

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Саратовский государственный аграрный университет
имени Н. И. Вавилова»

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

краткий курс лекций

для студентов I курса

Направление подготовки
19.03.01 Биотехнология

Профиль подготовки
Биотехнология

Саратов 2016

УДК 54
ББК 24
К 64

Рецензенты:

Кандидат химических наук, доцент кафедры «Общая и неорганическая химия»
ГОУ ВПО «СГУ им. Н.Г. Чернышевского»
Акмаева Т.А.

Кандидат химических наук, доцент кафедры «Естественнонаучных дисциплин»
Саратовского медицинского университета «Реавиз»,
Холкина Т.В.

Общая и неорганическая химия: краткий курс лекций для студентов I курса направления подготовки 19.03.01 «Биотехнология» /Сост.: А.В. Кондрашова //ФГБОУ ВО «Саратовский ГАУ». – Саратов, 2016. – 119 с.

Краткий курс лекций по дисциплине «Общая и неорганическая химия» составлен в соответствии с рабочей программой дисциплины и предназначен для студентов направления подготовки 19.03.01 «Биотехнология». Краткий курс лекций содержит теоретический материал по основным вопросам общей и неорганической химии. Направлен на формирование у студентов знаний об основных закономерностях химических явлений, на применение этих знаний для понимания процессов, происходящих в природе.

УДК 54
ББК 24

© Кондрашова А.В., 2016
© ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ», 2016

Введение

Химия является общеобразовательной наукой, знания которой необходимы для успешного изучения многих специальных дисциплин. В программе курса лекций сохранена последовательность изложения материала: от общетеоретических вопросов строения вещества, химической связи, химической кинетики и равновесия, теории растворов к химии элементов. Это позволяет активно использовать принципы структурного подхода, подчёркивать внутри - и межпредметные связи и призвано привить студентам навыки творческого мышления, повысить эффективность усвоения учебного материала в процессе самостоятельной работы.

Краткий курс лекций по дисциплине «Общая и неорганическая химия» предназначен для студентов по направлению подготовки 240700.62 «Биотехнология». В результате изучения этого курса студенты должны получить современное научное представление о материи и формах её движения, о веществе как об одном из видов движущейся материи, о механизме превращения химических соединений.

Перед ними стоит задача прочно освоить основные законы и теории химии, овладеть техникой химических расчётов.

Лекция 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

1.1. Предмет и задачи химии

Химия – это наука, которая изучает состав, строение и свойства веществ, и превращения одних веществ в другие.

Одно из первых определений химии как науки дал *великий русский учёный М.В. Ломоносов*.

По Д.И. Менделееву, **химия** – это **учение об элементах и их соединениях**.

Предметом химии являются химические элементы и их соединения, а также закономерности, которым подчиняются различные химические реакции.

Химия относится к естественным наукам. Она тесно связана с физикой, биологией, геологией. Многие разделы современной науки возникли на стыке этих наук: физическая химия, геохимия, биохимия.

В современной химии выделилось много самостоятельных разделов, наиболее важные из них неорганическая химия, органическая химия, химия полимеров, аналитическая химия, электрохимия, коллоидная химия и другие.

1.2. Роль химии в промышленности и сельском хозяйстве

Большую роль играет химия в современной промышленности. Химическая и нефтехимическая промышленность являются важнейшими отраслями, без которых не возможно функционирование экономики. Среди важнейших продуктов следует назвать кислоты, щёлочи, соли, минеральные удобрения, растворители, масла, каучуки и резину, нефть и многое другое.

Развитие многих отраслей промышленности связано с химией: металлургия, машиностроение, транспорт, электроника, лёгкая и пищевая промышленность. Это неполный список отраслей экономики, широко использующих химические продукты и процессы. Большую роль играет химия в развитии фармацевтической промышленности: основную часть лекарственных препаратов получают синтетическим путём.

Исключительно большое значение химия имеет в сельском хозяйстве, которое использует минеральные удобрения, регуляторы роста растений, химические добавки и консерванты к кормам животных. Использование химических методов в сельском хозяйстве привело к возникновению ряда наук, например, агрохимии и биотехнологии.

