Решение. 1 моль KOH имеет массу 56 г, соответственно 0,1 моля составляет 5,6 г.

Следовательно, 1000 мл 0,1 М раствора - 5,6 г KOH;

500 мл 0,1 М раствора - 2,8 г KOH.

Для приготовления 500 мл 0,1 М раствора нужно взять 2,8 г KOH, поместить в мерную колбу и довести объем до 500 мл.

Нормальные растворы удобно использовать для осуществления реакций между растворенными веществами. Обусловливается это тем, что растворы одинаковой нормальности взаимодействуют равными объемами, так как последние содержат эквивалентные количества реагирующих веществ. Если концентрации растворов не равны, их расходуемые объемы обратно пропорциональны концентрациям реагирующих веществ. Указанную зависимость можно выразить пропорцией:

$$V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2,$$

где V_1 и V_2 – объемы растворов, мл,

N_1 и N_2 – нормальные концентрации, моль-эк/л.

Пример 3. Определите нормальность раствора H_2SO_4 , 15 мл которого реагирует без остатка с 30 мл 0,5 н раствора BaCl_2 .

Решение. Обозначим нормальность H_2SO_4 через N ,

тогда $15 \cdot N \text{ H}_2\text{SO}_4 = 30 \cdot 0,5$,

$$N \text{ H}_2\text{SO}_4 = \frac{30 \cdot 0,5}{15} = 1,0 \quad (\text{моль-эк/л}).$$

Раствор серной кислоты однонормальный.

По известной эквивалентной концентрации раствора можно определить титр.

$$T = \frac{N \cdot \varepsilon}{1000}$$

Титр 1 н раствора H_2SO_4 равен $T = \frac{1 \cdot 49}{1000} = 0,049$ г/мл, следовательно, в 1 мл 1 н раствора 0,049 г H_2SO_4 .

Задачи для выполнения контрольной работы

99. Сколько воды нужно для приготовления 20%-го раствора, если имеется 200 г сухой соли?

100. Сколько граммов CuSO_4 содержится в 500 мл 4 М раствора?

101. Раствор KOH с концентрацией 15% имеет плотность

1,12 г/мл. Сколько граммов щелочи содержится в 200 мл этого раствора?

102. Определите молярность, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора, 2 л которого содержат 9,8 г H_3PO_4 .

103. Сколько граммов H_2SO_4 нужно для приготовления 300 мл 1,5 М раствора?

104. Сколько граммов 20%-го раствора HCl нужно для приготовления 3 л 3 н раствора кислоты?

105. Плотность раствора соды (Na_2CO_3) с концентрацией 2 М - 1,14 г/мл. Определите процентную концентрацию этого раствора.

106. В 0,5 л раствора содержится 0,053 кг KCl , плотность раствора $\rho = 1,063$ г/мл. Определите процентную концентрацию раствора хлорида калия.

107. Сколько граммов медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления 1 кг 8%-го раствора, считая на безводную соль?

108. Раствор, содержащий 1,22 г бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в 100 г сероуглерода, кипит при $46,8^\circ\text{C}$. Температура кипения сероуглерода $46,53^\circ\text{C}$. Вычислить эбулиоскопическую константу сероуглерода.

109. Раствор, содержащий 11,04 г глицерина и 800 г воды, кристаллизуется при температуре $-0,28^\circ\text{C}$. Вычислите молярную массу глицерина, если для воды значение криоскопической константы равно 1,86.

110. Сколько граммов $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ растворено в 1600 г воды, если раствор закипает при температуре $100,04^\circ\text{C}$ ($K_3=0,52^\circ\text{C}$)?

111. Вычислите температуру кристаллизации 5%-го водного раствора этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ($K_k=1,86^\circ\text{C}$).

112. Температура кипения раствора, содержащего 3,05 г бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в 125 г хлороформа, равна $61,88^\circ\text{C}$. Температура кипения хлороформа $61,12^\circ\text{C}$. Вычислите эбулиоскопическую константу хлороформа.

113. Определите эквивалентную концентрацию раствора NaOH , в 300 мл которого содержится 0,24 г вещества.

114. 3 н раствор CuSO_4 имеет плотность 1,22 г/мл. Определите молярность, титр и процентную концентрацию этого раствора.

115. Определите процентную концентрацию раствора, приготовленного из 200 г воды и 50 г соли.

116. Определите молярную концентрацию эквивалента

раствора кислоты, на нейтрализацию 18 мл которого потребовалось 24 мл 0,1 н раствора щелочи.

117. Определите массу NaOH, содержащегося в 200 мл 0,2 н раствора.

118. Для борьбы со свекловичным долгоносиком применяют раствор хлорида бария из расчета 500 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на 10 л воды. Вычислите процентную концентрацию BaCl_2 растворе.

119. 1 л азотной кислоты, плотность которой 1,31 г/мл, содержащей 50% HNO_3 разбавлен 690 мл H_2O . Какова процентная концентрация разбавленного раствора?

120. Приготовьте 1 л 20%-го раствора H_2SO_4 , имеющей плотность 1,14 г/мл, из 93,6%-й кислоты, плотность которой 1,83 г/мл. Сколько для этого потребуется 6%-й кислоты и воды?

121. Чему равна молярная концентрация раствора, в 3 л которого содержится 175,5 г хлорида натрия?

122. Вычислите процентную концентрацию раствора $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, если температура кристаллизации раствора равна -0,465°C. Криоскопическая константа воды 1,86°C.

123. Вычислите температуру кристаллизации раствора мочевины $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$, содержащего 8 г мочевины в 100 г воды ($K_{\text{к}}=1,86^\circ\text{C}$).

124. Вычислите процентную концентрацию водного раствора глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, если этот раствор кипит при 100,26°C ($K_{\text{с}}=0,52^\circ\text{C}$).

125. Определите молярную массу серы, если раствор 0,324 г ее в 40 г бензола кипит при температуре на 0,081°C выше, чем чистый бензол ($K_{\text{с}}=2,61^\circ\text{C}$). Какой формуле отвечает эта величина молярной массы?

Электролит - химическое вещество, при растворении которого в растворе появляются ионы.

Процесс распада электролитов на ионы в растворе называется *электролитической диссоциацией*.

Электролитическая диссоциация состоит из трёх этапов: сольватации, ионизации и диссоциации.

Стадии электролитической диссоциации:

1. Разрыв химических связей в растворяемом веществе под действием растворителя. Эндотермический процесс, идет с поглощением тепла, $\Delta H > 0$.

2. Образование гидратированных ионов. Экзотермический процесс, идет с выделением тепла, $\Delta H < 0$.

Электролиты подразделяются на сильные и слабые (прилож. 8)

Сильные электролиты в растворе практически полностью диссоциируют на ионы:



Слабые электролиты диссоциируют в незначительной степени, т.е. диссоциация слабого электролита представляет обратимый процесс:



Количественные характеристики электролитической диссоциации:

1. *Степень диссоциации* α (% или доли единицы) – величина, которая показывает, какая часть из общего числа растворенных молекул распалась на ионы (прилож. 9).

$$\alpha = \frac{N^I}{N} \cdot 100\%,$$

где N^I – число молекул, распавшихся на ионы;

N – общее число растворенных молекул.

2. *Константа диссоциации* K_d определяется активностями катионов a_{K^+} , анионов a_{A^-} и недиссоциированных молекул $a_{КА}$ следующим образом (прилож. 10):

$$K_d = \frac{a_{K^+} \cdot a_{A^-}}{a_{КА}}$$

Значение K_d зависит от природы растворённого вещества и растворителя, а также от температуры и может быть

определено несколькими экспериментальными методами. Степень диссоциации (α) может быть рассчитана при любой концентрации электролита с помощью соотношения:

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} f^{\pm},$$

где f^{\pm} – средний коэффициент активности электролита (прилож.11, 12).

Основные классы неорганических соединений с точки зрения электролитической диссоциации.

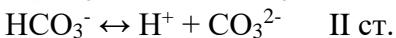
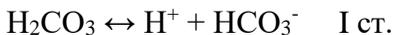
Кислотами называются вещества, диссоциирующие в водных растворах с образованием катионов водорода и анионов кислотных остатков.



Одноосновные кислоты диссоциируют одноступенчато:



Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато. Число ступеней диссоциации n равно основности кислоты, т.е. количеству ионов водорода.



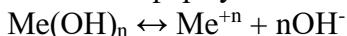
$$K_{дI} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7}$$

$$K_{дII} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11}$$

$$K_{дI} > K_{дII}$$

$$K_{\text{д}} = K_{\text{дI}} \cdot K_{\text{дII}} = \frac{[H^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]} .$$

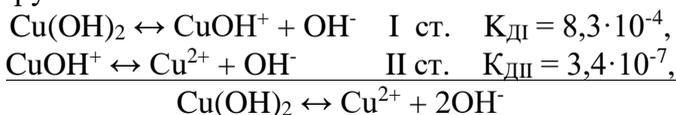
Основания (основные гидроксиды) - это электролиты, которые при диссоциации образуют только один вид анионов – гидроксид-ионы OH^- . Общая формула оснований – $M(OH)_n$.



Однокислотные основания диссоциируют одноступенчато:



Многокислотные основания диссоциируют ступенчато, количество ступеней n равно кислотности основания, т.е. количеству групп OH^- .



$$K_{\text{дI}} > K_{\text{дII}}$$

Амфотерные электролиты:



по типу кислоты

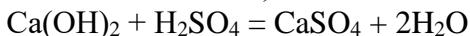
по типу основания

Амфотерные электролиты: $Al(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Sn(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Be(OH)_2$ и др.

Соли - это продукты взаимодействия кислоты с основанием.

Типы солей:

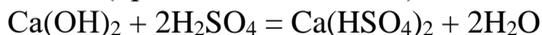
1. Соли средние или нормальные (при эквивалентных соотношениях кислоты и основания):



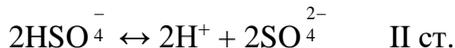
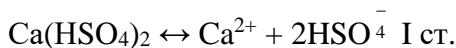
Средние или нормальные соли диссоциируют ступенчато:



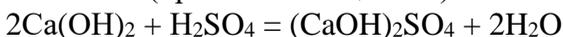
2. Кислые соли (при избытке кислоты):



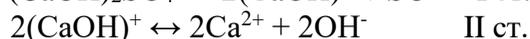
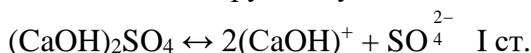
Кислые соли диссоциируют ступенчато:



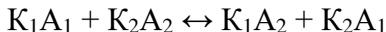
3. Основные соли (при избытке щелочи):



Основные соли диссоциируют ступенчато:



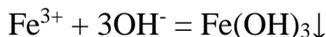
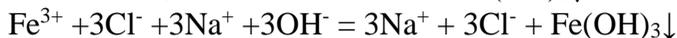
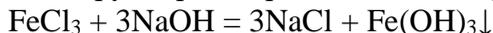
Реакции в растворах электролитов, протекающие без изменения зарядов ионов, называются реакциями ионного обмена.



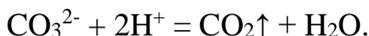
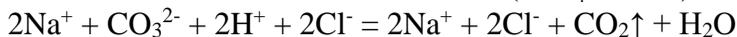
Уравнения химических реакций записываются в молекулярном, полном ионно-молекулярном и сокращенном ионно-молекулярном видах.

Условия необратимого протекания химических реакций:

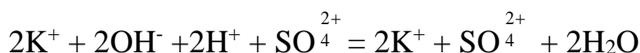
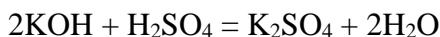
1. Образование труднорастворимых веществ (осадка);



2. Образование легколетучих веществ (газа);

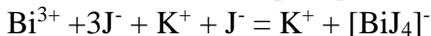
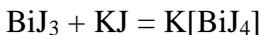


3. Образование слабого электролита (H_2O , NH_4OH , CH_3COOH и др.)





4. Образование комплексного иона.



В уравнениях химических реакций в ионном виде записываются сильные электролиты, слабые электролиты записываются в молекулярном виде.

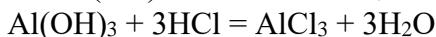
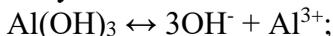
Формулы веществ, малодиссоциирующих, выпадающих в осадок или газообразных, переписать в виде молекул;

в) сопоставлением правой и левой части равенства установить, какие ионы не участвуют в реакции (эти ионы находятся в свободном состоянии в обеих частях равенства в одинаковом количестве), для наглядности (условно) их можно перечеркнуть;

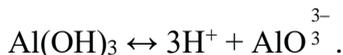
г) выписать формулы только тех ионов и молекул, которые участвуют в реакции.

Пример 1. Запишите уравнения электролитической диссоциации $\text{Al}(\text{OH})_3$:

диссоциация по типу основания:



диссоциация по типу кислоты:



Вода является слабым электролитом, диссоциирующим согласно уравнению:



Константа диссоциации воды очень мала:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (22}^\circ\text{C)}.$$

Принимая концентрацию воды $[\text{H}_2\text{O}]$ величиной практически постоянной, можно записать так:

$$K [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

$$\frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Концентрация воды равна

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

Произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов называется ионным произведением воды. В нейтральной среде $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ моль/литр, в кислой - $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, а в щелочной - $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$.

При этом в любых средах произведение концентрации водородных и гидроксильных ионов при данной температуре (22°C) остается постоянным и равным 10^{-14} моль/литр.

Для количественной характеристики среды (кислой, щелочной) обычно приводят не концентрацию водородных ионов, а применяют условный показатель, обозначаемый через рН и называемый водородным показателем.

Он представляет собой отрицательный логарифм концентрации водородных ионов $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$. Тогда рН различных растворов будет иметь следующие значения: кислый $\text{pH} < 7$, щелочной $\text{pH} > 7$, нейтральный $\text{pH} = 7$ (прилож. 13).

Пример 2. $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ моль/литр. Вычислить $[\text{OH}^-]$.

$$\text{Решение. } [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \text{ моль/л;}$$

Пример 3. Вычислить рН 0,01 н раствора КОН (степень диссоциации принять за 100%).

Решение. $\text{KOH} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$; $[\text{OH}^-] = 0,01 = 10^{-2}$ моль/л;

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \quad \text{г-ион/л;}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg[10^{-12}] = 12, \text{ среда щелочная.}$$

Гидролизом солей называется взаимодействие ионов растворенной соли с ионами воды, сопровождающееся изменением pH раствора. При гидролизе соли смещается ионное равновесие диссоциации воды. В результате растворы большинства солей имеют кислую или щелочную реакцию.

Гидролизу подвергаются соли, образованные:

а) сильным основанием и слабой кислотой (Na_2CO_3 , K_2S , K_2SO_3 , и др.);

б) слабым основанием и сильной кислотой (NH_4Cl , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и др.);

в) слабым основанием и слабой кислотой ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ и др.).

Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются (K_2SO_4 , NaNO_3 , NaCl , KNO_3).

Уравнения гидролиза солей пишутся аналогично другим ионным уравнениям: малодиссоциирующие (в том числе и вода), малорастворимые, а также газообразные вещества записываются в виде молекул, сильные электролиты - в виде ионов.

Уравнения гидролиза солей многоосновных кислот и многокислотных оснований записываются по ступеням аналогично ступенчатой диссоциации.

Пример 4. Гидролиз K_2CO_3

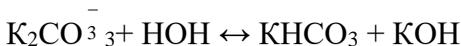
I ст.



(сокращенное ионное уравнение)

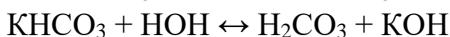
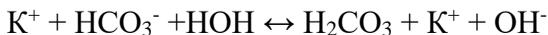
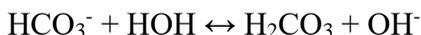


(полное ионное уравнение)



(молекулярное уравнение)

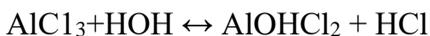
II ст.



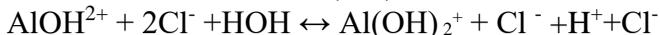
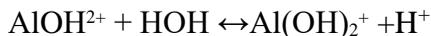
Гидролиз данной соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, сводится к гидролизу аниона слабой кислоты, а накопление ионов гидроксила приводит к тому, что рН становится больше 7.

Пример 5. Гидролиз $AlCl_3$

I ст.



II ст.

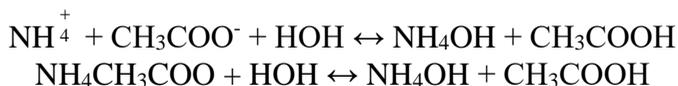


По III-й ступени с образованием $Al(OH)_3$ гидролиз этой соли не идет вследствие накопления ионов водорода, способ-

ствующих протеканию процесса справа налево (идет растворение $\text{Al}(\text{OH})_3$ в кислоте). В данном случае гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, сводится к образованию катиона слабого основания.

При этом образуется основная соль, и накапливаются ионы водорода, рН раствора становится меньше 7.

Пример 6. Гидролиз $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})$

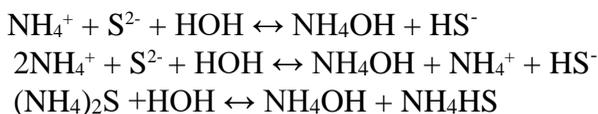


В данном случае в результате гидролиза соли образуется слабая кислота (CH_3COOH) и слабое основание (NH_4OH). Накопления $[\text{H}^+]$ или $[\text{OH}^-]$ не происходит. Константы диссоциаций образующихся кислоты и основания очень близки по величине к 7.

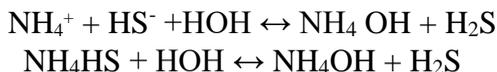
Соли, образованные очень слабой кислотой и слабым основанием, почти полностью гидролизуются.

Пример 7. Гидролиз $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

I ст.



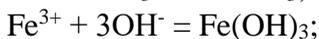
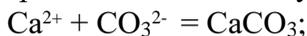
II ст.



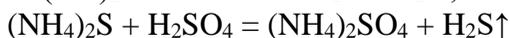
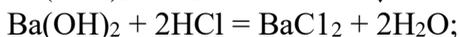
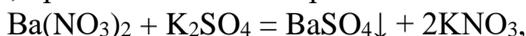
Задачи для выполнения контрольной работы

126. В каких случаях реакции в растворах электролитов протекают до конца? Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих в растворах между веществами: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и K_2SO_4 ; Na_2CO_3 и HCl ; $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и HNO_3 ; BaCl_2 и Na_2SO_4 .

127. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионными уравнениями:



128. Почему реакции, выраженные следующими уравнениями, протекают слева направо?



Составьте соответствующие ионные уравнения.

129. Какие из перечисленных ионов: Fe^{2+} ; SO_3^{2-} , OH^- , FeOH^+ – преобладают при диссоциации гидрокосульфита железа (II)?

130. На какие ионы диссоциируют следующие соли: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, FeSO_4 , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, NaHCO_3 , ZnOHCl , Na_3PO_4 ? Составьте уравнения диссоциации этих солей и запишите соответствующие константы диссоциации.

131. Чему равна концентрация ионов $[\text{H}^+]$, если $\text{pH}=7$, $\text{pH}=10$?

132. Чему равен pH 0,001 н раствора соляной кислоты (степень диссоциации равна 100%)?

133. Во сколько раз надо изменить концентрацию ионов водорода в растворе, чтобы pH его изменить на единицу?

134. Вычислите pH раствора, в котором $[\text{OH}^-]=10^{-5}$ моль/литр.

135. Величина pH трех различных растворов соответ-

ственно равна 3, 7, 12. Чему равны концентрации ионов водорода и гидроксила в каждом растворе? Какой раствор кислый, щелочной, нейтральный?

136. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы солей $MnCl_2$, Na_2CO_3 , $Ni(NO_3)_2$? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

137. Какие из солей $Al_2(SO_4)_3$, K_2S , KCl подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей.