1.3. Атомно-молекулярное учение в химии

Атомно-молекулярное учение развил и впервые применил в химии *великий русский учёный М.В. Ломоносов*. Он по праву является родоначальником научной химии. *Сущность учения Ломоносова можно свести к следующим положениям:*

- все вещества состоят из «корпускул» (так Ломоносов называл молекулы);
- молекулы состоят из «элементов» (так Ломоносов называл атомы);
- частицы (молекулы и атомы) находятся в непрерывном движении;
- молекулы простых веществ состоят из одинаковых атомов, молекулы сложных веществ – из различных атомов.

После Ломоносова атомистическое учение в химии применил *английский учёный Джон Дальтон*. В своей основе учение Дальтона повторяет учение Ломоносова. Но вместе с тем оно развивает его дальше. Атомно-молекулярное учение в химии окончательно утвердилось лишь в середине 19 века. На международном съезде химиков в Карлсруэ в 1860 году были приняты определения понятий атома и молекулы.

Молекула – наименьшая частица данного вещества, обладающая его химическими свойствами.

Атом – наименьшая частица химического элемента, входящая в состав молекул простых и сложных веществ.

Атом – наименьшая электронейтральная частица вещества, состоящая из положительно заряженного атомного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Согласно современным представлениям, из молекул состоят вещества в газообразном и парообразном состоянии.

1.4. Химические элементы

Одним из первых химиков, указавший на необходимость различать понятия простого вещества и химического элемента, был *Д.И. Менделеев*. С точки зрения атомно-молекулярного учения **химическим элементом** называется **каждый отдельный вид атомов**. Существует более полное определение понятия. **Химический элемент** – **определённый вид атомов с одинаковым положительным зарядом ядра**. Химический элемент характеризуется положительным зарядом ядра атома, степенью окисления, изотопным составом.

1.5. Классификация веществ. Аллотропия

Все вещества, являющиеся предметом изучения химии, подразделяются на смеси и чистые вещества.

Смеси состоят из нескольких веществ, каждое из которых сохраняет свои индивидуальные свойства и может быть выделено в чистом виде. Смеси могут быть гомогенными (однородными) и гетерогенными (неоднородными). Пример гомогенной смеси - растворы, гетерогенной – бетон, смесь соли и сахара.

Химические вещества подразделяют на простые и сложные. Одним из первых химиков, указавших на необходимость разделения веществ на простые и сложные, был *Д.И. Менделеев*.

Простые вещества – вещества, образованные из атомов одного элемента. Например, простое вещество азот образовано атомами элемента азота.

Сложные вещества – вещества, образованные атомами разных элементов. Так, оксид меди (II) CuO образован атомами элементов меди и кислорода. Простое вещество характеризуется определённой плотностью, растворимостью, температурами плавления и кипения. Эти свойства относятся к совокупности атомов и для различных простых веществ они различны.

Многие химические элементы образуют несколько простых веществ, различных по строению и свойствам. Это явление называется **аллотропией**, а образующиеся вещества – **аллотропными видоизменениями** или **модификациями**.

Элемент кислород образует две аллотропные модификации - кислород и озон; элемент углерод – три: алмаз, графит, карбин.

Явление аллотропии вызывается двумя причинами: 1) различным числом атомов в молекуле (например, кислород O_2 и озон O_3); 2) образованием различных кристаллических форм (например, алмаз, графит, карбин).

1.6. Относительная атомная масса. Относительная молекулярная масса

В химии традиционно используются не абсолютные значения атомных масс, а относительные. В *1961 году* за единицу атомной массы принята **атомная единица массы (а.е.м.)**, которая представляет собой $1/12$ часть массы атома изотопа углерода ^{12}C .

Относительной атомной массой A_r химического элемента называется величина, равная отношению средней массы атома естественного изотопического состава элемента к $1/12$ массы атома углерода ^{12}C .

Относительные атомные массы элементов обозначают A_r , где индекс r – начальная буква английского слова relative – относительный.