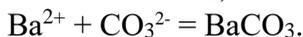
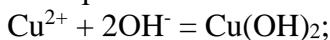
138. При смешивании растворов $Al_2(SO_4)_3$ и Na_2S образуются $Al(OH)_3$ и H_2S . Выразите этот гидролиз ионным и молекулярным уравнениями.

139. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей: $FeSO_4$, $NaCN$, $Pb(NO_3)_2$.

140. Какие из солей подвергаются гидролизу: K_2SiO_3 , $FeCl_3$, K_2SO_4 , $NaNO_3$, $ZnSO_4$? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

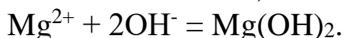
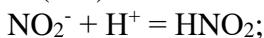
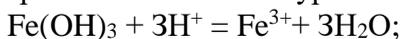
141. К растворам $NaOH$, Na_2S , $AgNO_3$, KNO_3 (к каждому в отдельности) прибавили соляную кислоту. В каких случаях произошли реакции? Выразите их молекулярными и ионными уравнениями.

142. Подберите молекулярные уравнения для реакций, которые выражаются ионными уравнениями:



143. К каждому из веществ $NaCl$, $NiSO_4$, $Be(OH)_2$, $KHCO_3$ прибавили раствор гидроксида натрия. В каких случаях произошли реакции? Выразите их ионными и молекулярными уравнениями.

144. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионными уравнениями:



145. Рассчитайте концентрацию водородных ионов, если $[\text{OH}^-] = 10^{-4}$ моль/литр.

146. pH раствора равен 11. Вычислите концентрацию гидроксид-ионов в растворе.

147. Величина pH = 4. Что нужно прибавить к раствору - кислоту или щелочь, чтобы увеличить pH до 6?

148. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CoCl_2 , Na_2S . Какое значение pH имеют растворы этих солей?

149. Какие из солей KNO_3 , CrCl_3 , NaI , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

150. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы солей K_2S , KCN , CuSO_4 ? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

151. Составьте ионное и молекулярное уравнения гидролиза, происходящего при смешивании растворов $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (образуются H_2S и $\text{Cr}(\text{OH})_3$).

152. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей: Na_2S , CrCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

153. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей: NiCl_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NH_4Cl .

154. Запишите константы гидролиза по 1 ступени следующих солей: K_2SiO_3 , FeCl_3 , K_2SO_4 , NaNO_3 , ZnSO_4 .

Комплексные соединения

Комплексное соединение – химическое вещество, в состав которого входят комплексные частицы.

Комплексная частица – сложная частица, способная к самостоятельному существованию в кристалле или растворе, образованная из других, более простых частиц, также способных к самостоятельному существованию.

Например, гидратированный ион меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ – комплексная частица, так как она реально существует в растворах и некоторых кристаллогидратах, образована из ионов Cu^{2+} и молекул H_2O , молекулы воды – реально существующие молекулы, а ионы Cu^{2+} существуют в кристаллах многих соединений меди. Напротив, ион SO_4^{2-} не является комплексной частицей, так как, хоть ионы O^{2-} в кристаллах встречаются, ион S^{6+} в химических системах не существует.

Примеры других комплексных частиц: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

Вместе с тем к комплексным частицам относят ионы NH_4^+ и H_3O^+ , хотя ионы H^+ в химических системах не существуют.

По заряду комплексные частицы могут быть катионами, анионами, а также нейтральными молекулами. Комплексные соединения, включающие такие частицы, могут относиться к различным классам химических веществ (кислотам, основаниям, солям). Примеры: $(\text{H}_3\text{O})[\text{AuCl}_4]$ – кислота, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ – основание, NH_4Cl и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – соли.

Комплексообразователь – центральный атом комплексной частицы.

Обычно комплексообразователь – атом элемента, образующего металл, но это может быть и атом кислорода, азота, серы, йода и других элементов, образующих неметаллы. Степень окисления комплексообразователя может быть положительной, отрицательной или равной нулю; при образовании комплексного соединения из более простых веществ она не меняется.

Лиганды – атомы или изолированные группы атомов, располагающиеся вокруг комплексообразователя.

Лигандами могут быть частицы, до образования комплексного соединения представлявшие собой молекулы (H_2O , CO , NH_3 и др.), анионы (OH^- , Cl^- , PO_4^{3-} и др.), а также катион водорода. Различают *унидентатные* или монодентатные лиганды (связанные с центральным атомом через один из своих

атомов, то есть, одной σ -связью), *бидентатные* (связанные с центральным атомом через два своих атома, то есть, двумя σ -связями), *тридентатные* и т. д.

Координационное число (КЧ) – число σ -связей, образуемых центральным атомом с лигандами.

Если лиганды унидентатные, то координационное число равно числу таких лигандов.

КЧ зависит от электронного строения центрального атома, от его степени окисления, размеров центрального атома и лигандов, условий образования комплексного соединения, температуры и других факторов. КЧ может принимать значения от 2 до 12. Чаще всего оно равно шести, несколько реже – четырем.

Существуют комплексные частицы и с несколькими центральными атомами.

Внутренняя сфера комплексного соединения – центральный атом со связанными с ним лигандами, то есть, собственно комплексная частица.

Внешняя сфера комплексного соединения – остальные частицы, связанные с комплексной частицей ионной или межмолекулярными связями, включая водородные.

Классификация комплексных соединений

Как химические вещества комплексные соединения делятся на ионные (их иногда называют *ионогенными*) и молекулярные (*неионогенные*) соединения. Ионные комплексные соединения содержат заряженные комплексные частицы – ионы – и являются кислотами, основаниями или солями. Молекулярные комплексные соединения состоят из незаряженных комплексных частиц (молекул), например: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ или $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ – отнесение их к какому-либо основному классу химических веществ затруднительно.

Входящие в состав комплексных соединений комплексные частицы довольно разнообразны. Поэтому для их класси-

фикации используется несколько классификационных признаков: число центральных атомов, тип лиганда, координационное число и другие.

Основы номенклатуры комплексных соединений

Формула комплексного соединения составляется также, как и формула любого ионного вещества: на первом месте записывается формула катиона, на втором – аниона.

Формула комплексной частицы записывается в квадратных скобках в следующей последовательности: на первом месте ставится символ элемента-комплексообразователя, далее – формулы лигандов, бывших до образования комплекса катионами, затем – формулы лигандов, бывших до образования комплекса нейтральными молекулами, и после них – формулы лигандов, бывших до образования комплекса анионами.

Название комплексного соединения строится также, как и название любой соли или основания (комплексные кислоты называются солями водорода или оксония). В название соединения входит название катиона и название аниона.

В название комплексной частицы входит название комплексообразователя и названия лигандов (название записывается в соответствии с формулой, но справа налево. Для комплексообразователей в катионах используются русские названия элементов, а в анионах – латинские.

Пример 1. Назовите комплексные соединения и ионы

$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ – ион тетрааквацинк

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ – ион хлоропентаакважелеза(III)

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ – ион диамминсеребра(I)

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ – ион дигидроксотетраакваалюминия

$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ – тетрагидроксоцинкат-ион

$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ – ди(тиосульфато)аргентат(I)-ион

$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ – гексацианохромат(III)-ион

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$ – тетрагидроксодиакваалюминат-ион

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ – тетранитродиаминокобальтат(III)-

ион

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{3-}$ – пентацианоакваферрат(II)-ион

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – пентакарбонилжелезо

$[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ – дибензолхром

$\text{Co}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3$ – трихлороамминкобальт

Пример 2.

Комплексное соединение состава $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$ записывается так: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,

комплексобразователь Fe^{3+} ;

лиганды CN^-

координационное число 6;

внутренняя сфера $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$;

внешняя сфера 3K^+ .

Пример 3. Вычислите заряд комплексного иона, образованного платиной, со степенью окисления +4 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$.

Решение. Степень окисления Pt = +4, заряд NH_3 равен нулю, а заряд двух хлорид-ионов равен -2, алгебраическая сумма зарядов: $+4 + (-2) = +2$.

Диссоциация комплексных соединений на внешнюю и внутреннюю сферу протекает полностью - первичная диссоциация. Диссоциация комплексного иона протекает в незначительной степени - вторичная диссоциация, к которой применим закон действующих масс для составления константы диссоциации комплексного иона, характеризующая устойчивость внутренней сферы комплексного соединения, и называется константой нестойкости (прилож. 21).

Пример 4. Запишите уравнения диссоциации комплексных соединений $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

Решение.

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$ первичная диссоциация

$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \leftrightarrow \text{K}^+ + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$



Константы нестойкости указанных ионов:

$$K_{\text{H}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{\text{H}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-\}} = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

В приведенных примерах комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ более прочен, чем комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Задачи для выполнения контрольной работы

155. Для указанных ниже соединений: а) дайте название; б) разложите по теории Вернера; в) напишите уравнение первичной и вторичной диссоциации, выражение константы нестойкости комплексного иона: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$.

156. Определите заряд комплексного иона, координационное число и степень окисления комплексообразователя в соединениях: а) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; б) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$; в) $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

157. Определите степень окисления комплексообразователя в следующих комплексных ионах: а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$; б) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]^+$; в) $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$.

158. Назовите комплексные соли: а) $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$; б) $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$; в) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$.

159. Напишите координационные формулы следующих комплексных соединений: а) нитрат диакватетраамминникеля (II); б) трифторогидроксобериллат магния; в) диамминтетрахло-роплатина.

160. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ соответственно равны

$1,0 \cdot 10^{-7}$; $2,6 \cdot 10^{-11}$; $4,6 \cdot 10^{-14}$. Какой из этих ионов является более прочным? Чему равно координационное число и заряд комплексообразователя в этих соединениях?

161. Напишите уравнения диссоциации на ионы следующих соединений: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Укажите также уравнения вторичной диссоциации комплексных ионов этих соединений.

162. Написать формулы комплексных соединений, имеющих состав $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$, $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{KCl}$. Укажите заряд и координационное число комплексообразователя, величину и знак заряда комплексного иона.

163. Безводный хлорид хрома CrCl_3 , присоединяя аммиак, может образовать две комплексные соли: $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ и $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Напишите комплексные формулы этих солей и уравнения их первичной диссоциации на ионы, зная, что из раствора одной соли нитрат серебра осаждает весь содержащийся в ней хлор, а из другой – только $2/3$ входящего в ее состав хлора.

164. Напишите уравнения первичной диссоциации на ионы следующих комплексных солей кобальта, заключив комплексные ионы в квадратные скобки: $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{KNO}_3$, $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{KNO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

165. Комплексная соль имеет состав $\text{CoClSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$. При действии на ее раствор нитратом серебра осадка не образуется, а хлорид бария осаждает из раствора BaSO_4 . Напишите уравнение диссоциации этой соли на ионы, заключив комплексный ион в квадратные скобки.

166. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ соответственно равны $6,2 \cdot 10^{-36}$; $1 \cdot 10^{-37}$; $1 \cdot 10^{-44}$. Какой из этих ионов является более прочным? Укажите величину и знак комплексообразователей в этих соединениях.

167. Какое комплексное соединение образуется в результате реакции $\text{CuCl}_2 + 4\text{NH}_3$? Чему равен заряд комплексного

иона, координационное число комплексообразователя? Напишите уравнение константы нестойкости комплексного иона.

168. Определите заряд, координационное число комплексообразователя в комплексном соединении $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Напишите уравнение первичной и вторичной диссоциации этого соединения.

169. Из раствора комплексной соли $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$ нитрат серебра осаждает весь хлор в виде AgCl , а из раствора соли $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_4$, - только 1/4 часть входящего в ее состав хлора. Напишите формулы указанных солей, заключив комплексные ионы в квадратные скобки, укажите координационное число платины.

170. Определите заряд и координационное число комплексообразователя в соединениях $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{K}_4[\text{TiCl}_8]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

171. Определите заряд комплексного иона, координационное число и заряд комплексообразователя в соединениях $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

172. Определите величину и знак заряда у следующих комплексных ионов: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{Cl}_3]$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, имея в виду, что комплексообразователями являются ионы Cr^{3+} , Pt^{4+} , Ag^+ , Co^{3+} ?

173. Напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Чему равен заряд и координационное число комплексообразователей в этих ионах?

174. Укажите для комплексных соединений $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ координационное число, заряд комплексообразователя, лиганды.

175. Напишите формулу комплексного иона, в котором комплексообразователем с координационным числом, равным 4, является ион Cu^{2+} , а лигандами – молекулы воды. Напишите выражение константы нестойкости этого иона.

176. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций обмена между следующими, взятыми попарно, солями:

CuSO_4 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, FeSO_4 и $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, AgNO_3 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образующиеся в результате реакций комплексные соли нерастворимы в воде.

177. Напишите уравнения диссоциации на ионы следующих комплексных солей, заключив формулы комплексных ионов в квадратные скобки: $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Cl}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)_3$. Координационное число хрома и кобальта равно 6.

178. Чему равен заряд и координационное число комплексообразователя в соединениях $\text{Pb}[\text{SbBr}_6]$, $\text{K}[\text{SbCl}_6]$, $\text{Na}[\text{Sb}(\text{SO}_4)_2]$?

179. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакции между KCl и $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$, K_2SO_4 и $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. В обоих случаях образуются труднорастворимые комплексные соединения.

180. Определите величину, знак заряда комплексного иона и координационное число комплексообразователя в соединениях $\text{K}[\text{AlCl}_4]$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{H}[\text{BF}_4]$.

181. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ соответственно равны $3,0 \cdot 10^{-16}$; $4,0 \cdot 10^{-14}$; $1,4 \cdot 10^{17}$. Какой из этих ионов является более прочным? Укажите величину и знак заряда комплексообразователя в этих ионах. Напишите выражение для констант нестойкости указанных комплексных ионов.

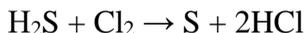
Раздел 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Окислительно-восстановительные реакции – это химические реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, реализующихся путём перераспределения электронов между атомом-окислителем и атомом-восстановителем.

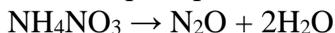
В процессе окислительно-восстановительной реакции восстановитель отдаёт электроны, то есть *окисляется*; окислитель присоединяет электроны, то есть *восстанавливается*. Причём любая окислительно-восстановительная реакция представляет собой единство двух противоположных превращений – окисления и восстановления, происходящих одновременно и без отрыва одного от другого (прилож. 19, 20).

Виды окислительно-восстановительных реакций:

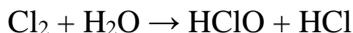
1. межмолекулярные – реакции, в которых окисляющиеся и восстанавливающиеся атомы находятся в молекулах разных веществ, например:



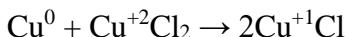
2. внутримолекулярные – реакции, в которых окисляющиеся и восстанавливающиеся атомы находятся в молекулах одного и того же вещества, например:



3. диспропорционирование – реакции, в которых атомы с промежуточной степенью окисления превращаются в эквимольную смесь атомов с более высокой и более низкой степенями окисления:



4. компропорционирование – в исходных веществах разная степень окисления одного и того же элемента, в продуктах – промежуточная:



Степень окисления элемента в соединении определяют в соответствии со следующими правилами: 1) степень окисления элемента в простом веществе равна нулю; 2) алгебраическая сумма всех степеней окисления атомов в молекуле равна нулю; 3) алгебраическая сумма всех степеней окисления атомов в сложном ионе, а также степень окисления элемента в простом одноатомном ионе равна заряду иона; 4) отрицательную степень окисления проявляют в соединении атомы элемента, имеющего наибольшую электроотрицательность; 5) максимально возможная (положительная) степень окисления элемента соответствует номеру группы, в которой расположен элемент в Периодической таблице Д.И. Менделеева.

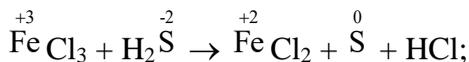
Метод электронного баланса обычно используют для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих между газами, твердыми веществами и в расплавах.

Последовательность операций следующая:

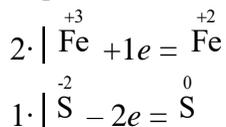
1. Записывают формулы реагентов и продуктов реакции в молекулярном виде:



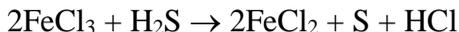
2. Определяют степени окисления атомов, меняющих ее в процессе реакции:



3. По изменению степеней окисления устанавливают число электронов, отдаваемых восстановителем, и число электронов, принимаемых окислителем, и составляют электронный баланс с учетом принципа равенства числа отдаваемых и принимаемых электронов:



4. Множители электронного баланса записывают в уравнение окислительно-восстановительной реакции как основные стехиометрические коэффициенты:

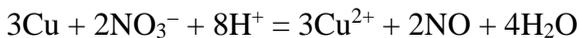
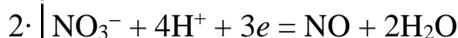
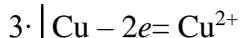
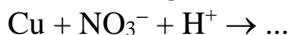


5. Подбирают стехиометрические коэффициенты остальных участников реакции:



При составлении уравнений следует учитывать, что окислитель (или восстановитель) могут расходоваться не только в основной окислительно-восстановительной реакции, но и при связывании образующихся продуктов реакции, т.е. выступать в роли среды и солеобразователя.

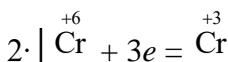
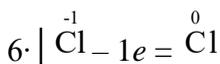
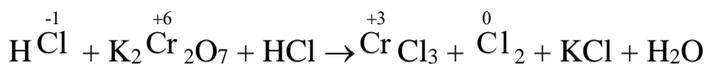
Пример 1. Окислитель является реакционной средой:

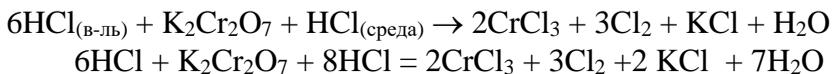


или



Пример 2. Восстановитель является реакционной средой:





или



При расчете количественных, массовых и объемных соотношений участников окислительно-восстановительных реакций, используют основные стехиометрические законы химии, и, в частности, закон эквивалентов, учитывая, что число эквивалентности окислителя равно числу электронов, которые принимает одна формульная единица окислителя, а число эквивалентности восстановителя равно числу электронов, которые отдает одна формульная единица восстановителя.

Задачи для выполнения контрольной работы

182. В каком из перечисленных соединений степень окисления марганца равна +4: H_2MnO_4 ; HMnO_4 ; H_2MnO_3 ; MnO_3 .

183. В каком из указанных процессов происходит понижение степени окисления элементов: $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$; $\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^-$; $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_4^-$; $2\text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2$; $\text{CuS} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$; $\text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_4$; $\text{CaH}_2 \rightarrow \text{H}_2$; $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_3^-$.

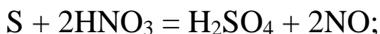
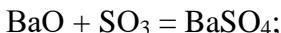
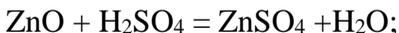
184. В каком из указанных процессов происходит повышение степени окисления элементов: $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^-$; $2\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}_3^-$; $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$; $2\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}_2$.

185. Какие из перечисленных ионов могут играть роль окислителей и почему: Cu^{2+} ; S^{2-} ; Br^- ; Fe^{3+} ; Al^{3+} ; Cl^- ; ClO_4^- ; MnO_4^- ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; CrO_4^{2-} ; NO_3^- .

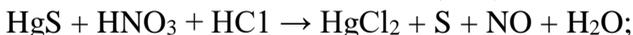
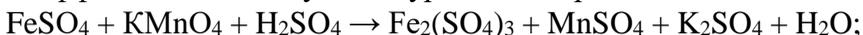
186. Какие из перечисленных соединений могут быть восстановителями и почему? HNO_3 , H_2S , NH_3 , HNO_2 , H_2SO_4 , H_2SO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PbO_2 .