Относительной молекулярной массой M_r вещества называется величина, равная отношению средней массы молекулы естественного изотопического состава вещества к $1/12$ массы атома углерода ^{12}C . Относительная молекулярная масса также является одной из основных характеристик вещества.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое химический элемент?
2. Сколько грамм натрия содержится в 418 г сульфата натрия?
3. Определите массу карбоната натрия количеством вещества 0,25 моль.
4. Сколько молей составляет 11 г CO_2 ?
5. Сколько граммов сульфида цинка должно получиться, если для реакции взято 8 г серы и 32,7 г цинка?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Коровин, Н.В. Общая химия /Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 557 с.
2. Балецкая, Л.Г. Неорганическая химия /Л.Г. Балецкая. – М.: Изд-во «Феникс», 2010. – 320 с.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 743 с.

Дополнительная

1. Лидин, Р.А. Химия /Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС ШКОЛА, 2007. – 512 с.
2. Врублевский, В.А. Задачи по химии с примерами решений /В.А. Врублевский. - М.: Юнипресс, 2005. – 400 с.
3. Лидин, Р.А. Неорганическая химия в реакциях /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. - М.: Дрофа, 2007. – 640 с.
4. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с.
5. Блинов, Л.Н. Химия. Основные понятия, термины и законы /Л.Н. Блинов, И.Л. Перфилова, Л.В. Юмашева. – М.: КноРус, 2010. – 155 с.

Лекция 2

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

2.1. Моль. Молярная масса

В Международной системе единиц (СИ) за единицу количества вещества принят моль.

Моль – это количество вещества, содержащее столько структурных единиц (молекул, атомов, ионов), сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C .

Молярная масса – величина, равная отношению массы вещества к количеству вещества.

Она имеет размерность кг/моль или г/моль; обычно её обозначают буквой M .

Между массой вещества m и молярной массой M существуют простые соотношения:

$$v = \frac{m}{M}; m = v \cdot M; M = \frac{m}{v}.$$

2.2. Закон сохранения массы вещества

Результатом первых количественных исследований стало открытие *закона сохранения массы*. Этот закон впервые сформулирован в 1748 году *М.В. Ломоносовым*.

Современная формулировка закона сохранения массы такова: масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.

Независимо от Ломоносова, этот закон сформулировал в 1789 году *французский химик А. Лавуазье*.

Закон сохранения массы вещества *М.В. Ломоносов* связывал с законом сохранения энергии. Он рассматривал эти законы в единстве как *всеобщий закон природы*.

Таким образом, законы сохранения массы вещества и сохранения энергии – это две стороны единого закона природы – закона вечности материи и её движения. Взгляды Ломоносова подтверждены современной наукой.

2.3. Закон постоянства состава вещества

К основным законам химии относится **закон постоянства состава вещества**: **всякое чистое вещество независимо от способа получения всегда имеет постоянный качественный и количественный состав**. Закон постоянства состава впервые сформулировал *французский учёный – химик Ж. Пруст* в 1808 году.

Развитие химии показало, что наряду с **соединениями постоянного состава** существуют **соединения переменного состава**. По предложению *Н.С. Курнакова* первые названы **дальтонидами** (в память английского химика и физика Дж. Дальтона), вторые – **бертоллидами** (в память французского учёного К.Л. Бертолле). Состав дальтонида выражается простыми формулами с целочисленными стехиометрическими индексами (HCl , CO_2). Состав бертоллида изменяется и не отвечает стехиометрическим отношениям. Бертоллиды встречаются среди оксидов, сульфидов, карбидов, нитридов и других неорганических веществ, имеющих кристаллическую структуру.

В связи с наличием соединений переменного состава в **современную формулировку закона постоянства состава** следует внести уточнение: **состав соединений молекулярной структуры, т.е. состоящих из молекул, является постоянным независимо от способа получения**. Состав же соединений с немолекулярной структурой (с атомной, ионной, металлической решёткой) не является постоянным и зависит от условий получения.

2.4. Эквивалент. Закон эквивалентов

Одновременно с установлением закона постоянства состава Дж. Дальтоном было введено понятие эквивалента. **Число z_B** называют **эквивалентным числом** или **числом эквивалентности**. **Эквивалентное число зависит** от природы реагирующих веществ, типа и степени осуществления химической реакции.

Молярная масса эквивалента вещества В называется отношением массы вещества к количеству вещества: $M_{\text{эк}}(\text{В}) = m_{\text{В}}/n_{\text{эк}}(\text{В})$.

Наряду с понятием молярной массы эквивалентов вещества иногда удобно пользоваться понятием объёма эквивалентов газообразного вещества.