187. Какие из перечисленных соединений могут быть окислителями и почему? H_3PO_4 , MnO_2 , PH_3 , CO , HNO_2 , H_2O_2 , O_2 , H_2 , H_2S .

188. Какие из перечисленных уравнений реакций являются окислительно-восстановительными и почему?



189. Пользуясь электронными уравнениями, подберите коэффициенты в следующих уравнениях реакций:



Определите молярные массы эквивалентов окислителей, восстановителей в данных реакциях.

190. В каком из перечисленных соединений степень окисления хлора равна +1: HClO_4 ; KClO_3 ; KClO ; KCl ?

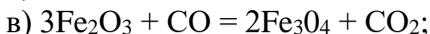
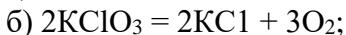
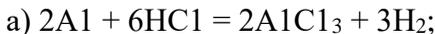
191. В каком из указанных процессов происходит окисление элементов: $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$; $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$; $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_4^+$; $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{IO}_3^-$; $2\text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2$; $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$.

192. В каком из указанных процессов происходит восстановительный процесс: $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$; $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$; $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^{+6}$; $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+}$; $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$; $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$.

193. Какие из веществ: а) HNO_3 ; б) NH_3 ; в) HNO_2 ; г) H_2SO_4 ;

д) H_2SO_3 ; е) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ могут быть восстановителями и почему?

194. Укажите окислитель, восстановитель и определите тип окислительно-восстановительной реакции:

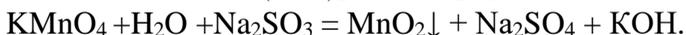




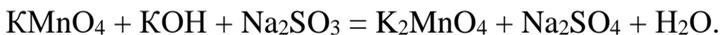
195. Определите степень окисления азота в следующих соединениях: N_2H_4 , NH_3 , N_2O , KNO_3 .

196. Определите заряд иона висмута в составе сложного иона: $(BiO_2)^-$; $(BiO_3)^-$.

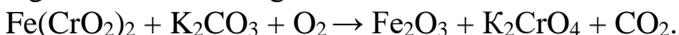
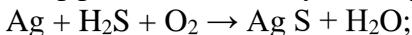
197. Расставьте коэффициенты в полученных уравнениях методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель:



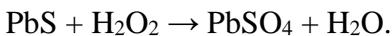
198. Расставьте коэффициенты в полученных уравнениях методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель:



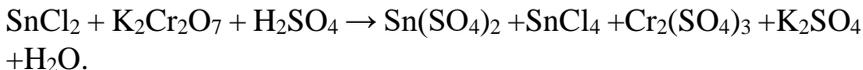
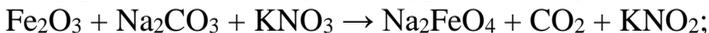
199. Пользуясь электронными уравнениями, подберите коэффициенты в следующих уравнениях реакций:



200. Пользуясь электронными уравнениями, подберите коэффициенты в следующих уравнениях реакций:



201. Пользуясь электронными уравнениями, подберите коэффициенты в следующих уравнениях реакций:



Раздел 6. ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Электрохимия – это наука, изучающая физико-химические процессы, которые приводят к появлению электрического тока, и процессы, происходящие с веществами под действием электрического тока.

Современное применение электрохимии чрезвычайно разнообразно: от миниатюрных батареек, регулирующих сердцебиение людей, страдающих сердечными заболеваниями, до водородных топливных элементов, обеспечивающих электроэнергией космические корабли. Электрохимия находит применение для получения горючих топливных веществ, например, водорода, под действием солнечного света с помощью «фотоэлектрохимической» системы, для очистки воды, анализа окружающей среды, для регулирования содержания в мозговых тканях веществ, которые ответственны за возникновение таких заболеваний, как, например, болезнь Паркинсона. Электрохимия – это электроавтомобили, радиоприемники, электронные наручные и уличные часы, портативные магнитофоны. Даже некоторые виды современного оружия приводятся в действие от сигнала электрических батареек.

Электрический ток – это упорядоченный поток заряженных частиц, которые перемещаются по проводнику. Проводники могут быть двух видов:

1. Проводники I рода (электронные проводники). Их электропроводность определяет направленный поток электронов, это в основном металлы.

2. Проводники II рода (электролитические, ионные) – это растворы или расплавы электролитов. В растворах и расплавах электролитов при приложении напряжения возникает упорядоченное движение ионов к электродам. Катионы (K^+) перемещаются к отрицательно заряженному электроду (катоде). Анионы ($Аn^-$) – к положительно заряженному электроду (аноду).

Протекание электрического тока в цепи происходит под действием электрического напряжения или разности потенциалов, измеряется в вольтах (В).

Сила тока (I) – электрический заряд, проходящий через поперечное сечение проводника в 1 секунду. Основной единицей измерения силы тока в системе СИ является ампер (А).

Электрический заряд (Q) (количество электричества) измеряется в кулонах (Кл).

Кулон – количество электрического заряда, переносимого током силой в 1 ампер за 1 секунду: $Q = I \times t$, $1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \times 1 \text{ с}$. При перемещении заряда величиной в 1 кулон между точками с разностью потенциалов в 1 вольт выполняется работа в 1 Джоуль. Разность потенциалов (напряжение) связана с силой электрического тока законом Ома: $U = I \times R$.

Сопротивление (R) – величина, характеризующая противодействие цепи электрическому току. Единицей измерения сопротивления является Ω .

1Ω – сопротивление проводника, между концами которого при силе тока в 1 ампер возникает напряжение 1 вольт (В): $1 \Omega = 1 \text{ В} \times \text{А}^{-1}$ ($R = U/I$).

Сопротивление проводника прямо пропорционально длине проводника и обратно пропорционально площади его сечения:

$$R = \rho \times l / s,$$

где ρ – удельное сопротивление ($\Omega \times \text{м}$);

l – длина проводника, м;

s – сечение проводника, м^2 .

Электрическая (общая) проводимость (G) – это способность веществ проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Она является величиной, обратной сопротивлению:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{S}{\rho \times l} = \frac{\text{м}^2}{\Omega \times \text{м} \times \text{м}} = \frac{1}{\Omega} = \Omega^{-1} \text{ симменс}$$

(См)

Общая электрическая проводимость является величиной нестандартной, поэтому чаще используют удельную электрическую проводимость.

Удельная электрическая проводимость α :

$$\alpha = 1 / \rho,$$

где ρ – удельное электрическое сопротивление, единица измерения

$$\alpha = \frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{м}} = \frac{\text{См}}{\text{м}} = \text{См} \times \text{м}^{-1}$$

Физический смысл удельной проводимости заключается в том, что она численно равна силе тока (I), создаваемого ионами, которые содержатся в объеме 1 м^3 при напряжении 1В.

Удельная электрическая проводимость зависит:

1) от природы электролита: количество электричества зависит от заряда ионов, чем он выше, тем большее количество электричества переносит ион;

2) от концентрации раствора: при увеличении концентрации α увеличивается до предельного значения, а затем падает;

3) от температуры: при повышении температуры скорость движения ионов возрастает, так как уменьшается вязкость раствора и увеличивается степень диссоциации.

Эквивалентная электрическая проводимость (λ_v) – это проводимость раствора электролита, помещенного между одинаковыми электродами, расположенными на расстоянии 1м; при этом площадь электродов должна быть такой, чтобы в объеме раствора между электродами содержалась 1 молярная масса эквивалента вещества $M_{\text{эк}}$ (В).

$$\lambda_v = \alpha \times V,$$

где V – разведение, величина, которая показывает объем раствора (м^3), в котором растворена одна молярная масса эквивалентов вещества.

$$V = \frac{10^{-3}}{C_{\text{эк}}} = \frac{M^3}{\frac{10^{-3}}{C_{\text{эк}}}}$$

Тогда: $\lambda_v = \alpha \times V = \alpha \times \frac{10^{-3}}{C_{\text{эк}}}$

Эквивалентная электрическая проводимость зависит от природы электролита и растворителя, от температуры, концентрации и степени диссоциации (α).

Эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении (λ_∞).

При очень сильном (бесконечном) разбавлении степень электрической диссоциации у слабых электролитов равна единице. В этих условиях эквивалентная электрическая проводимость принимает максимальное значение, ее называют эквивалентной проводимостью при бесконечном разбавлении (λ_∞).

Эта величина зависит только от природы ионов и температуры. Если измерения проводить при $t = t_{\text{max}}$, то можно устранить влияние температуры.

В 1879 г. Фридрих Вильгельм Георг Кольрауш установил закон:

$$\lambda_\infty = \lambda_k + \lambda_a$$

Эквивалентная электрическая проводимость электролита при бесконечном разбавлении равна сумме эквивалентных электрических проводимостей ионов: катионов λ_k и анионов λ_a . λ_k и λ_a называют также *подвижностями ионов*. Для многих ионов подвижности определены.

Например, для слабого электролита уксусной кислоты:



$$\lambda_\infty (\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

$$\lambda_{\text{H}^+} = 315 \frac{\text{См} \cdot \text{М}^2}{\text{Моль}} \qquad \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 35 \frac{\text{См} \cdot \text{М}^2}{\text{Моль}}$$

$$\lambda_{\infty} (\text{CH}_3 \text{COOH}) = 315 + 35 = 350 \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$$

При бесконечном разбавлении $\lambda_v = \lambda_{\infty} \alpha$.

Это соотношение используют для расчета степени электрической диссоциации по электропроводности.

Электроды и гальванические элементы

Электродами называют проводники, имеющие электронную проводимость (металлы, графит) и находящиеся в контакте с ионным проводником (раствором или расплавом электролита).

Ионно-металлические электроды

Ионно-металлический электрод – это металл, погруженный в раствор, содержащий собственные катионы (Me^{z+}). Схема ионно-металлического электрода: $\text{Me}^0 | \text{Me}^{z+} \text{C}(\text{Me}^{z+})$, где вертикальная черта обозначает поверхность раздела фаз металл-раствор; $\text{C}(\text{Me}^{z+})$ – молярная концентрация катионов металла в растворе, моль/л.

При погружении металла в раствор катионы поверхностного слоя металла взаимодействуют с ориентированными у поверхности металла полярными молекулами воды. В результате взаимодействия происходит окисление металла, и его гидратированные ионы переходят в раствор, а электроны остаются в металле: $\text{Me} - z\bar{e} \rightarrow \text{Me}^{z+}$.

Этому равновесию соответствует равновесный потенциал ионно-металлического электрода $\varphi(\text{Me})$, величина которого зависит от свойств металла $\varphi^0(\text{Me})$, молярной концентрации его ионов в растворе и температуры (T , К). Эта зависимость выражается уравнением Нернста и при $T = 298\text{K}$ имеет вид:

$$\varphi(\text{Me}) = \varphi^0(\text{Me}) + \frac{0,059}{Z} \lg \text{C}(\text{Me}^{z+}), \text{ В (вольт)}$$

где $\varphi^\circ(\text{Me})$ – стандартный потенциал ионно-металлического электрода в растворе с концентрацией катионов металла (Me^{2+}), равной 1 моль/л и $T=298\text{K}$, $\varphi^\circ(\text{Me})$ характеризует окислительно-восстановительные свойства металла;

Z – число электронов, принимающих участие в электродной реакции.

Газовые электроды

Состоят из металлического проводника (чаще всего платины), контактирующего одновременно с газом и электролитом. Металлический проводник не принимает участие в электродной реакции, а служит для передачи электронов к ионам в растворе и наоборот.

Водородный электрод – это инертный металл (чаще всего платинированная платина), соприкасающийся с ним электролит с определенным рН и газообразный водород (H_2), омывающий металл в виде пузырьков. На границе раздела фаз $\text{Pt}, \text{H}_2 \mid$ раствор в зависимости от рН раствора устанавливается равновесие:

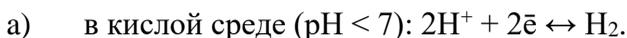
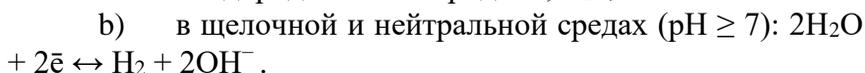


Схема водородного электрода $\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{H}^+$.



Величина потенциала водородного электрода $\varphi(\text{H}_2)$ зависит от рН раствора и при $T = 289\text{K}$ $\varphi(\text{H}_2) = -0,059 \text{pH}$.

Кислородный электрод – это металл, соприкасающийся с ним электролит с определенным рН и газообразный кислород, омывающий металл в виде пузырьков. На границе раздела фаз $\text{Pt}, \text{O}_2 \mid$ раствор в зависимости от рН устанавливается равновесие:

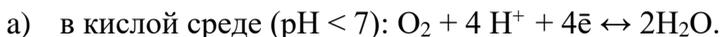


Схема кислородного электрода: $\text{Pt}, \text{O}_2 \mid \text{H}^+$.

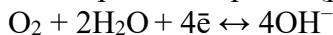


Схема кислородного электрода: $\text{Pt}, \text{O}_2 \mid \text{OH}^-$.

Величина потенциала кислородного электрода $\varphi(\text{O}_2)$ при $T = 289\text{K}$ и максимальной растворимости кислорода в воде при этой температуре, равной $C(\text{O}_2) = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, рассчитывается по уравнению:

$$\varphi(\text{O}_2) = 1,213 - 0,059 \text{ pH}$$

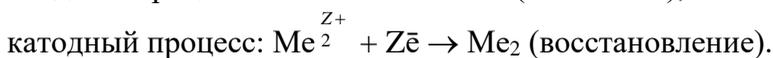
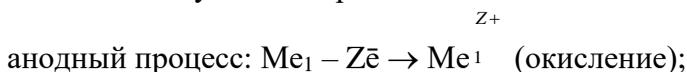
Гальванический элемент – химический источник тока, в котором электрическая энергия вырабатывается за счет изменения свободной энергии химической реакции, протекающей в нем. Два металла, погруженные в растворы их солей, соединенные между собой проводником, образуют гальванический элемент. Схематически такой элемент изображается так:



где две вертикальные черты обозначают границу раздела между электролитами. Если $\varphi_1(\text{Me}_2) < \varphi_2(\text{Me}_2)$, то при соединении Me_1 и Me_2 между собой металлическим проводником электроны по этому проводнику самопроизвольно перейдут от электрода с меньшим потенциалом (Me_1) к электроду с большим потенциалом (Me_2). За счет этого перехода произойдет процесс окисления Me_1 с переходом в раствор катионов Me^{z+} и процесс восстановления катионов из раствора на Me_2 .

Процесс окисления называется *анодным*, а электрод, на котором он происходит, - анодом (А); процесс восстановления называется *катодным*, а электрод, на котором он происходит, - катодом (К).

Процессы, протекающие в гальваническом элементе, записываются следующим образом:



Токообразующая реакция получается суммированием катодного и анодного процессов с учетом того, что число электронов в этих процессах должно быть одинаково. Причиной возникновения электрического тока в гальваническом элементе является разность потенциалов электродов, за счет которой совершается электрическая работа ($W_{\text{э}}$):

$$W_{\text{э}} = z \times F E_{\text{Г.Э.}},$$

где F – число Фарадея, $F=96500$ Кл;

z – число электронов;

$E_{\text{Г.Э.}}$ – электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС), В.

ЭДС элемента - максимальная разность потенциалов, которая может быть получена при работе гальванического элемента:

$$E_{\text{Г.Э.}} = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}},$$

где $\varphi_{\text{к}}$, $\varphi_{\text{а}}$ – равновесные потенциалы катода и анода гальванического элемента, В.

С другой стороны, максимальная полезная работа ($W_{\text{х.р.}}$), которую совершает система при постоянном давлении, равна изменению энергии Гиббса токообразующей реакции:

$$W_{\text{х.р.}} = \Delta G^{\circ f} (\text{Me}^{1+}) - \Delta G^{\circ f} (\text{Me}^{2+}), \text{ Дж},$$

где $\Delta G^{\circ f} (\text{Me}^{1+})$, $\Delta G^{\circ f} (\text{Me}^{2+})$, – стандартная энергия Гиббса образования соответствующих ионов, Дж/моль (значения $\Delta G^{\circ f}$ приводятся в термодинамических справочниках).

$$\frac{\Delta G_r^{\circ}}{zF}$$

Так как $W_{\text{э}} = W_{\text{х.р.}}$, то $E_{\text{Г.Э.}} = - \frac{\Delta G_r^{\circ}}{zF}$.

Термодинамическое условие работы гальванического элемента:

$$E_{\text{Г.Э.}} > 0 \text{ или } \varphi_{\text{к}} > \varphi_{\text{а}}$$

Концентрационный гальванический элемент (ГЭ) состоит из электродов одного и того же металла, погруженных в растворы солей этого металла разной концентрации. Схема концентрационного ГЭ:



Если $\text{C}_1(\text{Me}^{Z+}) < \text{C}_2(\text{Me}^{Z+})$, то, согласно уравнению Нерста, $\varphi_1 < \varphi_2$ и электрод 1 будет анодом, а электрод 2 – катодом. Электродные процессы:



$$E_{\text{Г.Э.}} = \varphi_p(\text{Me}) = \varphi_k - \varphi_a = \frac{0,059}{z} \lg \frac{C_k(\text{Me}^{Z+})}{C_a(\text{Me}^{Z+})}.$$

Концентрационный ГЭ работает до тех пор, пока концентрации металлов у катода и анода не сравняются.

Электрохимическая коррозия Методы защиты металлов от коррозии

Электрохимическая коррозия – самопроизвольный процесс разрушения металлов и сплавов в среде электролита, обусловленный возникновением внутри системы электрического тока.

Причинами электрохимической коррозии являются: энергетическая неоднородность металлов и наличие на их поверхности катодных и анодных участков, т.е. образование коррозионных микрогальванических элементов. При этом, как и в ГЭ, $\varphi_k > \varphi_a$. Условием протекания электрохимической коррозии является наличие двух сопряженных процессов:

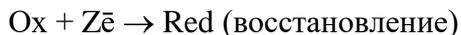
А. Анодного – переход металла с анодных участков поверхности в раствор в виде ионов:



Эквивалентное количество электронов остается в металле и переходит к катодным участкам поверхности; потенциал анодного процесса определяется стандартным электродным потенциалом корродирующего металла:

$$\varphi_A = \varphi^\circ(\text{Me})$$

Б. Катодного – связывание электронов, образующихся в анодном процессе, каким-либо веществом – окислителем (Ох), находящимся в среде электролит:



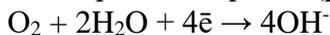
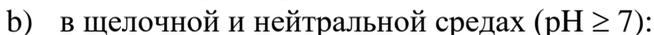
Процесс связывания электронов называется деполяризацией, а вещества-окислители – деполяризаторами. Деполяризация протекает на катодных участках поверхности. Потенциал катодного процесса определяется потенциалом окислителя (деполяризатора):

$$\varphi_K = \varphi(\text{Ox})$$

Механизм коррозии

В воде и растворах, соприкасающихся с воздухом, основными деполяризаторами являются O_2 , ионы H^+ и вода. Деполяризатор определяет вид коррозии и катодного процесса. Различают следующие виды коррозии:

А. Коррозия с кислородной деполяризацией – это коррозия с участием кислорода. Катодный процесс в зависимости от рН описывается уравнениями:



Потенциал катодного процесса определяется потенциалом кислородного электрода: $\varphi_K = \varphi(\text{O}_2)$.

Схема коррозионного ГЭ:

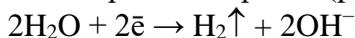


Б. Коррозия с водородной деполяризацией сопровождается выделением водорода на катодных участках.

Катодный процесс описывается уравнениями:



б) в щелочной и нейтральной средах ($\text{pH} \geq 7$):



Потенциал катодного процесса определяется потенциалом водородного электрода: $\varphi_{\text{к}} = \varphi(\text{H}_2)$.