Например, при нормальных условиях объём эквивалентов водорода равен 11,2 л/моль, кислорода – 5,6 л/моль.

Понятие об эквивалентах, молярных массах эквивалентов газообразного вещества распространяется также на сложные вещества.

Эквивалентом сложного вещества является такое его количество, которое взаимодействует без остатка с одним эквивалентом любого вещества. Такой расчёт возможен благодаря **закону эквивалентов**: вещества взаимодействуют в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

При решении некоторых задач удобнее пользоваться другой формулировкой: массы (объёмы) реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их молярным массам эквивалентов (объём эквивалентов):

$$m_A/m_B = M_{\text{эк}}(A)/M_{\text{эк}}(B).$$

Эквивалентная масса элемента $M_{\text{эк}}(\text{Э})$ равна его атомной массе, делённой на валентность в каждом конкретном соединении.

Эквивалентная масса оксида $M_{\text{эк}}$ равна молярной массе оксида, делённая на удвоенное число атомов кислорода.

Эквивалентная масса кислоты $M_{\text{эк}}$ равна молярной массе кислоты, делённой на основность кислоты (или на число атомов водорода).

Эквивалентная масса соли $M_{\text{эк}}$ равна молярной массе соли, делённой на произведение числа атома металла на валентность этого металла.

Эквивалентная масса основания $M_{\text{эк}}$ равна молярной массе основания, делённой на число гидроксогрупп.

2.5. Газовые законы. Закон Авогадро

Газы являются наиболее простым объектом для исследования. **Французский учёный Ж.Л. Гей-Люссак** установил **закон объёмных отношений**: объёмы вступающих в реакцию газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) относятся друг к другу как простые целые числа.

Изучение свойств газов позволило А. Авогадро высказать гипотезу, которая была впоследствии подтверждена опытными данными, а потому стала называться **законом Авогадро**: в равных объёмах различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.

Из закона Авогадро вытекает важное **следствие**: при одинаковых условиях 1 моль любого газа занимает одинаковый объём. Следовательно, при нормальных условиях 1 моль различных газов занимает объём, равный 22,4 л. Этот объём называется **молярным объёмом газа**.

Молярный объём газа – отношение объёма вещества к количеству этого вещества:

$$V_m = \frac{V}{\nu}$$

Отношение массы определённого объёма одного газа к массе такого же объёма другого газа (взятого при тех же условиях) называется плотностью первого газа по второму:

$$\frac{M_1}{M_2} = D.$$

Обычно плотность газа определяют по отношению к самому лёгкому газу – водороду (D_{H_2}). Молярная масса водорода равна приблизительно 2 г/моль. Поэтому получаем $M=2D_{H_2}$.

Молекулярная масса вещества в газообразном состоянии равна его удвоенной плотности по водороду.

Часто плотность газа определяют по отношению к воздуху (D_B). Хотя воздух является смесью газов, всё же говорят о его средней молярной массе. Она равна 29 г/моль. В этом случае молярная масса определяется выражением $M=29D_B$.

Вопросы для самоконтроля

1. Сформулировать законы сохранения массы вещества.
2. Как называют соединения переменного и постоянного состава?
3. Сформулировать закон эквивалентов.
4. По каким формулам можно определить эквиваленты оксидов, кислот, оснований и солей? Привести примеры.
5. Что такое химический элемент?
6. Что такое молярный объём газа? Какова его размерность?
7. Вычислить массу $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул оксида углерода (IV).
8. При сгорании 5,00 г металла образуется 9,44 г оксида металла. Определить молярную массу эквивалента металла.
9. Сколько грамм натрия содержится в 418 г сульфата натрия?
10. При окислении 16,74 г двухвалентного металла образовалось 21,54 г его оксида. Назовите этот металл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Коровин, Н.В.* Общая химия /Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 557 с.
2. *Балецкая, Л.Г.* Неорганическая химия /Л.Г. Балецкая. – М.: Изд-во «Феникс», 2010. – 320 с.
3. *Ахметов, Н.С.* Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 743 с.