Схема коррозионного ГЭ:



Электрохимическая коррозия возможна при условии, что электроны с анодных участков постоянно перетекают на катодные, а затем удаляются с них окислителем. Следовательно, термодинамическое условие протекания коррозии $\varphi_{\text{А}} < \varphi_{\text{К}}$ или $\varphi(\text{Me}) < \varphi(\text{Ox})$.

В присутствии кислорода возможны следующие виды коррозии:

А. Если $\varphi^\circ(\text{Me}) > \varphi(\text{O}_2)$ – коррозия металла невозможна.

Б. Если $\varphi(\text{H}_2) < \varphi^\circ(\text{Me}) < \varphi^\circ(\text{O}_2)$, возможна коррозия металла с кислородной деполяризацией.

В. Если $\varphi^\circ(\text{Me}) < \varphi(\text{H}_2)$, возможна коррозия со смешанной кислородной и водородной деполяризацией, которая описывается вышеприведенными уравнениями.

Если кислород в системе отсутствует и нет других окислителей, то возможна коррозия с водородной деполяризацией при условии $\varphi^\circ(\text{Me}) < \varphi(\text{H}_2)$.

Основные методы защиты металлов от коррозии

Полностью предотвратить процессы коррозии металлов невозможно, однако существует ряд способов их защиты. Одним из основных является нанесение защитных покрытий, которые делятся на неметаллические неорганические (оксидные, фосфатные, хроматные), неметаллические органические (лакокрасочные и полимерные) и металлические. Неметаллические покрытия защищают металлы от коррозии, изолируя их от контакта с внешней средой. Металлические покрытия по характеру защитного действия делятся на анодные и катодные.

Анодным называется покрытие, стандартный потенциал которого меньше, чем у защищаемого металла. При нарушении слоя анодного покрытия возникают коррозионные гальванические элементы, в которых металл покрытия играет роль анода и разрушается, а на защищаемом металле – катоде восстанавливается окислитель. Например, покрытие железа цинком (оцинкованное железо).

Катодным называется покрытие, стандартный потенциал которого больше, чем у защищаемого металла. При нарушении катодного покрытия образуется ГЭ, в котором металлическое покрытие будет катодом, а защищаемый металл – анодом. При разрушении слоя катодного покрытия разрушается изделие. Например, покрытие железа оловом (белая жечь).

Задачи для выполнения контрольной работы

202. Вычислите потенциал никелевого электрода, погруженного в 200 мл раствора, содержащего 0,12 г нитрата никеля. $E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23\text{В}$.

203. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из стандартных цинкового и серебряного электродов, если $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763\text{В}$, а $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799\text{В}$. Напишите схему гальванического элемента и реакции на электродах.

204. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из стандартных водородного и цинкового электродов. Составьте схему гальванического элемента и уравнения реакций, протекающих на электродах, если известно, что $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763\text{В}$.

205. Составьте схему свинцово-цинкового гальванического элемента, напишите реакции на электродах, рассчитайте ЭДС, если $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763\text{В}$, $E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126\text{В}$, а концентрации $[\text{Pb}^{2+}] = 0,01$ моль/л; $[\text{Zn}^{2+}] = 0,05$ моль/л.

206. Вычислите потенциал свинцового электрода, погруженного в 200 мл раствора, содержащего 0,1 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126\text{В}$).

207. Составьте схему гальванического элемента, при работе которого протекает реакция $\text{Ni} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах, рассчитайте ЭДС, если $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$ моль/л; $[\text{Pb}^{2+}] = 0,01$ моль/л ($E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126\text{В}$, $E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23\text{В}$).

208. Рассчитайте электродвижущую силу Fe - Pb гальванического элемента, если концентрации $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ равны 0,1М.

209. Имеется Ni - Co гальванический элемент, концентрация электролита Co^{2+} равна 1М. Рассчитайте концентрацию Ni^{2+} в условиях, когда потенциал никеля равен нормальному электродному потенциалу кобальта.

$$(E^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,276\text{В}, E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23\text{В}).$$

210. Электродвижущая сила Cu - Zn гальванического элемента равна 1,04В. Рассчитайте концентрацию ионов меди в медном электролите. Концентрация цинкового электролита 0,1М. $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763\text{В}$, $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34\text{В}$.

211. Рассчитайте потенциал никелевого электрода, погруженного в 400 мл раствора, содержащего 0,24г нитрата никеля; ($E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23\text{В}$).

212. Рассчитайте концентрацию раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, если ЭДС Ni - Co гальванического элемента равна 0. Концентрация $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ составляет 0,1М.

$$(E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23\text{В}, E^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,276\text{В}).$$

213. При работе гальванического элемента на электродах протекают процессы: $\text{Zn}^0 - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$; $\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}^0$. Составьте схему гальванического элемента и рассчитайте ЭДС, если $[\text{Zn}^{2+}] = 0,05\text{М}$, а $[\text{Pb}^{2+}] = 0,01\text{М}$.

$$(E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763\text{В}, E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126\text{В}).$$

214. Вычислите потенциал свинцового электрода, погруженного в 200 мл раствора, содержащего 0,1 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ($E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126\text{В}$).

215. Вычислите потенциал алюминиевого электрода, погруженного в 120 мл раствора, содержащего 0,1 г AlCl_3 ; ($E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66\text{В}$).

216. Составьте схему гальванического элемента, при работе которого протекают процессы $\text{Cu}^0 - 2e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$; $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$. Рассчитайте ЭДС этого элемента, если $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Ag}^+] = 0,001$ моль/л.

217. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из стандартных водородного и медного электродов, если $[\text{CuSO}_4] = 0,001\text{M}$. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

218. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах гальванического элемента: $\text{Pb} | 0,001\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2 || 1\text{M Pb}(\text{NO}_3)_2 | \text{Pb}$; $E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126\text{В}$. Рассчитайте ЭДС.

219. Вычислите потенциал цинкового электрода, погруженного в 150 мл раствора, содержащего 0,2г ZnSO_4 . ($E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763\text{В}$).

220. Вычислите ЭДС медно-таллиевого гальванического элемента в стандартных условиях, если. $E^0_{\text{Tl}^+/\text{Tl}} = -0,005\text{В}$, $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34\text{В}$.

221. Вычислите ЭДС гальванического элемента, образованного никелевым электродом, погруженным в 0,05М раствор NiSO_4 , и медным электродом, погруженным в 0,02М раствор CuSO_4 . ($E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34\text{В}$, $E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23\text{В}$).

222. Вычислите потенциал магниевое электрода, погруженного в 150 мл раствора, содержащего 0,16 г MgSO_4 ; $E^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,38\text{В}$.

223. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых кадмий является анодом, а в другом - катодом. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

224. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из кадмиевого и серебряного электродов, если $[\text{Cd}^{2+}] = [\text{Ag}^+] = 0,001\text{M}$. Напишите уравнения процессов, протекающих на электродах.

225. Что является восстановителем, а что окислителем в гальваническом элементе, состоящем из меди, погруженной

в раствор CuSO_4 , и серебра, погруженного в раствор AgNO_3 . Составьте схему этого элемента, уравнения процессов, протекающих на электродах. Рассчитайте ЭДС этого элемента, если $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Ag}^+] = 1\text{M}$. ($E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34\text{В}$, $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,80\text{В}$).

226. Вычислите ЭДС магний - никелевого гальванического элемента, если $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{Ni}^{2+}] = 1\text{M}$. Напишите уравнения процессов, протекающих на электродах. Изменится ли величина ЭДС, если $[\text{Mg}^{2+}]$ и $[\text{Ni}^{2+}]$ понизить до $0,01\text{M}$. Ответ мотивируйте.

227. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряного и кобальтового электродов, если $[\text{Ag}^+] = 0,1\text{M}$, а $[\text{Co}^{2+}] = 0,001\text{M}$.

($E^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,277\text{В}$, $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80\text{В}$).

Электролиз – это совокупность процессов, проходящих на электродах при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита.

Электролиты – проводники второго рода.

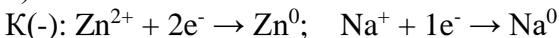
При электролизе *катод* служит *восстановителем* (отдает электроны катионам), а *анод* – *окислителем* (принимает электроны от анионов).

Сущность электролиза состоит в осуществлении за счет электрической энергии химических реакций – восстановления на катоде (К) и окисления на аноде (А). Эти процессы называются процессами (реакциями) *электровосстановления и электроокисления*. Восстановительное и окислительное действие электрического тока во много раз сильнее действия химических окислителей и восстановителей.

Различают электролиз *расплавов* и *растворов* электролитов.

Электролиз расплавов солей:

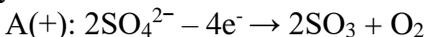
1) Все катионы металлов восстанавливаются на катоде:



2) Анионы бескислородных кислот окисляются на аноде:



3) Анионы кислородсодержащих кислот образуют соответствующий кислотный оксид и кислород:



Электролиз водных растворов электролитов

На ход процесса электролиза и характер конечных продуктов большое влияние оказывают

- природа растворителя,
- материал электродов,
- плотность тока на них и другие факторы.

В водных растворах электролитов, кроме гидратированных катионов и анионов, присутствуют молекулы воды, которые также могут подвергаться электрохимическому окислению и восстановлению.

Какие именно электрохимические процессы будут протекать на электродах при электролизе, зависит от значения электродных потенциалов соответствующих электрохимических систем.

Катодные процессы.

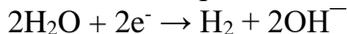
При прочих равных условиях ионы металлов восстанавливаются на катоде тем легче, чем менее активен металл, чем дальше вправо он расположен в ряду напряжений.

1) Катионы металлов, имеющие электродный потенциал более высокий, чем у ионов водорода H^+ (в ряду напряжений эти металлы стоят после H_2), при электролизе практически полностью восстанавливаются на катоде:

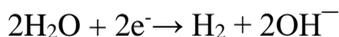
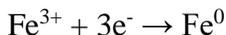


2) Катионы металлов, имеющие низкую величину электродного потенциала (от начала ряда напряжения по алюми-

ний включительно), не восстанавливаются на катоде и остаются в растворе, на катоде идет процесс электрохимического восстановления водорода из молекул воды:



3) Катионы металлов, имеющие электродный потенциал ниже, чем у ионов водорода (H^+), но выше, чем у ионов алюминия (Al^{3+}), т.е. стоящих между $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Me}^{n+} \leftarrow \text{H}_2$, при электролизе восстанавливаются на катоде одновременно с водородом.



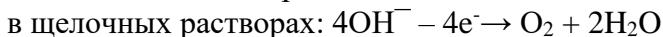
Таким образом, характер катодного процесса при электролизе водных растворов электролитов определяется, прежде всего, положением соответствующего металла в ряду напряжения.

Анодные процессы.

При электролизе веществ используются инертные, не изменяющиеся в процессе электролиза аноды (графитовые, платиновые) и растворимые аноды, окисляющиеся в процессе электролиза легче, чем анионы (из цинка, никеля, серебра, меди и других металлов).

1) Анионы бескислородных кислот (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-) при их достаточной концентрации легко окисляются до соответствующих простых веществ.

2) При электролизе водных растворов щелочей, кислородсодержащих кислот и их солей, а также плавиковой кислоты и фторидов происходит электрохимическое окисление воды с выделением кислорода:



Задачи для выполнения контрольной работы

228. Составьте уравнения электролиза расплавов:
а) MgCl_2 , LiOH , CaBr_2 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NaF и LiH ;

б) смеси KF и KCl.

229. Электролиз воды проводится в присутствии:

а) NaClO_4 , KNO_3 ;

б) HClO_4 , HNO_3 ;

в) NaOH , LiOH .

Составьте уравнения электрохимических процессов.

230. Составьте уравнения электролиза водных растворов:

а) MgI_2 , BaCl_2 и KF; б) смеси NaOH и NaCl .

231. Необходимо посеребрить медную пластинку. Будет она катодом или анодом при электролизе?

232. В каком порядке должны восстанавливаться на катоде при электролизе ионы металлов, одновременно присутствующие в водном растворе?

233. Какие процессы идут на катоде и аноде, если водный раствор сульфата меди подвергнуть электролизу?

234. Сколько граммов меди выделится на катоде при пропускании тока в 4 А через раствор медного купороса в течение 18 мин?

235. Ток, проходя через раствор кислоты, выделяет за 6 мин. 120 см^3 водорода, измеренных при 17°C под давлением 98910 Па. Вычислите силу тока.

236. Составьте электронные уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе водного раствора NiCl_2 : а) на угольном аноде; б) на никелевом аноде.

237. Если металл расположен в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода, то с точки зрения термодинамики при электролизе водного раствора его соли на катоде должен восстанавливаться водород. Почему, тем не менее, возможно осуществление таких процессов, как электрохимическое никелирование, хромирование?

238. Какой объем кислорода при 22°C и давлении 101325 Па выделится при электролизе серной кислоты за 4 мин 30 с током в 2,6 А?

239. При электролизе раствора хлористого натрия было получено 400 см^3 раствора, содержащего 18 г NaOH . За то же

время в кулонометре выделилось 20,20 г меди из раствора серно-кислой меди. Вычислите выход продукта (%) по току.

Раздел 7. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Аналитическая химия – это наука о методах качественного и количественного изучения состава вещества. В настоящее время химический анализ является одним из основных способов контроля продуктов питания, состава воздуха, воды, почв, удобрений, лекарственных препаратов. В последнее время появилось много частных предприятий по производству полуфабрикатов и готовой продукции, но ни одно производство не может выпускать качественную продукцию, отвечающую всем требованиям государственных стандартов, без лабораторного контроля на всех этапах.

Анализ может быть качественным и количественным. Качественный анализ предназначен для определения элементов, ионов, соединений, входящих в состав анализируемого вещества. Задача количественного анализа – определить количество элементов в соединениях и химических соединений в смесях. Качественный анализ предшествует количественному.

Теоретической основой аналитической химии являются знания, полученные при изучении общей, неорганической химии. Большое значение при изучении аналитической химии имеют знания основных законов химии, понятий о концентрации растворов, закона действия масс и химического равновесия, теории электролитической диссоциации, ионных реакций, гидролиза солей. Поэтому необходимо вспомнить из курса неорганической химии данные темы.

Аналитическая химия тесно связана с другими науками: физикой, математикой, биологией. Эти связи являются сложными, поэтому иногда очень трудно провести грань между фундаментальными науками. Это еще более усиливает

значение аналитической химии в современном научном обществе, а следовательно, и для подготовки грамотных специалистов, владеющих методами аналитической химии.

Химические методы анализа сегодня не удовлетворяют современным требованиям. Для управления технологическими и биологическими процессами нужны быстрые методы анализа. Физико-химические методы анализа отличаются высокой чувствительностью и быстротой выполнения.

Химический анализ – многостадийный процесс. Можно выделить следующие этапы анализа любого объекта: постановка задачи, выбор метода и схемы анализа, отбор пробы, подготовка пробы к анализу, проведение измерения, обработка результатов измерений. Это деление условно: каждый этап может быть относительно сложным и состоять из многих отдельных стадий. В данном разделе рассмотрим выбор метода химического анализа и обработку результатов измерений, а также некоторые общие положения этапа «измерения».

Основная задача химического анализа – определение количества вещества, поэтому прежде чем перейти к рассмотрению этапов анализа, условимся о единицах количества вещества и способах выражения концентрации, которые будут использованы в этой книге.

Качественный анализ – совокупность химических, физико-химических, физических методов, применяемых для обнаружения и идентификации элементов, ионов или соединений, входящих в анализируемое вещество, или смесь веществ.

Качественный анализ всегда предшествует количественному.

Термины и понятия качественного анализа

1. Аналитическая (качественная) реакция – это реакция, которая сопровождается заметным внешним эффектом, позволяющим установить, что химический процесс происходит с выделением или растворением осадка, изменением окраски

анализируемого раствора, выделением газообразных веществ.

2. Специфическая реакция – это реакция, которая позволяет обнаружить ион в присутствии любых других ионов.

3. Чувствительность реакции – свойство реакции обнаружить минимальное количество вещества в минимальном объеме раствора. Количественно чувствительность реакций характеризуют двумя величинами: обнаруживаемым минимумом и минимальной концентрацией.

4. Обнаруживаемый минимум – наименьшая масса иона, которую удастся обнаружить данной реакцией, выражается в микрограммах ($1\text{ мкг} = 10^{-6}\text{ г}$).

5. Минимальная концентрация показывает, при каком разбавлении раствора аналитическая реакция еще дает положительный результат.

6. Групповой реактив – реактив, действующий внешне одинаково на группу ионов и позволяющий выделить эту группу из сложной смеси.

7. Мешающие ионы – это ионы, присутствие которых в растворе не позволяет увидеть внешний эффект реакции от действия реактива на определенный ион.

8. Удалить ион из раствора – понизить концентрацию иона до минимального значения.

9. Проверить полноту осаждения – после удаления иона из раствора убедиться в отсутствии удаляемого иона путем повторного добавления реактива – осадителя.

Два способа решения аналитической задачи:

1. *Дробный метод анализа* – обнаружение ионов с помощью специфических реакций в отдельных порциях анализируемого раствора, проводимое в любой последовательности.

2. *Систематический анализ* – это определенная последовательность выполнения аналитических реакций, при которой каждый ион открывается лишь после того, как будут открыты и удалены все другие ионы, мешающие его обнаружению.

Классификация катионов

Применяют два основных варианта классификации катионов:

- сероводородный;
- кислотно-щелочной.

В основе классической сероводородной (сульфидной) системы качественного анализа лежит растворимость сульфидов. Преимущество этой классификации ионов заключается в том, что многие катионы с S^{2-} дают цветные осадки. Но в процессе работы применяется сероводород с резким удушливым запахом, который требует специально оборудованных лабораторий с мощной вытяжной системой. В учебных лабораториях H_2S и, следовательно, сероводородная классификация почти не используются.

Кислотно-щелочная система, разработанная в свое время С.Д. Бесковым и О.А. Слизковской, основана на различном отношении катионов к кислотам, щелочам и водному раствору аммиака. В соответствии с этим принципом классификации все катионы делятся на шесть аналитических групп. Общепринятой *классификации анионов* не существует. Разными авторами предложены различные системы их классификации.

Классификация, по которой все анионы делятся на три аналитические группы в зависимости от растворимости солей бария и серебра, приведена в приложении.

Вопросы для выполнения контрольной работы

240. Аналитические реакции. Примеры уравнений таких реакций. Требования, предъявляемые к аналитическим реакциям. Какие анионы относятся к первой аналитической группе? Охарактеризуйте их свойства. Напишите реакции открытия сульфат-иона.

241. Характеристика катионов первой аналитической группы. Охарактеризуйте свойства этих катионов. Приведите примеры основных частных реакций на катионы первой

группы. Условия выполнения данных аналитических реакций. Приведите специфическую реакцию на один из ионов этой группы (по кислотно-основной классификации).

242. Характеристика катионов второй аналитической группы. Указать групповой реактив и привести уравнения реакций действия его на катионы группы в молекулярном и ионном виде. Привести уравнение специфической реакции на ион Pb^{2+} в молекулярном и ионном виде с описанием условий проведения реакции (по кислотно-основной классификации).

243. Перечислите катионы третьей аналитической группы. Охарактеризуйте свойства соединений этих катионов (растворимость их оснований и солей). Действие группового реактива на катионы данной группы. Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде (по кислотно-основной классификации).

244. Перечислите катионы четвертой аналитической группы. Охарактеризуйте свойства соединений этих катионов (растворимость их оснований и солей). Действие группового реактива на катионы данной группы. Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде (по кислотно-основной классификации).

245. Классификация анионов. Какие анионы относятся ко второй аналитической группе? Охарактеризуйте их свойства. Составьте уравнения реакций их открытия (кислотно-основная классификация).

246. Дайте характеристику групповому реактиву. Перечислите групповые реактивы на катионы V, VI аналитических групп по кислотно-основной классификации. Напишите уравнения реакций для данных катионов в молекулярной и ионной форме.

247. Виды учебных заданий в качественном анализе. Дробный и систематический анализ. Какие реакции лежат в основе дробного анализа? Приведите примеры уравнений таких

реакций в молекулярном и ионном виде. Опишите ход проведения систематического анализа для смеси катионов первой и второй групп (по кислотно-основной классификации).

248. Перечислите катионы, относящиеся к IV аналитической группе по кислотно-основной классификации, укажите групповой реактив, его действие, охарактеризуйте свойства этих катионов. Напишите уравнения частных реакций для иона Zn^{2+} .

249. Характеристика катионов пятой аналитической группы по кислотно-основной классификации. Действие группового реактива. Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Какой реактив является специфическим для обнаружения иона Fe^{2+} ? Представьте действие его в молекулярном и ионном виде, указав внешний эффект, и дайте название образующемуся веществу.

250. Классификация анионов. Охарактеризуйте аналитические группы анионов и действие на них групповых реактивов. Составьте уравнения реакций для анионов первой аналитической группы в молекулярном и ионном виде (по кислотно-основной классификации).

251. Что такое специфическая реакция? Приведите примеры уравнений специфических реакций для катионов пятой аналитической группы (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}). Опишите внешние эффекты. Дайте названия образующимся веществам (используйте кислотно-основную классификацию).

252. Опишите ход анализа по определению смеси катионов первой и второй аналитической групп, используя кислотно-основную классификацию. Что позволяют установить предварительные испытания. В чем суть систематического анализа? На чем основано отделение ионов первой аналитической группы от второй. Приведите уравнения соответствующих реакций.

253. Характеристика анионов третьей аналитической группы по кислотно-основной классификации. Опишите реак-

ции обнаружения данных ионов в растворе и условия их проведения. Приведите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионном виде.

254. Характеристика качественного анализа. Что такое качественная реакция? Рассмотрите главные особенности качественных реакций (специфичность, интенсивность, чувствительность, селективность и др.) Приведите примеры качественных реакций для катиона Fe^{3+} .

255. Дайте определение специфической реакции. Укажите специфическую реакцию на анион йода. К какой аналитической группе по кислотно-основной классификации относится данный анион? Охарактеризуйте эту группу.

256. Что такое групповой реактив? Перечислите групповые реактивы на катионы второй, третьей и четвертой аналитических групп. Напишите уравнения реакций взаимодействия группового реактива соответствующей группы с ионами Pb^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} (по кислотно-основной классификации).

257. Аналитические реакции. Примеры. Требования, предъявляемые к аналитическим реакциям. Напишите примеры качественных реакций для обнаружения ионов меди, цинка, свинца. К каким аналитическим группам относятся данные катионы. Охарактеризуйте эти группы.

258. Что такое мешающие ионы? Опишите порядок обнаружения в растворе ионов калия и натрия в присутствии катионов второй аналитической группы и аммония (рассмотрите классификацию ионов по кислотно-основному методу). Составьте уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Укажите условия их проведения.

259. Опишите порядок аналитического исследования неизвестного вещества посредством качественных реакций. Охарактеризуйте и подробно опишите операции анализа (предварительное испытание, растворение пробы, открытие катионов, открытие анионов).

260. Охарактеризуйте систематический ход анализа. Опишите последовательность проведения систематического

анализа для смеси катионов первой и второй групп (по кислотно-основной классификации).

261. Какой реактив можно использовать для обнаружения в растворе фосфат-иона? К какой аналитической группе анионов (по кислотно-основной классификации) относится данный ион. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

262. Что является внешним эффектом от действия группового реактива на катионы пятой аналитической группы (по кислотно-основной классификации)? На каких свойствах этих катионов основано их разделение и идентификация? Приведите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионном виде.

263. Перечислите катионы четвертой аналитической группы (по кислотно-основной классификации). Охарактеризуйте свойства этих катионов. Укажите групповой реактив на катионы данной группы и приведите уравнения реакций действия данного реактива на катионы группы в молекулярном и ионном виде.

264. Дайте характеристику понятию «мешающие ионы». Что означает термин «удалить ион из раствора»? Опишите порядок определения иона калия в присутствии иона аммония. Приведите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионном виде.

265. Дайте определение специфической реакции. Укажите специфические реакции на анион йода, нитрат-ион. К каким аналитическим группам по кислотно-основной классификации относятся данные анионы?

266. Перечислите катионы четвертой аналитической группы (по кислотно-основной классификации). Охарактеризуйте свойства этих катионов. Какое из их свойств позволяет объединить их в одну группу? Укажите групповой реактив на катионы данной группы и приведите уравнения реакций действия данного реактива на катионы группы в молекулярном и ионном виде.

267. Охарактеризуйте анионы первой аналитической группы по кислотно-основной классификации. Опишите реакции обнаружения данных ионов в растворе и условия их проведения. Приведите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионном виде.

268. Охарактеризуйте анионы второй аналитической группы (по кислотно-основной классификации). Приведите уравнения реакций действия группового реактива в молекулярном и ионном виде.

269. Какая группа анионов (по кислотно-основной классификации) не имеет группового реактива? Объясните, почему. Приведите пример качественной реакции обнаружения нитрат – иона в молекулярном и ионном виде.

Методы количественного анализа

Количественный анализ основан на функциональной зависимости между количеством элемента или вещества (или их концентрацией) и измеряемой физической величиной. Многочисленные методы количественного анализа делятся на химические и физические. Классифицируются они по измеряемым физическим величинам

Гравиметрический (весовой) анализ

Гравиметрия – один из самых точных методов количественного анализа. Здесь взвешивание является не только начальной (промежуточной), но и конечной стадией определения (процедура взвешивания как промежуточная операция используется во многих методах анализа).

Основным инструментом анализа являются аналитические весы, точность их измерения (взвешивания) 10^{-5} – 10^{-6} . Точность весового анализа до 0,01.

Направления использования гравиметрии:

а) определение содержания различных веществ (примесей) или элементов в сельскохозяйственных объектах анализа;

б) определение содержания органической или минеральной составляющей в анализируемом объекте;

в) определение содержания гигроскопической или кристаллизационной воды.

Определение содержания различных веществ (примесей) или элементов в сельскохозяйственных объектах. Из части исследуемого вещества известной массы (навеска) определяемый компонент выделяют тем или иным способом в виде какого-либо соединения. Выделение определенного компонента осуществляется после растворения навески и действия на раствор подходящего реагента, образующего практически нерастворимое вещество (форма осаждения). Осадок отделяют фильтрованием, декантацией или другими способами, отмывают от следов сорбированных компонентов, часто переосаждают. Затем взвешивают и прокаливают до образования устойчивого соединения строго определенного состава (весовая форма), массу которого измеряют (завешивают).

Расчеты осуществляют в соответствии с реализованными химическими реакциями.

Определение содержания органической или минеральной составляющей в анализируемом объекте. Часть исследуемого вещества известной массы (навеска) сжигают (озоляют) до постоянной массы.

Расчеты осуществляют в двух вариантах:

а) вычисление содержания минеральной составляющей (отнесение массы остатка после сжигания к массе взятой навески);

б) вычисление содержания органической составляющей (отнесение потери массы после обжига к массе взятой навески).

Определение воды в веществах. На практике чаще всего определяют содержание гигроскопической воды (влажность) и

кристаллизационной связанной воды, входящей в состав кристаллогидратов. В этих целях берется точная навеска исследуемой средней пробы массой 1-3 г и высушивается в сушильном шкафу при определенной температуре до постоянной массы. Температура сушки 100...110°C (для волокнистых веществ 100... 102°C, для почв около 105°C, для известняка 108...110°C, карбоната натрия - до270°C).

Задачи для выполнения контрольной работы

270. Гравиметрический анализ. Перечислите основные требования к осадку. Отличие осаждаемой формы от весовой. Сколько мл 0,5н раствора оксалата аммония потребуется для осаждения иона кальция из раствора, полученного при растворении 0,7 г карбоната кальция?

271. Охарактеризуйте основные операции гравиметрического анализа. Определите содержание бария в образце химически чистого $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, если навеска чистого $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равна 0,4872 г. Масса осадка сульфата бария после прокаливания составила 0,4644 г.

272. Характеристика гравиметрического метода анализа. Преимущества и недостатки метода. Применение метода в сельском хозяйстве.

273. Операции гравиметрического анализа. Требования к осадителю. Для количественного определения иона бария растворили навеску $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 0.4526 г. Какой объем 2н раствора серной кислоты потребуется для полного осаждения иона бария?

274. Весовой анализ. Основные операции весового анализа. Требования, предъявляемые к осадкам (аморфным и кристаллическим). Сколько мл 1н раствора хлорида бария потребуется для осаждения сульфат - иона, если растворено 2 г медного купороса, содержащего 5% примесей? Учтите избыток осадителя.

275. Гравиметрический анализ. Что называется «навеской»? Чем определяется выбор величины навески анализируемого вещества? На аналитических весах отвесили навеску в 0,7178 г х.ч. хлорида кальция. Приготовили из нее 250 мл раствора. Определите эквивалентную концентрацию и титр данного раствора.

276. Охарактеризуйте основные этапы весового анализа.

277. Гравиметрический анализ. Определение содержания различных веществ (примесей) или элементов в сельскохозяйственных объектах.

278. Опишите определение кристаллизационной воды в медном купоросе гравиметрическим методом.

279. Весовой анализ. Преимущества и недостатки данного метода анализа. При определении железа весовым методом из 1,5 г вещества было получено 0,48 г Fe_2O_3 . Чему равна массовая доля железа в образце?

280. Гравиметрия. Преимущества и недостатки метода. Задача: при анализе 0,8105 г сплава получено 0,5008 г Al_2O_3 . Определите процентное содержание алюминия в сплаве.

281. Весовой анализ. Перечислите условия осаждения кристаллических и аморфных веществ. Что такое форма осаждения и весовая (гравиметрическая) форма? Какую навеску сульфата железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ следует взять для определения в нем железа в виде Fe_2O_3 (считая норму осадка равной примерно 0,2 г).

282. Характеристика гравиметрического анализа. Что называется «навеской»? Чем определяется выбор величины навески анализируемого вещества? Для анализа взято 0,5850 г хлорида бария. При его обработке серной кислотой образовался осадок сульфата бария в количестве 0,5642 г. Сколько граммов бария входит в состав осадка? Определить процентное содержание бария во взятой навеске.

283. Аналитические определения весовым методом. Что называется «навеской»? Чем определяется выбор величины навески анализируемого вещества? Основные операции весового анализа.

284. Операции гравиметрического анализа. Требования к осадку и осадителю. Для количественного определения иона бария растворили навеску $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 0,5241 г. Какой объем 1,5н раствора серной кислоты потребуется для полного осаждения иона бария?

285. Определения методом гравиметрии. Перечислите условия осаждения кристаллических и аморфных веществ. Что такое форма осаждения и весовая (гравиметрическая) форма? Каким требованиям они должны отвечать?

286. Какой объем 0,8н раствора хлорида бария потребуется для осаждения сульфат-иона, если растворено 2,4 г медного купороса, содержащего 10% примесей?

287. Какой объем 0,15н раствора серной кислоты потребуется для осаждения ионов бария из навески нитрата бария величиной 0,55 г?

288. Гравиметрия. Основные операции данного метода. Перечислите условия осаждения кристаллических и аморфных веществ, нормы их для анализа. Что такое форма осаждения и весовая (гравиметрическая) форма? Для определения содержания сульфата калия гравиметрическим методом из 3,5 г образца, содержащего сульфат калия, было получено 3,12 г сульфата бария. Определите массовую долю сульфата калия в образце.

289. Весовой анализ. Основные операции данного метода. Как осуществляют определение кристаллизационной воды в кристаллогидрате? Опишите ход данного определения. Задача: вычислите процентное содержание кристаллизационной воды в медном купоросе по следующим данным: масса пустого тигля 3,52456г, масса тигля с навеской 4,74115г, масса тигля с навеской после высушивания 4,30355г.

290. Весовой анализ. Основные операции весового анализа. Требования, предъявляемые к осадкам (аморфным и кристаллическим). Сколько мл 1н раствора хлорида бария потребуется для осаждения сульфат - иона, если растворено 2 г медного купороса, содержащего 5% примесей? Учтите избыток осадителя.

291. Что называется навеской анализируемого вещества? Чем определяется выбор величины навески? На аналитических весах отвесили навеску в 0,6985 г х.ч. хлорида кальция. Приготовили из нее 200 мл раствора. Определите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр полученного раствора.

292. Чем определяется выбор величины навески анализируемого вещества? Для анализа взято 0,5850 г хлорида бария. При его обработке серной кислотой образовался осадок сульфата бария в количестве 0,5642 г. Сколько граммов бария входит в состав осадка? Определить процентное содержание бария во взятой навеске.

293. Какой объем 0,6н раствора хлорида бария потребуется для осаждения сульфат - иона, если растворено 3,8 г медного купороса, содержащего 12% примесей?

294. Охарактеризуйте операции гравиметрического анализа. Приведите требования к осадку и осадителю. Для количественного определения иона бария растворили навеску $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 0.6542 г. Какой объем 1,2н раствора серной кислоты потребуется для полного осаждения иона бария?

295. Перечислите условия осаждения кристаллических и аморфных веществ. Что такое форма осаждения и весовая (гравиметрическая) форма? Каким требованиям они должны отвечать?

296. Как осуществляют определение кристаллизационной воды в кристаллогидрате? Опишите ход данного определения. Задача: вычислите процентное содержание кристаллизационной воды в медном купоросе по следующим данным:

масса пустого тигля 3,52456г, масса тигля с навеской 4,74115г, масса тигля с навеской после высушивания 4,30355г.

Титриметрический (объемный) анализ

Задачи и методы объёмного анализа

Объемный анализ основан на точном измерении объема раствора реактива, затраченного на реакцию с определяемым компонентом. Задача объемного анализа – определение эквивалентной концентрации раствора одного вещества по известной эквивалентной концентрации раствора другого вещества, а также определение количественного содержания анализируемого вещества в растворе.

В зависимости от химических реакций, лежащих в основе метода, их подразделяют на следующие методы (приложение, табл. 3).

В основе всех расчетов в объемном анализе лежит закон эквивалентов для реагирующих растворов.

$$C_{\text{экв1}} \cdot V_1 = C_{\text{экв2}} \cdot V_2,$$

где $C_{\text{экв1}}$ - эквивалентная концентрация первого раствора, моль-экв / л; V_1 — объем первого раствора, л;

$C_{\text{экв1}} \cdot V_1 = n_{\text{экв}}$ - число моль-экв первого растворенного вещества.

$$\text{моль-экв} / \text{л} \cdot [\text{л}] = [\text{моль-экв}]$$

$C_{\text{экв2}} V_2$ - число моль-экв .второго растворенного вещества.

Равенство $n_{\text{экв1}} = n_{\text{экв2}}$ называют точкой эквивалентности или моментом окончания реакции. В точке эквивалентности число моль-экв. анализируемого вещества равно числу моль-экв. партнера по реакции.

Для успешного проведения объемного анализа необходимо, чтобы:

1. Растворенные вещества реагировали между собой с достаточно большой скоростью и реакции были необратимы (при реакциях, имеющих небольшую скорость, весьма трудно,

а часто даже невозможно определить конец титрования, вследствие чего раствор будет перетитрован);

2. Момент окончания реакции (точка эквивалентности) четко и хорошо определялся. В методе нейтрализации для фиксирования точки эквивалентности в раствор вводится индикатор;

3. Объем растворов реагирующих веществ был измерен очень точно;

4. Концентрация одного из растворов была известна (такой раствор называется рабочим раствором или титрантом).

Задания для выполнения контрольной работы

297. Сущность метода нейтрализации. Сколько граммов гидроксида кальция требуется на нейтрализацию 0,5 моль-экв кислоты?

298. Объемный (титриметрический) анализ: сущность анализа, общая характеристика, условия, необходимые для его реализации. Классификация методов объемного анализа.

299. Метод нейтрализации. Общая характеристика метода. Рабочие растворы. Точка эквивалентности, определение ее в данном методе. Определите среду раствора и величину рН в точке эквивалентности при титровании уксусной кислоты гидроксидом натрия. Укажите индикатор, который используют для установления точки эквивалентности в данном случае. Составьте соответствующие уравнения реакций.

300. Рассчитайте массу гидроксида калия в растворе, если на его титрование израсходовано 15,4 мл серной кислоты с титром = 0,002656 г/мл.

301. Что такое индикаторы? Какие индикаторы применяются при определениях методом нейтрализации? Что такое область перехода индикатора? Какую окраску имеет метилоранж при $\text{pH} \leq 3,1$; при $\text{pH} \geq 4,4$? В каком случае титрования можно применять данный индикатор?

302. Типичные случаи титрования в методе нейтрализации. Сколько граммов гидроксида бария было в растворе, если на нейтрализацию этого раствора израсходовано 25 мл 0,8н раствора HCl?

303. Что такое молярная концентрация, молярная концентрация эквивалентов и титр раствора? Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалентов и титр раствора ортофосфорной кислоты, если в 3-х л его содержится 19,6 г ее.

304. Суть закона эквивалентов. Закон эквивалентов для реагирующих растворов. Определите объем 0,5н раствора серной кислоты, необходимый для нейтрализации 150 мл 0,1н раствора гидроксида калия.

305. Какие растворы называются стандартными, стандартизованными? Что такое титрование, способы титрования, эквивалентная точка титрования? Фиксирование точки эквивалентности в различных методах титриметрического анализа. Приведите примеры.

306. На титрование 25 мл раствора хлорида калия затрачен 22 мл раствора нитрата серебра с титром 0,003588 г/мл. Определите массу хлорид - ионов в растворе.

307. Опишите основные случаи титрования в методе нейтрализации. Что такое кривые титрования, как их получают? Как, используя кривую титрования, правильно выбрать индикатор? Определите эквивалентную концентрацию и титр раствора серной кислоты, если известно, что на нейтрализацию 0,09 моль-экв щелочи при титровании было израсходовано 20 мл раствора этой кислоты.

308. Классификация оксидиметрических методов анализа. Реакции, лежащие в основе метода? Уравняйте реакцию методом электронного баланса и рассчитайте молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя:



309. На окисление 25 мл 0,02н раствора соли Мора требуется 40 мл раствора перманганата калия. Определите эквивалентную концентрацию и титр раствора перманганата калия.

310. Метод перманганатометрии, особенности метода. При титровании соли Мора перманганатом калия протекает реакция:



Уравняйте реакцию с помощью метода электронного баланса и рассчитайте молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя.

311. Составьте уравнения реакций между перманганатом калия и сульфитом натрия в кислой, щелочной и нейтральной среде и рассчитайте молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя.

312. Какой объем 0,02н раствора перманганата калия требуется для окисления 0,1 моль-эquiv соли Мора? Составьте уравнение реакции, протекающей при данном случае титрования.

313. Составьте уравнение реакции взаимодействия перманганата калия с сульфатом железа(II) в сернокислом растворе и рассчитайте, сколько граммов перманганата калия потребуется для окисления 20 г сульфата железа(II) в данных условиях.

314. Сколько граммов перманганата калия потребуется на окисление 0,3 моль-эquiv щавелевой кислоты в кислой среде? Составьте уравнение данной реакции и рассчитайте молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя.

315. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов раствора перманганата калия и титр перманганата калия по железу, если на титрование навески 0,1228 г химически чистой щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ расходуется 30,0 мл раствора перманганата калия.

316. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов рабочего раствора перманганата калия и его титр, если на

титрование 10 мл этого раствора израсходовано 9,5 мл 0,1514н раствора щавелевой кислоты.