Дополнительная

1. *Лидин, Р.А.* Химия /Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС ШКОЛА, 2007. – 512 с.
2. *Врублевский, В.А.* Задачи по химии с примерами решений /В.А. Врублевский. - М.: Юнипресс, 2005. – 400 с.
3. *Лидин, Р.А.* Неорганическая химия в реакциях /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. - М.: Дрофа, 2007. – 640 с.
4. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с.
5. *Блинов, Л.Н.* Химия. Основные понятия, термины и законы /Л.Н. Блинов, И.Л. Перфилова, Л.В. Юмашева. – М.: КноРус, 2010. – 155 с.

Лекция 3

СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

3.1. Развитие представления о сложной структуре атома

Слово «*атом*» в переводе с греческого означает «*неделимый*». Под атомом долгое время, вплоть до начала 20 в., подразумевали мельчайшие неделимые частицы вещества. К началу 20 века в науке накопилось много фактов, говоривших о сложном строении атомов.

В 1903 г. английским учёным Дж. Томпсоном была предложена первая теория строения атома – *статическая* или *электронно-ионная*. По этой теории атом состоит из положительно заряженной сферы (положительный заряд равномерно распределён по всему объёму атома). В эту сферу вкраплены отрицательные электроны. Они нейтрализуют положительный заряд. Электроны совершают колебательные движения (поэтому теория статическая).

Однако в 1911 году английский учёный Э. Резерфорд обосновал *динамическую* или *ядерную теорию строения атома*. Для изучения строения атомов он использовал большую проникающую способность α – частиц, наблюдая их прохождение через тонкие металлические пластинки толщиной приблизительно 10000 атомов. Это явление известно под названием *рассеяния α – частиц*.

Э. Резерфорд для объяснения рассеяния α – частиц предложил *планетарную модель строения атома*. Согласно этой модели, атом состоит из положительного ядра, очень малого по размерам. В ядре сосредоточена почти вся масса атома. Вокруг ядра движутся электроны, которые образуют электронную оболочку атома.

Дальнейшие исследования показали, что положительный заряд атома численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе Д.И. Менделеева.

Таким образом, *число положительных зарядов ядра каждого атома, а также число вращающихся в поле ядра электронов равны порядковому номеру элемента*.

3.2. Основные частицы, входящие в состав атома, их характеристика

В настоящее время в ядре атома открыто большое число элементарных частиц. Важнейшими из них являются протоны (символ p) и нейтроны (символ n). **Протон (p)** – элементарная частица с положительным зарядом, по абсолютной величине равным заряду электрона, и массой 1 а.е.м. Число протонов в ядре характеризует его заряд и принадлежность атома к данному химическому элементу. **Нейтрон (n)** – элементарная частица, не обладающая электрическим зарядом и массой 1 а.е.м.

Частица	Заряд	Масса	
		кг	а.е.м.
Протон	+1	$1,67 \cdot 10^{-27}$	1,00728
Нейтрон	0	$1,67 \cdot 10^{-27}$	1,00867
Электрон	-1	$9,11 \cdot 10^{-31}$	0,000549

Обе эти частицы рассматриваются как два различных состояния ядерной частицы *нуклона*. **Электрон (e)** – частица, обладающая элементарным отрицательным зарядом. Элементарные частицы характеризуются определённой массой и зарядом. Исследования показали, что в природе существуют атомы одного и того же элемента с разной массой. **Разновидности атомов одного элемента, обладающие одинаковыми зарядами ядер, но разными массовыми числами, называются изотопами**.

Каждый изотоп характеризуется двумя величинами: *массовым числом* (проставляется вверху слева от химического знака) и *порядковым номером* (проставляется внизу слева от

химического знака) и обозначается символом соответствующего элемента. Например, изотоп углерода с массовым числом 12 записывается так: $^{12}_6\text{C}$, или словами «углерод-12».

3.3. Современная модель состояния электрона в атоме

Состояние электрона в атоме описывается **квантовой механикой**, которая изучает движение и взаимодействие микрочастиц, т.е. элементарных частиц, атомов, молекул и атомных ядер.

По представлениям квантовой механики, микрочастицы имеют волновую природу, а волны обладают свойствами частиц. Применительно к электрону можно сказать, что он ведёт себя и как частица, и как волна, т.е. обладает, как и другие микрочастицы, **корпускулярно-волновым дуализмом (двойственностью)**.

Пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называют орбиталью. В нём заключено приблизительно 90 % электронного облака. Орбитали атома имеют разные размеры. Очевидно, что электроны, движущиеся в орбиталях меньшего размера, сильнее притягиваются ядром, чем электроны, движущиеся в орбиталях большего размера. Электроны, которые движутся в орбиталях близкого размера, образуют **электронные слои**. **Электронные слои** также называют **энергетическими уровнями**. Энергетические уровни нумеруют, начиная от ядра: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7. Иногда их обозначают буквами соответственно K, L, M, N, O, P, Q.

Чтобы решить, сколько электронов может находиться на энергетическом уровне, рассматривают **квантовые числа**, которые **определяют состояние электрона в атоме**.

Главное квантовое число n характеризует энергию электрона, а также размеры электронного облака. Оно может принимать значения целых чисел от 1 до ∞ .

Орбитальное (побочное или азимутальное) квантовое число l характеризует энергетическое состояние электрона в подуровне и форму электронного облака. Как и n , l квантуется, т.е. изменяется только целочисленно, принимая значения на единицу меньше, чем у n [от 0 до $(n-1)$].

Магнитное квантовое число m характеризует ориентацию орбитали в пространстве и связано с числом l , квантуется и принимает целочисленные значения, включая 0, от +1 до -1.

Спиновое квантовое число s характеризует собственное вращение электрона вокруг своей оси. Это вращение получило название **спин** (от англ. веретено). Спин может принимать только два значения: +1/2 и -1/2. Знаки плюс и минус соответствуют различным направлениям вращения электрона.

Два электрона с одинаковыми значениями квантовых чисел n , l , m , но с противоположными спинами, называются **спаренными**. Они обозначаются противоположно направленными стрелками $\uparrow\downarrow$, а неспаренный электрон обозначается \uparrow .

В многоэлектронных атомах для характеристики состояния электрона большое значение имеет **принцип**, сформулированный **Паули** в 1925 году на основе периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева и анализа атомных спектров. Он называется **принципом Паули**: **в атоме не может быть двух или более электронов с одинаковым набором всех четырёх квантовых чисел**.

Следовательно, в s – состоянии (одна орбиталь) может быть лишь два электрона, в p – состоянии (три орбитали) – шесть электронов, в d – состоянии (пять орбиталей) – десять электронов, в f – состоянии (семь орбиталей) – четырнадцать электронов. Согласно принципу Паули, максимальное число электронов на уровне равно $2n^2$.

3.4. Электронные формулы элементов. Правило Хунда

Распределение электронов в атоме по уровням и подуровням (орбиталям) изображают в виде **электронных формул**.

Орбиталь с минимальной энергией – $1s$ – орбиталь. Её занимает единственный электрон атома водорода. Поэтому электронная конфигурация или электронная формула атома водорода

записывается $1s^1$. Поскольку на одной s – орбитали могут находиться два электрона, то электронная формула гелия $1s^2$.

Очень часто структуру электронных оболочек изображают с помощью квантовых ячеек – это так называемые **графические электронные формулы** или **схемы**. Каждая такая ячейка обозначается клеткой: клетка – орбиталь, стрелка – электрон, направление стрелки – направление спина, свободная клетка – свободная орбиталь, которую может занимать электрон при возбуждении. Согласно принципу Паули, в ячейке может быть один или два электрона (если два, то они спарены).



Орбитали подуровня заполняются по **правилу Хунда**, установленному им на основании спектральных данных: **при данном значении l электроны в атоме располагаются так, что суммарное спиновое число их максимально.**

Схема распределения электронов по квантовым ячейкам помогает выявлять число неспаренных электронов в атоме и валентность элемента. Она даёт возможность показать и строение отдельных подуровней.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение атома и молекулы.
2. Напишите электронные формулы атомов марганца и селена. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?
3. Какие квантовые числа Вы знаете? Что они характеризуют?
4. Что такое атомная орбиталь?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Коровин, Н.В. Общая химия /Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 557 с.
2. Балецкая, Л.Г. Неорганическая химия /Л.Г. Балецкая. – М.: Изд-во «Феникс», 2010. – 320 с.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 743 с.

Дополнительная

1. Лидин, Р.А. Химия /Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС ШКОЛА, 2007. – 512 с.
2. Врублевский, В.А. Задачи по химии с примерами решений /В.А. Врублевский. - М.: Юнипресс, 2005. – 400 с.
3. Грандберг, И.И. Неорганическая химия /И.И. Грандберг. – СПб: Лань, 2009. – 607 с.
4. Вольхин, В.В. Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.

Лекция 4

СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

4.1. Периодический закон химических элементов Д.И. Менделеева

Важнейший вклад в систематизацию элементов внёс *русский химик Д.И. Менделеев*, который в *марте 1869 г.* представил Русскому химическому обществу *периодический закон химических элементов*.

В *1871 году Менделеев* дал формулировку периодического закона: «Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел стоят в периодической зависимости от атомного веса».

Современная формулировка периодического закона следующая: «Свойства химических элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядер их атомов».

Периодическая система элементов отражает периодический закон, а вместе с тем и строение атомов элементов.

На основе Периодического закона Д.И. Менделеев создал периодическую систему химических элементов, которая состояла из 7 периодов и 8 групп.

Периоды – это **горизонтальные ряды таблицы**, они подразделяются на малые и большие. В начале периода (кроме первого) находится щелочной металл, затем металлические свойства постепенно ослабевают и усиливаются свойства неметаллические.

Группы - это **вертикальные последовательности элементов**, они нумеруются римской цифрой от I до VIII и русскими буквами А и Б.

Подгруппа – это **совокупность элементов, являющихся безусловными химическими аналогами**; часто элементы подгруппы обладают высшей степенью окисления, отвечающей номеру группы.

4.2. Структура периодического закона химических элементов Д.И. Менделеева

Периоды включают химические элементы, располагающиеся в порядке увеличения заряда ядра (порядкового номера), с одинаковым числом электронных уровней в атомах.

Период начинается элементом, в атоме которого на внешнем энергетическом уровне находится один s-электрон (атома водорода и щелочных металлов), и заканчивается инертным газом, в атоме которого на внешнем энергетическом уровне имеется восемь электронов (s^2p^6). Исключением является первый период, который заканчивается гелием, у которого на первом энергетическом уровне находится два s-электрона, и седьмой период, незаконченный.

Периоды подразделяются на большие и малые. В первом периоде 2 элемента, во втором и третьем – по 8 элементов. Большие периоды (их четыре) состоят из двух рядов: чётного (верхнего) и нечётного (нижнего). В четвёртом периоде 18 элементов, в пятом – 18, в шестом – 32. В седьмом периоде (незавершённом) – 18 элементов с искусственно полученными.

Четвёртый и другие, следующие за ним периоды, являются большими периодами, и заполнение энергетических уровней в них происходит не так просто, как в первых трёх периодах.

В четвёртом и пятом периодах между s-электронами внешнего уровня и p-подуровнем предыдущего уровня происходит «достройка» d-подуровня, на котором максимально могут разместиться 10 электронов, а это приводит к увеличению в четвёртом и пятом периодах числа элементов до 18.

Четвёртый период начинается с калия, у которого, как и у следующего за ним кальция, заполняется четвёртый энергетический уровень. Электронная конфигурация атома калия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, для атома кальция - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

У следующего за кальцием элемента скандия начинается достройка третьего, предыдущего, уровня энергии, т.е. формирование 3d-подуровня ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$). Эта достройка заканчивается у цинка. После цинка вплоть до инертного газа криптона продолжается заполнение четвёртого энергетического уровня (4p-подуровня).

Таким образом, за первым периодом, состоящим из двух элементов, и двумя малыми периодами, включающими по 8 элементов, следует четвёртый большой период, содержащий 18 элементов. Заполнение энергетических уровней у последующих 18 элементов (Rb-Xe) пятого периода аналогично заполнению у рассмотренных 18 элементов четвёртого периода (K-Kr): после рубидия ($5s^1$) и стронция ($5s^2$) у десяти элементов иттрий ($4d^1 5s^2$)-кадмий ($4d^{10} 5s^2$) заполняется 4p-подуровень, а у элементов, следующих за кадмием, электроны занимают p-подуровень пятого уровня, хотя свободен подуровень 4f.

В шестом и седьмом периодах имеет место «доставивание» не только d-, но и f-подуровня, на котором могут разместиться 14 электронов и, таким образом, происходит удлинение периода до 32 элементов.