Раздел 8. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Физико-химические методы анализа основаны на проведении реакций, конец которых определяется с помощью приборов, поэтому эти методы называются также *инструментальными*. Известно несколько десятков физико-химических методов анализа.

Важнейшими физико-химическими методами анализа являются:

- 1) хроматографические методы;
- 2) спектральные и другие оптические методы;
- 3) электрохимические методы.

Хроматография – это метод разделения сложных смесей, основанный на распределении веществ между двумя фазами, одна из которых неподвижна, а другая – поток, движущийся через неподвижную фазу. Хроматография основана на многократном повторении актов сорбции и десорбции веществ при их перемещении в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента. Для хроматографического разделения смесей веществ может быть использован любой механизм сорбции.

В группу хроматографических методов анализа входят методы газовой и газожидкостной хроматографии, жидкостной распределительной хроматографии и др.

Наиболее обширной является группа *спектральных и других оптических методов анализа*, включающая методы эмиссионной спектроскопии, абсорбционной спектроскопии, люминесценции, рефрактометрии и др.

Оптические методы используют связь между анализируемым веществом и его оптическими свойствами.

Электрохимические методы анализа основаны на существовании зависимости между составом анализируемого вещества и его электрохимическими свойствами. Электрохимические методы анализа, основанные на измерении электрической проводимости, потенциалов и других свойств, включают методы кондуктометрии, потенциометрии, полярографии, кулонометрии и др.

Кроме перечисленных физико-химических методов существуют и *другие методы инструментального анализа*.

Масс-спектрометрические методы основаны на определении масс ионизированных атомов, молекул после их разделения в результате комбинированного действия электрических и магнитных полей. Масс-спектрометр разделяет с помощью электрических и магнитных полей пучки заряженных частиц (обычно ионов) с разным отношением массы частицы к ее заряду e .

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) основан на явлении резонансного поглощения некоторыми атомами, молекулами или радикалами энергии переменного электромагнитного поля радиочастотного диапазона.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) использует явление резонансного поглощения энергии переменного электромагнитного поля радиочастотного диапазона веществом, находящимся в постоянном магнитном поле, обусловленное магнетизмом атомных ядер. ЯМР основан на существовании у атомного ядра магнитного момента. ЯМР по своей природе подобен ЭПР.

Радиометрические методы основаны на использовании радиоактивных изотопов и измерении радиоактивного излучения.

Задания для выполнения контрольной работы

317. Методы газовой хроматографии. Сущность характеризуемого метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития). Виды анализа, входящие в характеризуемую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

318. Методы жидкостной хроматографии. Сущность характеризуемого метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития). Виды анализа, входящие в характеризуемую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

319. Методы колоночной хроматографии. Сущность характеризуемого метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития). Виды анализа, входящие в характеризуемую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

320. Методы плоскостной хроматографии. Сущность характеризуемого метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития). Виды анализа, входящие в характеризуемую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

321. Методы атомно-эмиссионного анализа. Сущность характеризуемого метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития). Виды анализа, входящие в характеризуемую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

322. Методы атомно-абсорбционного спектрального анализа. Сущность характеризуемого метода анализа

(основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития). Виды анализа, входящие в характеризующую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

323. Методы молекулярной спектроскопии. Сущность характеризующего метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития). Виды анализа, входящие в характеризующую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

324. Люминесцентные методы анализа. Сущность характеризующего метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития). Виды анализа, входящие в характеризующую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

325. Методы нефелометрии и турбидиметрии. Сущность характеризующего метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития). Сущность характеризующего метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития).

326. Потенциометрические методы анализа. Сущность характеризующего метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития). Виды анализа, входящие в характеризующую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

327. Кулонометрические методы анализа. Сущность характеризующего метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития). Виды анализа, входящие в характеризующую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

328. Вольтамперометрические методы анализа. Сущность характеризуемого метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития). Виды анализа, входящие в характеризруемую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

329. Кондуктометрические методы анализа. Сущность характеризуемого метода анализа (основные понятия, законы и явления, лежащие в основе данного метода, история открытия, этапы развития). Виды анализа, входящие в характеризруемую группу (классификации, краткая сравнительная характеристика).

Раздел 9. ОСНОВЫ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Предметом изучения коллоидной химии являются *высокодисперсные микрогетерогенные системы*, состоящие из дисперсной фазы равномерно распределенной в твердой, жидкой или газообразной дисперсионной среде. Дисперсная фаза обладает высокой дисперсностью, чем мельче частицы, тем выше степень дисперсности. *Степень дисперсности* – это величина, обратная размеру (диаметру) дисперсной частицы. Она определяется по формуле:

$$D = 1/a,$$

где D – степень дисперсности, m^{-1} ;

a – диаметр частицы.

Классификацию дисперсных систем проводят на основании различных признаков: размера частиц, агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды, характеристик взаимодействия частиц.

По *степени дисперсности* системы подразделяют на три типа:

1. Молекулярные или ионные растворы: $a < 10^{-9}$ м.

Частицы этих систем представляют собой молекулы или ионы, а сами системы являются истинными растворами, обладающими и кинетической и термодинамической устойчивостью.

2. Коллоидные системы: $a = 10^{-7} - 10^{-9}$ м.

Это системы с хорошо развитой поверхностью раздела между фазами. Их частицы не оседают под действием силы тяжести, проходят через бумажные фильтры, но задерживаются растительными и животными мембранами. Благодаря малому размеру частиц и их непрерывному движению, эти системы кинетически устойчивы. Важной особенностью коллоидных систем является их высокая агрегативная устойчивость, которая проявляется в способности системы сохранять постоянной во времени степень дисперсности. Этот тип устойчивости связан с наличием на поверхности частиц двойного ионного и адсорбционно-сольватного слоев. Первый из них обуславливает электростатическое отталкивание одноименно заряженных частиц, а второй препятствует соприкосновению частиц и их слипанию.

Однако, являясь высокодисперсными гетерогенными системами с высокоразвитой поверхностью раздела фаз, они обладают избытком поверхностной энергии, что объясняет их термодинамическую неустойчивость. Коллоидные системы прозрачны, рассеивают свет (опалесцируют).

3. Грубодисперсные системы: $a > 10^{-7}$ м.

Эти системы кинетически неустойчивы, под действием силы тяжести расслаиваются на две фазы. К таким системам относят: а) суспензии - взвеси глины, крахмала, муки, дрожжей в воде, холодное молоко; б) эмульсии - масло в воде, вода в нефти; в) пены - пивная, мыльная, противопожарная; г) дымы; д) пыли - сахарная, мучная, цементная и др.

Таким образом, коллоидные системы, называемые иначе золями, занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубыми дисперсиями.

По *агрегатному состоянию* дисперсной фазы и дисперсионной среды можно выделить следующие типы дисперсных систем (табл. 1).

Таблица 1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Агрегатное состояние дисперсной фазы	Агрегатное состояние дисперсионной среды	Условное обозначение	Примеры дисперсных систем
Твердая	Газообразная	Т/Г аэрозоли	Сахарная и мучная пыль, табачный дым, цементная пыль
	Жидкая	Т/Ж эмульсии	Холодное молоко, коллоидные растворы металлов
	Твердая	Т/Т твердые растворы	Сплавы металлов, искусственные драгоценные камни, цветные стекла
Жидкая	Газообразная	Ж/Г аэрозоли	Аэрозоли: туман, облака, бытовая химия
	Жидкая	Ж/Ж эмульсии	Горячее молоко, крема, мази
	Твердая	Ж/Т	Опал, жемчуг и другие минералы
Газ	Жидкая	Г/Ж пены	Муссы для волос, пиво
	Твердая	Г/Т	Пенопласт, пемза, активированный уголь

По *кинетическим свойствам* дисперсной фазы дисперсные системы подразделяют на два класса:

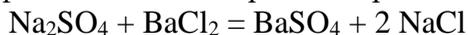
1) свобододисперсные – системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно перемещаться (лиозоли, суспензии, эмульсии);

2) связанодисперсные – системы, в которых одна из фаз закреплена и не может перемещаться свободно (гели, студни, пены).

По характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды коллоидные системы делят на две группы: лиофильные и лиофобные. Леофобными называют коллоидные системы, у которых дисперсная фаза слабо взаимодействует с дисперсионной средой. К ним относятся золи сульфидов мышьяка, сурьмы, кадмия, золи благородных металлов. Леофильными называют коллоидные системы, в которых дисперсная фаза активно взаимодействует с дисперсионной средой. Леофильные коллоиды образуются при самопроизвольном растворении веществ в соответствующих растворителях. К ним относятся водные растворы белков, целлюлозы, крахмала, растворы каучуков в жидких углеводородах.

Коллоидные системы, в которых дисперсной фазой является нерастворимое вещество, а дисперсионной средой жидкость называют *золями*. Структурной единицей дисперсной фазы является *мицелла*, частица, состав которой зависит от условий получения золя.

В качестве примера рассмотрим строение коллоидных частиц (мицелл) сульфата бария, полученного в реакции обмена между сульфатом калия и хлоридом бария:



Для получения устойчивого золя необходимо, чтобы один из электролитов Na_2SO_4 или BaCl_2 присутствовал в избытке в качестве стабилизатора. В этих условиях нерастворимое вещество не выпадает в осадок, а переходит в коллоидное состояние – образуется золь. *Нерастворимое вещество*, образовавшееся в результате реакции, называют *зародышем* или *агрегатом* и обозначают $m \text{BaSO}_4$. Коэффициент m указывает число частиц вещества.

Написав уравнение диссоциации вещества, взятого и избытке, определяют природу *потенциалопределяющих ионов* (ПОИ), которые адсорбируются непосредственно на зародыше согласно правилу Пескова – Фаянса: на твердой поверхности преимущественно адсорбируются ионы, имеющие общую с данной поверхностью атомную группировку. Другой ион электролита называют *противоионом* (ПИ).

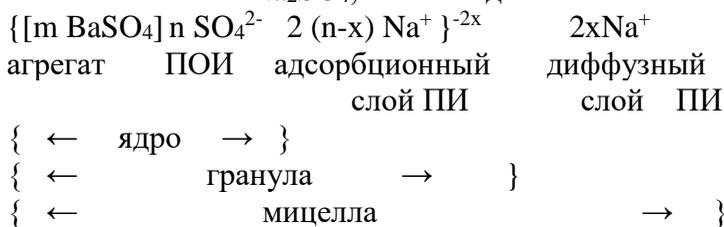


ПИ ПОИ

Потенциалопределяющие ионы, которые адсорбируются на зародыше, обозначаются $n \text{SO}_4^{2-}$. Зародыш с потенциалопределяющими ионами образуют ядро мицеллы. Часть противоионов адсорбируется непосредственно на ядре и составляет адсорбционный слой противоионов, его обозначают $2(n-x) \text{Na}^+$.

Ядро с адсорбционным слоем противоионов составляет гранулу мицеллы или коллоидную частицу. Гранула имеет заряд, знак которого определяется знаком заряда потенциалопределяющих ионов, в данном случае его обозначают $2x^-$.

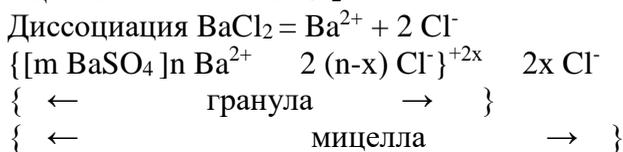
Заряд гранулы нейтрализуется противоионами диффузного слоя, число которых составит $2x\text{Na}^+$. Гранула вместе с диффузным слоем составляет мицеллу золя, которая не имеет заряда. Таким образом, схема строения мицеллы золя BaSO_4 , полученного в избытке Na_2SO_4 , имеет вид:



Как следует из строения мицеллы BaSO_4 , на поверхности кристалла BaSO_4 образовался двойной электрический слой (ДЭС). Потенциалопределяющие ионы адсорбционного слоя ($n \text{SO}_4^{2-}$) образуют первый слой двойного электрического слоя, а все противоионы – его второй слой, ионы которого делятся

на плотный адсорбционный слой
 $2(n-x) \text{Na}^+$ и подвижный диффузный слой ($2x \text{Na}^+$).

Рассуждая подобным образом, можно записать формулу мицеллы в избытке BaCl_2 .



Мицеллы золей электронейтральны. Числа m, n, x изменяются в широких пределах в зависимости от условий получения золя. Ядро вместе с противоионами адсорбционного слоя образуют коллоидную частицу или гранулу. В отличие от электронейтральной мицеллы коллоидная частица имеет заряд.

Под устойчивостью дисперсной системы понимают постоянство во времени ее состояния и основных свойств: дисперсности, равномерного распределения частиц дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды и характера взаимодействия между частицами. Н.П. Песков ввел понятие о двух видах устойчивости дисперсных систем: *седиментационной* (кинетической) и *агрегативной*. Седиментационная устойчивость позволяет сохранять равномерное распределение частиц в объеме. Основными условиями этой устойчивости являются высокая дисперсность и участие частиц дисперсной фазы в броуновском движении. Агрегативная устойчивость дисперсных систем – это способность сохранять во времени степень дисперсности. Причиной этого типа устойчивости является наличие одинакового заряда коллоидных частиц.

Вопросы устойчивости дисперсных систем занимают важное место в коллоидной химии. Обладая большой суммарной площадью поверхности раздела фаз, дисперсные системы имеют избыток свободной поверхностной энергии

$$G = \sigma S,$$

где σ – поверхностное натяжение;

S – суммарная площадь поверхности раздела фаз.

Вследствие этого коллоидные системы термодинамически неустойчивы и стремятся перейти в более устойчивое состояние с меньшим значением G . Это возможно либо за счет уменьшения σ , либо уменьшения S (укрупнения частиц). Процесс объединения частиц дисперсной фазы в более крупные агрегаты, сопровождающиеся выпадением осадка труднорастворимого вещества, называют *коагуляцией*.

Коагуляция протекает самопроизвольно, т.к. ведет к уменьшению суммарной поверхности и, следовательно, снижению поверхностной энергии. Факторами, вызывающими коагуляцию, могут быть: изменение температуры, действие света, различных излучений, механическое воздействие. Однако наиболее важным фактором является действие электролитов. Электролиты, добавленные к золям, быстро и резко влияют на величину ϕ и ζ – потенциалов, вызывая сжатие ДЭС.

Закономерности влияния электролитов на процессы коагуляции установлены Шульце и Гарди и известны как правило Шульце – Гарди: коагулирующим действием обладает тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы; коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона- коагулятора.

Минимальная концентрация электролита, при которой данный электролит вызывает коагуляцию, называется *порогом коагуляции*.

Его рассчитывают:

$$C_k = (C_{эк} \times V) \text{ электролита} / (V \text{ золя} + V \text{ электролита}) \quad (\text{моль/л}),$$

где $C_{эк}$ – молярная концентрация эквивалентов электролита;

V золя - объем золя (л);

V электролита – объем электролита (л).

Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующей способностью*:

$$V_k = 1 / C_k \quad (\text{л/моль})$$

Коагулирующая способность равна объему золя в литрах, скоагулированного одним молем электролита.

Отношение порогов коагуляции для ионов разных зарядов было найдено теоретически Б.В.Дерягиным и Л.Д. Ландау, и названо *законом шестой степени*. Согласно закону Дерягина-Ландау соотношение порогов коагуляции одно-, двух- и трехзарядных ионов имеет вид:

$$C_{\text{к}}^{\text{I}} : C_{\text{к}}^{\text{II}} : C_{\text{к}}^{\text{III}} = (1/1)^6 = (1/2)^6 = (1/3)^6 = 730:11: 1$$

Правило Шульце – Гарди на основании опытных данных дает для тех же ионов соотношение 500: 25: 1.

Таким образом, с увеличением зарядов ионов – коагуляторов порог коагуляции уменьшается, а коагулирующая способность возрастает.

Задания для выполнения контрольной работы

В заданиях 330–351 напишите строение мицеллы золя, образованного в результате взаимодействия указанных веществ (избытка одного, затем другого вещества). Назовите составляющие компоненты мицеллы, а также условия устойчивости и разрушения полученного золя. Укажите, к какому электроду будут перемещаться гранулы этого золя в электрическом поле.

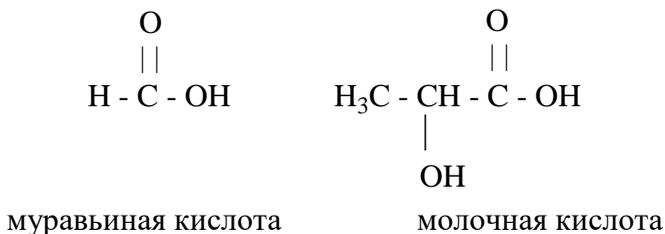
- | | |
|---|--|
| 330. $\text{CuSO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow$ | 338. $\text{FeCl}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow$ |
| 331. $\text{Na}_2\text{S} + \text{CdCl}_2 \rightarrow$ | 339. $\text{SnCl}_2 + \text{K}_2\text{S} \rightarrow$ |
| 332. $\text{Na}_2\text{S} + \text{MnCl}_2 \rightarrow$ | 340. $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$ |
| 333. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow$ | 341. $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{CuCl}_2 \rightarrow$ |
| 334. $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 342. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{NaOH} \rightarrow$ |
| 335. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{S} \rightarrow$ | 343. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Zn SO}_4 \rightarrow$ |
| 336. $\text{ZnCl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ | 344. $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow$ |
| 337. $\text{K}_2\text{S} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$ | 345. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ |
| 346. $\text{KBr} + \text{AgNO}_3 \rightarrow$ | 349. $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$ |
| 347. $\text{NiCl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ | 350. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 348. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | 351. $\text{MgCl}_2 + \text{K}_2\text{SiO}_3 \rightarrow$ |

Раздел 10. ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

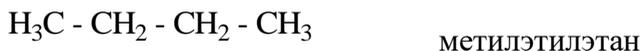


Номенклатура органических соединений

Тривиальная номенклатура (т.н.): в основе ее лежит название соединения, которое связано с его местом нахождения или способом получения:



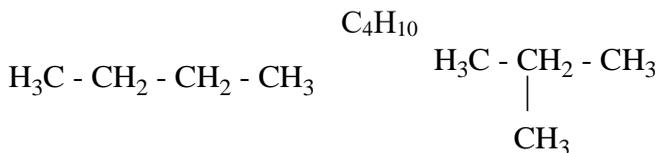
Рациональная номенклатура (р.н.): выбирается некоторая основа (чаще всего первый представитель класса), затем называются радикалы, находящиеся вокруг основы. В названии в начале перечисляются все радикалы, а потом – основа.



Международная номенклатура (м.н.): выбирается самая длинная углеродная цепь, содержащая максимальное количество функциональных групп. Номеруется с того конца, к которому ближе расположена старшая функциональная группа, затем называются радикалы с указанием номера их расположения, потом называется углеродная цепочка по количеству атомов углерода и добавляется окончание, соответствующее наличию функциональной группы или классовой принадлежности.

Виды изомерии органических соединений

1. изомерия основной углеродной цепи:



бутан

изобутан

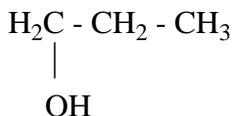
2. изомерия положения двойных или тройных (кратных) связей:



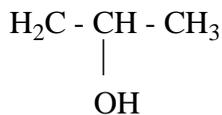
бутен - 2

бутен - 1

3. изомерия положения функциональных групп:

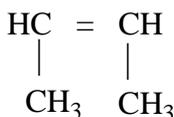


пропанол-1 (первичный спирт)

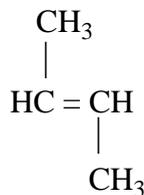


пропанол-2 (вторичный спирт)

4. пространственная изомерия (оптическая или «цис-транс»):

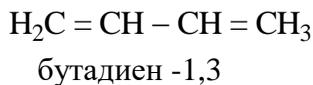


цис-изомер



транс-изомер

5. межклассовая изомерия:



Механизмы реакций в органической химии

Органические реакции можно подразделить на четыре основных типа:

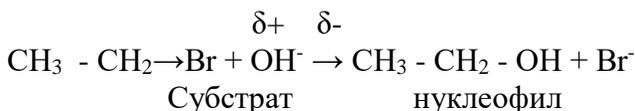
- 1) замещение;
- 2) присоединение;
- 3) отщепление (элиминирование);
- 4) перегруппировка.

Иногда сложная суммарная реакция может включать

несколько типовых реакций, однако отдельные стадии суммарной реакции всегда можно отнести к одному из перечисленных типов.

Как правило, основное органическое вещество, участвующее в реакции, называют «субстратом», тогда другой компонент реакции обычно условно рассматривают как «реагент».

Распределение электронной плотности в реагирующей молекуле часто определяет тип реагента, с которым основное органическое вещество (субстрат) будет реагировать. Так, в бромистом этиле углеродный атом, связанный с атомом брома и имеющий низкую электронную плотность, будет легко подвергаться атаке частицами, несущими отрицательный заряд (NC^- , HO^-), или молекулами, в которых имеются центры с высокой электронной плотностью ($:\text{NH}_3$, $:\text{NR}_3$):



В этом случае реагент называют нуклеофильным реагентом или *нуклеофилом*, а реакция называется *нуклеофильной реакцией*.

Напротив, реагент с электронным дефицитом (чистый катион H^+ , $^+\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$) или молекула, имеющая центр с низкой электронной плотностью (SO_3 и BF_3) будет реагировать с субстратом, в котором имеются центры с высокой электронной плотностью/

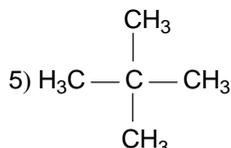
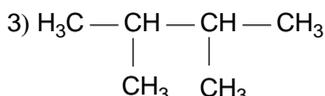
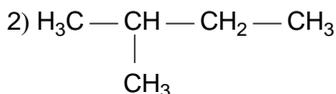
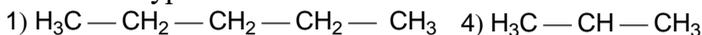
Реагент такого типа называется электрофильным реагентом или *электрофилом*, а реакция называется *электрофильной реакцией*.

И электрофильные, и нуклеофильные реакции называются *гетеролитическими реакциями*.

Существуют реакции, в которых реагент является радикальной частицей, несущей неспаренный электрон. Такие реакции называются *радикальными* или *гомолитическими реакциями*.

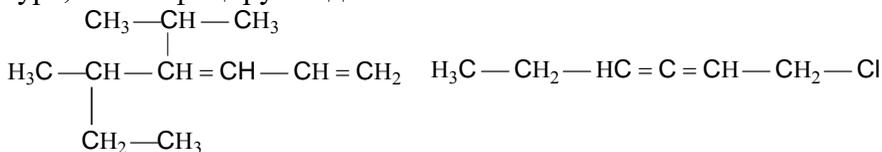
Задания для выполнения контрольной работы

352. Назовите соединение по международной и рациональной номенклатуре:



353. Алкен имеет молекулярную формулу C_5H_{10} . Приведите структурные формулы всех возможных изомеров: структурных, геометрических, межклассовых, изомеров положения. Назовите все изомеры по международной и рациональной номенклатуре.

354. Назовите соединение по международной номенклатуре, классифицируйте диен:



355. Приведите структурную формулу изомера октана, имеющего в своем составе третичный и четвертичный атомы углерода. Назовите этот изомер по международной номенклатуре.

356. Напишите структурные формулы

а) 4,5-диметилгексин-2; б) 2,2,5-триметилгексин-3.

357. Напишите реакции всех известных вам способов получения циклоалканов, назовите продукты реакции.

358. Получите по реакции Вюрца следующие углеводороды:

а) 2,6 – диметилгептан; б) 2,7 – диметилнонан.

359. Укажите, какие углеводороды могут быть получены, если 2 – метилбутан подвергнуть хлорированию, а затем

полученное монохлорпроизводное обработать металлическим натрием?

360. Предложите способы получения алканов, при которых число атомов углерода: а) остается тем же; б) уменьшается на один атом углерода; в) увеличивается вдвое. Назовите полученные углеводороды.

361. Получите 2 – пентен из следующих соединений: 2 – бромпентана, 1 – пентанола – 1, 2,3 – дибромпентана, 2 – пентина. Укажите реагенты и условия проведения реакций.

362. Получите бутен-1 двумя способами и напишите для него реакции с водой, серной кислотой, HBr . Назовите полученные соединения.

363. Какие углеводороды получают при нагревании со спиртовым раствором щелочи следующих соединений: а) 2-бром-3-метилпентана; б) 2,2-дибромпентана; в) 2,3-дибромпентана; г) 1,4-дибромпентана? Назовите полученные вещества.

364. Что такое эффект сопряжения? В каких из перечисленных соединений он проявляется: а) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$; б) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$; в) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$; г) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$; д) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$. Назовите все углеводороды и предложите по одному способу их получения.

365. Для пропина напишите уравнения реакций, характеризующие его кислотный характер. Почему алкины проявляют кислотные свойства?

366. Получите бутин – 1 из дигалогенопроизводного. Напишите реакции 1 – бутина с водой, формальдегидом, амидом натрия. Назовите полученные продукты.

367. Какие из названных ниже углеводородов и почему будут реагировать с CH_3MgBr : а) пропин; б) 2-бутин; в) 2-метил-1-бутен; г) 3-метил-1-бутин; д) 2-метил-1,3-бутадиен? Приведите соответствующие уравнения реакций.

368. Напишите структурные формулы *пара*-диметилбензола, *мета*-ксилола, *орто*-дихлорбензола. Назовите эти соединения по международной номенклатуре.

369. Получите этилбензол тремя способами и для него напишите реакции нитрования, сульфирования, ацилирования, окисления.

370. Напишите реакции полимеризации: а) 2-метил-1,3-бутадиена (по типу 1,2-1,4 и 1,4-1,4); б) 3-метил-1-бутена.

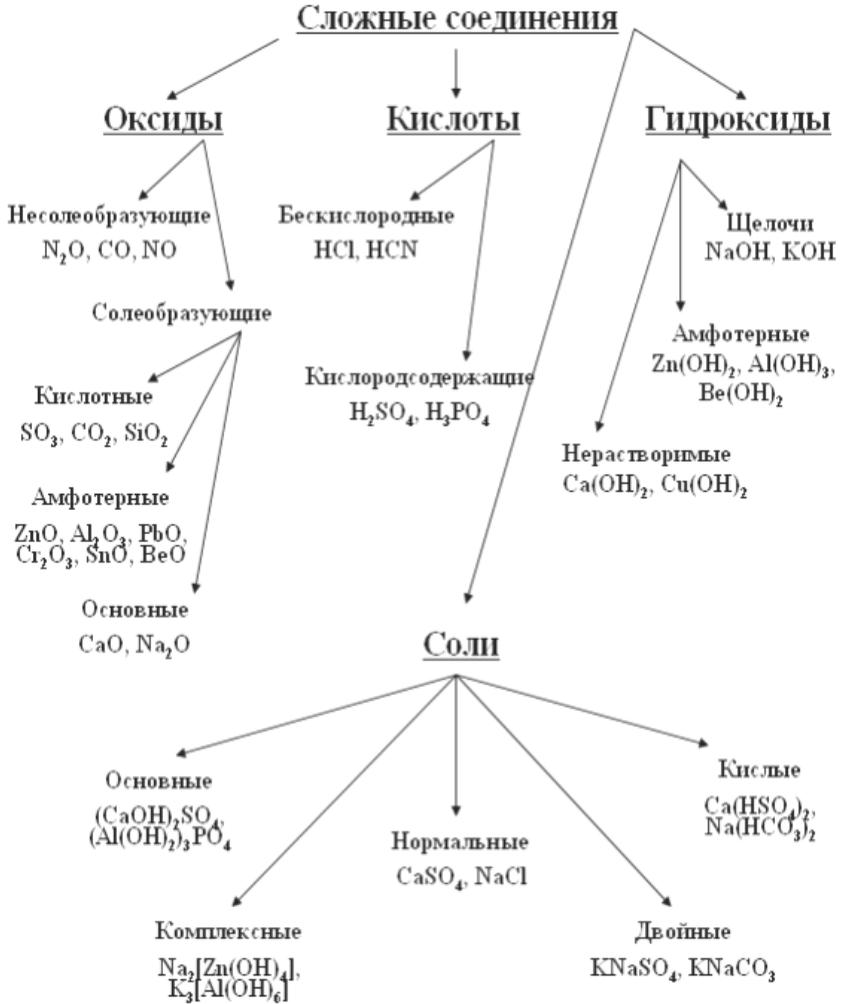
ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение 1

Фундаментальные постоянные

Постоянная	Обозначение	Значение
Атомная единица массы	а. е. м.	$1,6606 \times 10^{-27}$ кг
Молярный объем идеального газа	$V_0 = RT_0/\rho_0$	22,4138 л/моль
Нормальная атмосфера	P	101325 Па
Постоянная Авогадро		$6,02204 \times 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Больцмана	$k = R/N_A$	$1,38066 \times 10^{-23}$ Дж/К
Постоянная Планка	h	$6,62618 \times 10^{-34}$ Дж×с
Постоянная Фарадея	F	$9,6484 \times 10^4$ л/моль
Электрическая постоянная	ϵ_0	$8,85419 \times 10^{-12}$ Ф×м ⁻¹
Универсальная газовая постоянная <i>Несистемные единицы</i>	R	8,31441 Дж/(К×моль) 0,82057л×атм/(град×моль) 1,9872 кал/(К×моль)
Скорость света в вакууме		2,997925м/с

Основные классы неорганических соединений



Номенклатура кислот и средних солей

азвание кислоты	Формула	Название соли	
		тривиальная номенклатура	международная номенклатура
Азотистая	HNO_2	Азотисто-кислые	Нитриты
Азотная	HNO_3	Азотно-кислые	Нитраты
Борная (орто)	H_3BO_3	Борно-кислые	Бораты
Бромисто-водородная	HBr	Бромистые	Бромиды
Двухромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Двуххромовокислые	Дихроматы
Иодоводородная	HI	Йодистые	Иодиды
Кремневая	H_2SiO_3	Кремнекислые	Силикаты
Марганцовая	HMnO_4	Марганцово-кислые	Перманганаты
Серная	H_2SO_4	Серно-кислые	Сульфаты
Сернистая	H_2SO_3	Сернисто-кислые	Сульфиты
Сероводородная	H_2S	Сернистые	Сульфиды
Хлороводородная(соляная)	HCl	Хлористые	Хлориды
Угльная	H_2CO_3	Углекислые	Карбонаты
Уксусная	CH_3COOH	Уксусно-кислые	Ацетаты
Фосфорная (орто)	H_3PO_4	Фосфорно-кислые (орто)	Фосфаты (орто)
Фосфорная (мета)	HPO_3	Фосфорно-кислые (мета)	Фосфаты (мета)
Фтороводородная (плавиковая)	HF	Фтористые	Фториды
Хлорноватистая	HClO	Хлорноватисто-кислые	Гипохлориты
Хлористая	HClO_2	Хлористо-кислые	Хлориты
Хлорноватая	HClO_3	Хлорновато-кислые	Хлораты
Хлорная	HClO_4	Хлорно-кислые	Перхлораты
Хромовая	H_2CrO_4	Хромово-кислые	Хроматы
Цианисто-водородная (синильная)	HCN	Цианистые	Цианиды
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Щавелево-кислые	Оксалаты

**Растворимость солей, кислот и гидроксидов
(оснований) в воде**

Катионы	Анионы											
	OH ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻
H ⁺		р	р	р	р	р	р	р	р	н	р	р
Na ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
NH ₄ ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	-	р	р
Ba ²⁺	р	р	р	р	н	н	н	н	н	н	р	р
Ca ²⁺	м	р	р	р	м	н	м	н	н	н	р	р
Mg ²⁺	н	р	р	р	м	н	р	н	н	-	р	р
Al ³⁺	н	р	р	р	-	-	р	н	-	-	р	м
Mn ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Zn ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Cr ²⁺	н	р	р	р	-	-	р	н	-	-	р	р
Fe ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	и	н	-	р	р
Fe ³⁺	н	р	р	р	н	-	р	н	-	-	р	р
Co ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Ni ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Sn ²⁺	н	р	р	н	н	-	р	н	-	-	р	р
Pb ²⁺	н	м	м	н	н	н	н	н	н	-	р	р
Cu ²⁺	н	р	р	-	н	н	р	н	-	-	р	р
Ag ⁺	-	н	н	н	н	н	м	н	н	-	р	р
Hg ⁺	.	н	н	н	н	-	м	н	н	-	р	м
Hg ²⁺	-	р	н	н	н	-	р	н	-	-	р	р

Обозначения: р — растворимое вещество; н — нерастворимое; м — малорастворимое; «-» не существует в растворе вследствие гидролиза или не получено.

Эквивалентом вещества называется такое его количество, которое соединяется без остатка с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

Масса одного эквивалента называется его **эквивалентной массой** или **молярной массой эквивалента**. Выражается в г/моль.

Эквивалентная масса оксида складывается из значений эквивалентных масс составляющих оксид элементов.

Эквивалентная масса кислоты равна её молярной массе, деленной на основность кислоты (число атомов водорода в молекуле кислоты).

Эквивалентная масса основания равна его молярной массе, деленной на валентность металла; образующего основание.

Эквивалентная масса соли равна отношению её молярной массы к произведению валентности металла на число его атомов в молекуле.

Таблица 2

Расчет эквивалентных масс классов неорганических соединений

№ п/п	Тип соединения	Формула для расчета	Пример
1.	Кислоты	$M_{\text{экв}} = \frac{M}{nH}$	$M_{\text{экв}}(H_3PO_4) = \frac{98}{3} = 32,67\text{г} - \text{экв}$
2.	Гидроксиды	$M_{\text{экв}} = \frac{M}{nOH}$	$M_{\text{экв}}(Ca(OH)_2) = \frac{74}{2} = 37\text{г} - \text{экв}$
3.	Оксиды	$M_{\text{экв}} = \frac{M}{n_{\text{эл}} \cdot \text{вал}_{\text{эл}}}$	$M_{\text{экв}}(CO_2) = \frac{44}{1 \cdot 4} = 11\text{г} - \text{экв}$
4.	Соли	$M_{\text{экв}} = \frac{M}{n_{\text{Me}} \cdot \text{вал}_{\text{Me}}}$	$M_{\text{экв}}(Na_2CO_3) = \frac{96}{2 \cdot 1} = 48\text{г} - \text{экв}$

**Плотность водных растворов хлорида натрия при
20°C**

Плотность ρ , г/мл	Концентрация		
	% (масс.)	моль/л	г/л
1,005	1	0,1720	10,05
1,012	2	0,3464	20,24
1,027	4	0,7026	41,06
1,041	6	1,060	62,48
1,056	8	1,445	84,47
1,071	10	1,831	107,0
1,086	12	2,228	130,2
1,100	14	2,636	154,1
1,116	16	3,055	178,5
1,132	18	3,485	203,7
1,148	20	3,927	229,5
1,164	22	4,380	256,0
1,180	24	4,846	283,2
1,197	26	5,325	311,2

Криоскопические и эбулиоскопические константы

Растворитель	K_k	$t^\circ_{\text{зам}} \text{ C}$	K_e	$t^\circ_{\text{кип}} \text{ C}$
Анилин	5,87	-5,96	3,22	+184,4
Ацетон	2,40	-94,60	1,48	+56,0
Бензол	5,10	+5,40	2,57	+80,2
Вода	1,85	0	0,52	+100,0
Диоксан	4,63	+11,70	3,27	+100,3
Кислота муравьиная	2,77	+8,40	2,40	+100,8
Кислота уксусная	3,90	+16,50	3,07	+118,5
Пиридин	4,97	-40,00	2,69	+115,8
Сероуглерод	-	-	2,29	+46,30
Хлороформ	4,90	-63,20	3,88	+61,20
Четыреххлористый углерод	2,98	-23,00	5,30	+76,70
Этилацетат	-	-	2,79	+75,50

Примечания:

K_k - криоскопическая константа;

K_e - эбулиоскопическая константа;

$t^\circ_{\text{зам}}$ - температура замерзания чистого растворителя;

$t^\circ_{\text{кип}}$ - температура кипения чистого растворителя.

Деление электролитов по силе

Сильные $\alpha \geq 30\%$	Средней силы $3\% < \alpha < 30\%$	Слабые $\alpha < 3\%$
		H ₂ O
Кислоты		
HCl, HBr, HI, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₃ , HClO ₄ , HMnO ₄ , H ₂ CrO ₄	HF, HClO ₂ , H ₃ PO ₄	H ₂ S, H ₂ SO ₃ , H ₂ CO ₃ , H ₂ SiO ₃ , HCN, HNO ₂ , CH ₃ COOH, HClO, H ₃ BO ₃
Основания		
NaOH, KOH, RbOH, Ca(OH) ₂ , Sr(OH) ₂ , Ba(OH) ₂ , CsOH	LiOH, Mg(OH) ₂	NH ₄ OH, Cu(OH) ₂ , Fe(OH) ₃ и все остальные гид- роксиды
Соли		
NaCl, Al ₂ (SO ₄) ₃ и многие другие с ионной кристал- лической решет- кой	Различные соли в зависимости от раз- бавления раствора	Mg(CN) ₂ , HgCl ₂ , Fe(SNC) ₃ и другие соли многозарядных ионов

**Степень диссоциации кислот, оснований и солей
в водных растворах при 18°C**

Электролит	Формула	Степень диссоциации	
		в 1 н растворах	в 0,1 н растворах
Кислоты			
Азотная	HNO ₃	82	92
Соляная	HCl	78	91
Бромистоводная	HBr	-	90
Иодистоводная	HI	-	90
Серная	H ₂ SO ₄	51	58
Щавелевая	H ₂ C ₂ O ₄	-	31
Фосфорная (орто)	H ₃ PO ₄	-	26
Фтороводородная	HF	-	15
Уксусная	CH ₃ COOH	0.4	1.3
Угльная	H ₂ CO ₃	-	0.17
Сероводородная	H ₂ S	-	0.07
Борная	H ₃ BO ₃	-	0.01
Синильная	HCN	-	0.007
Основания			
Гидроксид калия	KOH	77	89
Гидроксид натрия	NaOH	73	84
Гидроксид аммония	NH ₄ OH	0.4	1,3
Соли			
Типа Me ⁺ An ⁻	KCl, KNO ₃		86
Типа Me ₂ An ²⁻	K ₂ CO ₃ , Na ₂ S		74
Типа Me ²⁺ A	BaCl ₂		73
Типа Me ₃ An ³⁻	K ₃ PO ₄		65
Типа Me ³⁺ An ³⁻	Cr(NO ₃) ₃ , AlCl ₃		60
Типа Me ²⁺ An ²⁺	CuSO ₄ , ZnSO ₄		40

Примечание. Для сильных электролитов приведены значения кажущейся степени диссоциации.

Константы диссоциации некоторых кислот и оснований

Вещество		Кд
HN ₃		$2,0 \times 10^5$
HNO ₂		$6,9 \times 10^{-4}$
HBO ₂		$7,5 \times 10^{-10}$
H ₃ BO ₃	I	$7,1 \times 10^{-10}$
	II	$1,8 \times 10^{-13}$
	III	$1,6 \times 10^{-14}$
H ₂ B ₄ O ₇	I	$1,8 \times 10^{-4}$
	II	$2,0 \times 10^{-8}$
H ₂ O ₂	I	$2,6 \times 10^{-12}$
	II	$\approx 10^{-25}$
H ₂ WO ₄	I	$6,3 \times 10^{-3}$
	II	$2,0 \times 10^{-4}$
H ₂ S ₂ O ₄	I	$5,0 \times 10^{-1}$
	II	$3,2 \times 10^{-3}$
H ₂ S ₂ O ₆	I	$6,3 \times 10^{-1}$
	II	$4,0 \times 10^{-4}$
H ₄ [Fe(CN) ₆]	III	$5,6 \times 10^{-3}$
	IV	$6,0 \times 10^{-5}$
H ₅ IO ₆	I	$2,5 \times 10^{-2}$
	II	$4,3 \times 10^{-9}$
	III	$1,0 \times 10^{-15}$
HIO ₃		$1,7 \times 10^{-1}$
H ₂ SiO ₃	I	$2,2 \times 10^{-10}$
	II	$1,6 \times 10^{-12}$
H ₂ MnO ₄	I	10^{-1}
	II	$7,1 \times 10^{-11}$
H ₂ MoO ₄	I	$2,9 \times 10^{-3}$
	II	$1,4 \times 10^{-4}$
H ₃ AsO ₄	I	$5,6 \times 10^{-3}$
	II	$1,7 \times 10^{-7}$
	III	$3,0 \times 10^{-12}$
H ₃ AsO ₃		$5,9 \times 10^{-10}$
H ₂ SnO ₃		4×10^{-10}
H ₂ SeO ₃	I	$1,8 \times 10^{-3}$
	II	$3,2 \times 10^{-9}$
H ₂ SeO ₄	I	1×10^{-3}
	II	$1,2 \times 10^{-2}$
H ₂ Se		$1,3 \times 10^{-4}$

Продолжение прилож. 10

	II	$1,0 \times 10^{-11}$
H ₂ SO ₃	I	$1,4 \times 10^{-2}$
	II	$6,2 \times 10^{-8}$
H ₂ S	I	$1,0 \times 10^{-7}$
	II	$2,5 \times 10^{-18}$
HCN		$5,0 \times 10^{-10}$
H ₃ SbO ₄	I	$4,0 \times 10^{-5}$
HSbO ₂		$1,0 \times 10^{-11}$
H ₂ Te	I	$2,3 \times 10^{-3}$
	II	$6,9 \times 10^{-13}$
H ₂ S ₂ O ₃	I	$2,5 \times 10^{-1}$
	II	$1,9 \times 10^{-2}$
H ₂ CO ₃	I	$4,5 \times 10^{-7}$
	II	$4,7 \times 10^{-11}$
H ₃ PO ₄	I	$7,1 \times 10^{-3}$
	II	$6,2 \times 10^{-8}$
	III	$5,0 \times 10^{-13}$
HF		$6,2 \times 10^{-4}$
HClO ₂		$1,1 \times 10^{-2}$
HClO		$3,0 \times 10^{-8}$
HOCN		$2,7 \times 10^{-4}$
Al(OH) ₃	III	$1,4 \times 10^{-9}$
NH ₄ OH		$1,7 \times 10^{-5}$
Ba(OH) ₂	II	$2,3 \times 10^{-1}$
Ga(OH) ₃	II	$1,6 \times 10^{-11}$
	III	4×10^{-12}
Fe(OH) ₂	II	$1,3 \times 10^{-4}$
Fe(OH) ₃	II	$1,8 \times 10^{-11}$
	III	$1,4 \times 10^{-12}$
Cd(OH) ₂	II	$5,0 \times 10^{-3}$
Ca(OH) ₂	II	$4,0 \times 10^{-2}$
Co(OH) ₂	II	$4,0 \times 10^{-5}$
LiOH		$6,8 \times 10^{-1}$
Mg(OH) ₂	II	$2,5 \times 10^{-3}$
Mn(OH) ₂	II	$5,0 \times 10^{-4}$
Cu(OH) ₂	II	$3,4 \times 10^{-7}$
Ni(OH) ₂	II	$2,5 \times 10^{-5}$
Pb(OH) ₂	I	$9,6 \times 10^{-4}$
	II	$3,0 \times 10^{-8}$
AgOH		$5,0 \times 10^{-3}$
Se(OH) ₃	III	$7,6 \times 10^{-10}$
Sr(OH) ₂	II	$1,5 \times 10^{-1}$
Th(OH) ₄	IV	$2,0 \times 10^{-10}$
Cr(OH) ₃	III	$1,0 \times 10^{-10}$

Окончание прилож.10

Zn(OH) ₂	II	4×10^{-5}
NH ₂ OH		$8,9 \times 10^{-9}$
Лимонная кислота (HOOCCH ₂) ₂ C(OH)COOH	I	$7,4 \times 10^{-4}$
	II	$2,2 \times 10^{-5}$
	III	$4,0 \times 10^{-7}$
	IV	$1,0 \times 10^{-6}$
Молочная кислота CH ₃ CH(OH)COOH	I	$1,5 \times 10^{-4}$
Муравьиная кислота НСООН		$1,8 \times 10^{-4}$
Уксусная кислота СН ₃ СООН		$1,7 \times 10^{-5}$
Щавелевая кислота HO- ОССООН	I	$5,6 \times 10^{-2}$
	II	$5,4 \times 10^{-5}$
Янтарная кислота HO- ОССН ₂ СН ₂ СООН	I	$1,6 \times 10^{-5}$

Приложение 11

**Коэффициенты активности некоторых электролитов
в растворах (при 298К)**

Концентрация, моль/1000г H ₂ O	Коэффициенты активности для электролитов						
	NaCl	KCl	NaOH	KOH	HCl	H ₂ SO ₄	CaCl ₂
0,001	0,965	0,966	0,966	0,966	0,966	0,830	0,840
0,01	0,874	0,901	0,900	0,900	0,904	0,544	0,580
0,1	0,778	0,769	0,776	0,766	0,796	0,265	0,518
0,5	0,681	0,651	0,693	0,712	0,758	0,156	0,448
1,0	0,657	0,607	0,679	0,735	0,809	0,132	0,500
2,0	0,668	0,576	0,700	0,683	1,010	0,128	0,792
5,0	0,874	-	1,060	1,670	2,380	0,208	0,890

**Коэффициенты активности ионов в водных растворах
(при 298К)**

Ионы	Коэффициент активности для ионной силы					
	0,001	0,01	0,02	0,05	0,07	0,1
Однозарядные	0,98	0,92	0,89	0,85	0,83	0,80
Двухзарядные	0,77	0,58	0,50	0,40	0,36	0,30
Трехзарядные	0,73	0,47	0,37	0,28	0,25	0,21

**Концентрации катионов водорода, гидроксид-ионов,
рН и рОН для разбавленных водных растворов
кислот, оснований, солей**

Среда	$[H^+]$	рН	$[OH^-]$	рОН
Сильнокислая	10^0	0	10^{-14}	14
	10^{-1}	1	10^{-13}	13
	10^{-2}	2	10^{-12}	12
Кислая	10^{-3}	3	10^{-11}	11
	10^{-4}	4	10^{-10}	10
Слабокислая	10^{-5}	5	10^{-9}	9
	10^{-6}	6	10^{-8}	8
Нейтральная	10^{-7}	7	10^{-7}	7
Слабощелочная	10^{-8}	8	10^{-6}	6
	10^{-9}	9	10^{-5}	5
Щелочная	10^{-10}	10	10^{-4}	4
	10^{-11}	11	10^{-3}	3
Сильнощелочная	10^{-12}	12	10^{-2}	2
	10^{-13}	13	10^{-1}	1
	10^{-14}	14	10^0	0

Важнейшие индикаторы

Название индикатора	Цвет индикатора в различных средах		
	в кислой	в нейтральной	в щелочной
Метиловый оранжевый	Красный ($pH < 3,1$)	Оранжевый ($3,1 < pH < 4,4$)	Желтый ($pH > 4,4$)
Метиловый красный	Красный ($pH < 4,2$)	Оранжевый ($4,2 < pH < 6,3$)	Желтый ($pH > 6,3$)
Фенолфталеин	Бесцветный ($pH < 8,0$)	Бледно-малиновый ($8,0 < pH < 9,8$)	Малиновый ($pH > 9,8$)
Лакмус	Красный ($pH < 5,0$)	Фиолетовый ($5,0 < pH < 8,0$)	Синий ($pH > 8,0$)

Степень гидролиза 0,1 М растворов некоторых солей при 25°C

Формула соли	Степень гидролиза, %	Формула соли	Степень гидролиза, %
NaHSO ₃	0,0002	CH ₃ COONH ₄	0,5
NaH ₂ PO ₄	0,0004	KCN	1,2
NaHCO ₃	0,005	Al ₂ (SO ₄) ₃	3,5
NH ₄ Cl	0,007	Na ₂ CO ₃	5,0
CH ₃ COONa	0,007	NH ₄ HS	7,0
NaHS	0,1	Fe(CH ₃ COO) ₃	32,0
Na ₂ CO ₃	0,13	Na ₃ PO ₄	34,0
Na ₂ HCO ₃	0,13	Al(CH ₃ COO) ₃	40,0
NaClO	0,18	Na ₂ S	99,0
Na ₂ B ₄ O ₇	0,5	(NH ₄) ₂ S	99,0

**Термодинамические характеристики некоторых веществ
(стандартные условия)**

Вещество	ΔH^0 образования, кДж/моль	S^0 Дж/К·моль
H ₂	0	130,52
O ₂	0	205,18
N ₂	0	-
C (графит)	0	5,21
H ₂ O (жидк.)	-285,0	70,08
H ₂ O (пар)	-241,82	188,78
CO ₂	-393,51	213,65
CO	-110,53	195,57
C ₂ H ₂	226,75	200,08
CH ₄	-74,85	186,19
CH ₃ COOH	-484,2	160,44
CH ₃ OH	-201,17	126,8
Al ₂ O ₃	-1676,8	50,92
CaO	-635,5	-
Ca(OH) ₂	-1368,36	-
Fe ₂ O ₃	-822,10	84,96
SO ₃	-396,1	256,65
NH ₃	-46,10	192,7
NO	90,25	210,66
NO ₂	33,18	239,95
Cl ₂	0	222,95
Br ₂	0	152,21
I ₂	0	116,15
C ₆ H ₁₂ O ₆	-2820,1	-

**Относительная электроотрицательность
элементов (по Полингу)**

Группа							
1	2	3	4	5	6	7	8
H 2.1							
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.6	Cl 3.0	
K 0.9	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.7	Fe 1.9 Co 1.9 Ni 1.9
Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.6	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2 Rh 2.2 Pd 2.2
Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe 2.6
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Li 1.0-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2 Ir 2.2 Pt 2.2
Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.9	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac-Md 1.1-1.2					

Электродные потенциалы в водных растворах при 25°C и при парциальном давлении газов, равном нормальному атмосферному давлению

Электродный процесс	Значение стандартного электродного потенциала (E°), В
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	- 3,045
$\text{K}^+ + e = \text{K}$	- 2,925
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	- 2,866
$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	- 2,714
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	- 2,363
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	- 1,662
$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	- 1,628
$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	- 1,180
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	- 0,763
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	- 0,744
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	- 0,40
$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	- 0,28
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	- 0,25
$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	- 0,14
$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	- 0,13
$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	- 0,036
$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,34
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	0,79
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,80
$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	0,85
$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	1,20
$\text{A}_4 + 3e = \text{A}_4$	1,50

Некоторые окислители и продукты их восстановления

Формула, название	Продукты восстановления окислителя
Галогены: F ₂ , Cl ₂ , Br ₂ , I ₂	Галогенид-ионы: F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻
Концентрированная серная кислота H ₂ SO ₄	SO ₂ - малоактивные металлы: Cu, Pb - более активные металлы: Zn, Fe, Al, H ₂ S - активные металлы: Ca, Mg
Концентрированная азотная кислота HNO ₃	NO ₂ – металлы; NO – неметаллы
Разбавленная азотная кислота HNO ₃	O – малоактивные металлы: Cu, Pb, O ₂ - более активные металлы: Zn, Fe, Al, NH ₃ , NH ₄ ⁺ , NO ₂ - активные металлы: Ca, Mg
Перманганат калия KMnO ₄	Mn ²⁺ - кислотная среда MnO ²⁺ - нейтральная, слабощелочная среда; K ₂ MnO ₄ – сильнощелочная среда
Бихромат калия K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ³⁺ - кислотная среда
Хромат калия K ₂ CrO ₄	[Cr(OH) ₆] ³⁻ -щелочная среда
Оксид свинца (4)	Оксид свинца (2)
Соли Fe (3)	Соли Fe(2)
Соли Bi(3)	Bi ⁰
Йодат калия KIO ₃	I ₂
Хлорноватистая кислота HClO, Гипохлориты (KClO)	Cl ₂ , Cl ⁻
Бертолетова соль (KClO ₃)	Cl ₂ , Cl ⁻
Перекись водорода (H ₂ O ₂)	H ₂ O

Некоторые восстановители и продукты их окисления

Восстановитель	Продукт окисления восстановителя	Окислитель	Среда или реагент	Продукт восстановления окислителя
Металлы	Me^{n+}	Галогены F_2, Cl_2, Br_2		Ионы галогенов $2F^-, 2Cl^-, 2Br^-$
H_2	$2H^+$	H_2SO_4 конц.	С активными металлами	H_2S
HCl, HBr, HF, HI и их соли	Cl_2, Br_2, F_2, I_2		С металлами средней активности	S^0
H_2S и сульфиды	S^0		С малоактивными металлами	SO_2
H_2SO_3 и сульфиты	H_2SO_4 и сульфаты	HNO_3 конц.	С металлами	NO_2
			С неметаллами	NO
Соли с ионом Fe^{+2}	Соли с ионом Fe^{+3}	HNO_3 разб.	С активными металлами	NH_3
			С металлами средней активности	N_2O
			С малоактивными металлами	NO
Соли с ионом Cr^{+3}	Щелочная среда – CrO_2^{-2}	$KMnO_4$	Кислая среда (H_2SO_4)	$Mn^{+2}SO_4$
	Кислая среда – CrO_7^{-2}		Нейтральная среда	MnO_2
Соли с ионом Sn^{+2}	Sn^{+4}	$K_2Cr_2O_7$	Щелочная среда (KOH, NaOH)	K_2MnO_4, Na_2MnO_4
			Кислая среда (H_2SO_4)	$Cr_2(SO_4)_3$
			Щелочная среда	$KCrO_2$

**Константы нестойкости некоторых
комплексных соединений**

Комплексный ион	Значение константы нестойкости, Кн	Комплексный ион	Значение константы нестойкости, Кн
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-37}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-44}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$6 \cdot 10^{-36}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-41}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$	$5 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$4 \cdot 10^{-9}$	$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$9 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-21}$	$[\text{CdJ}_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$	$8 \cdot 10^{-20}$	$[\text{NgCl}_4]^{2-}$	$6 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-28}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3 \cdot 10^{-16}$	$[\text{HgJ}_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-31}$

Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент	Характеристики группы
1	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	AgNO ₃ в присутствии HNO ₃	Соли серебра практически не растворимы в воде и разбавленной азотной кислоте
2	SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , VO ₂ ⁻ , B ₄ O ₇ ²⁻ , AsO ₂ ³⁻	BaCl ₂ в нейтральном или слабощелочном растворе	Соли бария практически не растворимы в воде
3	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , CH ₃ COO ⁻	Группового реагента нет	Соли бария и серебра растворимы в воде

Кислотно-основная классификация катионов

Группа	Растворимая K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	Хлоридная Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺	Сульфатная Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ (Pb ²⁺)	Амфолитная Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺ , As ⁵⁺ , As ³⁺	Гидроксидная Mn ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Bi ³⁺ , Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺	Аммиакатная Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺
Характеристика группы	Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде	Хлориды не растворимы в воде и разбавленных кислотах	Сульфаты не растворимы в воде и кислотах	Гидроксиды амфотерны, растворимы в избытке щелочи	Гидроксиды, не растворимы в избытке щелочи	Гидроксиды образуют растворимые аммиакаты
Групповой реагент	Не имеет	2 н раствор NaCl	2 н раствор H ₂ SO ₄	Избыток 4 н р-ра NaOH или KOH	Избыток 25%-го р-ра NH ₄ OH	Избыток 25% -го р-ра NH ₄ OH
Характер полученных соединений	Раствор K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	Осадок AgCl PbCl ₂ Hg ₂ Cl ₂	Осадок BaSO ₄ , SrSO ₄ CaSO ₄ (PbSO ₄)	Раствор AlO ₂ ⁻ , CrO ₂ ⁻ , ZnO ₂ ²⁻ , SnO ₃ ²⁻ , AsO ₃ ²⁻	Осадок Mg(OH) ₂ , Mn(OH) ₂ , Fe(OH) ₂ , Fe(OH) ₃ , Bi(OH) ₃ HSbO ₂ HSbO ₃	Раствор [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ [Hg(NH ₃) ₄] ²⁺ [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ [Co(NH ₃) ₄] ²⁺ [Ni(NH ₃) ₄] ²⁺

Классификация титриметрических методов

Метод титрования, тип реакции	Подгруппы методов	Вещества, применяемые для приготовления титрантов
Кислотно-основное $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	Ацидиметрия (H_3O^+) Алкалиметрия (OH^-)	HCl NaOH, Na_2CO_3
Окислительно-восстановительное $a\text{Ox}_1 + b\text{Red}_2 = a\text{Red}_1 + b\text{Ox}_2$	Перманганатометрия Иодометрия Дихроматометрия Броматометрия Иодатометрия Ванадатометрия Титанометрия Хромометрия	KMnO_4 I_2 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ KBrO_3 KIO_3 NH_4VO_3 TiCl_3 CrCl_2
Осадительное	Аргентометрия Роданидометрия Меркурометрия	AgNO_3 NH_4CNS $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$
Комплексонометрическое	Комплексонометрия	ЭДТА

Индикаторы метода нейтрализации

Индикатор	Цвет		Область перехода рН - инди- каторов	Показатель титрования, рТ	Кол-во капель индикатора на 20мл	Концентрация индикатора, %. Растворитель
	в кислоте	в щелочи				
Метилоранж	Красный	Желтый	3,1-4,4	4	1-2	0,05-0,1. Вода
Метилрот	Красный	Желтый	4,4-6,2	5,5	1-2	0,2-60. Спирт
Лакмус	Красный	Синий	5,0-8,0	7,0	1-2	1. Вода
Фенолфталеин	Бесцветный	Малиновый	8,0-10,0	9,0	2-3	1-79. Спирт

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Рекомендации по выполнению и оформлению работ ...	5
Библиографический список	11
Методические указания по изучению дисциплины и выполнению контрольной работы №1	12
Раздел 1. Классы неорганических соединений.....	12
Раздел 2. Строение атома. Химическая связь. Периодический закон Д.И. Менделеева.....	32
Раздел 3. Основные закономерности протекания химических процессов.....	38
Раздел 4. Растворы. Реакции в растворах электролитов. Гидролиз солей.....	52
Раздел 5. Окислительно-восстановительные процессы...	80
Раздел 6. Основы физической химии.....	86
Раздел 7. Теоретические основы аналитической химии...	104
Раздел 8. Физико-химические методы исследований.....	122
Раздел 9. Основы коллоидной химии.....	126
Раздел 10. Основы органической химии.....	134
Приложения	139

Коваль Юлия Ивановна
Васильева Ирина Валерьевна

Химия

**Учебно- методические указания по изучению
дисциплины и выполнению контрольных работ**

Издается в авторской редакции

Формат 60 x 84 1/16. Объем 5,06 уч.- изд. л.,
10,44 усл. печ. л.

Издательский центр НГАУ «Золотой колос»
630039, Новосибирск, ул. Добролюбова, 160, оф.106
Тел. (383) 267-09-10, 2134539@mail.ru