Заполнение энергетических уровней электронами в атомах элементов седьмого периода происходит аналогично тому, как это имело место в 6 периоде, а именно за $7s^1$ (элементы франций, радий) начинается декада Ac (актиний) ($6d^1 7s^2$), которая прерывается «вклиниванием» 14 актинидов от тория Th ($6d^2 7s^2$) до лоуренсия Lr ($5f^{14} 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$). После них возобновляется заполнение 6d-подуровня, но пока известен лишь один элемент – курчатовий. Следовательно, седьмой период незавершён.

Особенности электронных конфигураций атомов актиноидов (образование 5f-подуровня) приводит к тому, что эти элементы, как и лантаноиды образуют отдельное семейство, выделяемое из таблицы в виде отдельного ряда.

В системе 7 периодов, обозначенных слева арабскими цифрами, они содержат соответственно 2, 8, 8, 18, 18, 32 и 18 элементов.

В системе 32 группы аналогов (вертикальное направление). Каждая группа состоит из элементов, атомы которых имеют подобное строение электронных оболочек. Электронные аналоги являются химическими аналогами. Группы аналогов обозначены римскими цифрами и буквами А и В. Буквой А обозначены группы тех элементов, в атомах которых заполняются электронами s- и p-подуровни внешнего энергетического уровня. Такие элементы называются **s- и p-элементами**.

Номер А группы совпадает с числом внешних электронов в атомах. Исключение составляют водород и гелий, имеющие на внешнем энергетическом уровне соответственно один и два s-электрона; хотя водород и гелий являются s-элементами, но по совокупности свойств они помещены в группах VIIA и VIIIA. Номер группы также совпадает с валентностью элементов в возбуждённом состоянии (кроме фтора и кислорода).

Группы d-элементов обозначены римскими цифрами с буквой В: IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, IIB, кроме групп кобальта и никеля. В группах В также номер совпадает с числом валентных электронов в возбуждённом состоянии. Исключение составляют элементы группы IB, для которых номер указывает число внешних электронов (максимальная валентность их равна 3). Только у элементов IIB (Zn, Cd, Hg) валентность осуществляется за счёт двух s-электронов внешнего энергетического уровня. У элементов всех остальных групп валентность осуществляется не только внешними s-электронами, но и электронами внутреннего d-подуровня. Например, максимальная валентность марганца, равная 7, осуществляется за счёт двух внешних s и пяти d-электронов внутреннего подуровня ($3d^5 4s^2$).

Особое положение в системе занимают f-элементы, представленные двумя семействами: семейством 4f-элементов, названных **лантаноидами**, и семейством 5f-элементов, названных **актиноидами**. Расположенные в одних и тех же вертикальных колонках, они по отношению друг к другу являются **аналогами**.

Элементы, стоящие в одном вертикальном столбце, проявляют сходство в строении атомов и составляют группу. Каждая группа периодической системы делится на главную и побочную. Это деление основано на различии в заполнении электронами энергетических уровней. У всех элементов главных подгрупп заполняются или внешне s-подуровни, или внешне p-подуровни.

У элементов побочных подгрупп заполняется внутренний d-подуровень, это *d*-или *B*-элементы.

Особо выделены два семейства, лантаноиды и актиноиды, включающие по 14 элементов, в атомах которых происходит заполнение f-подуровня – соответственно 4f и 5f. Эти элементы называют *f*-элементами.

Таким образом, периодическое изменение свойств элементов и их соединений обусловлено периодически повторяющимся строением электронных энергетических уровней их атомов.

Вопросы для самоконтроля

1. Дать современную формулировку периодического закона химических элементов Д.И. Менделеева.
2. Дайте характеристику элемента ${}_{17}\text{Cl}$, исходя из положения в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева. Укажите число электронов на внешнем энергетическом подуровне атома хлора.
3. Какие химические элементы Д.И. Менделеев назвал типическими?
4. Что называется s-, p-, d-, f- элементами? Приведите примеры.
5. Что такое энергия ионизации? Как она меняется в группе?
6. Какой элемент VIB-подгруппы – хром или селен – проявляет более выраженные металлические свойства?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Коровин, Н.В. Общая химия /Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 557 с.
2. Балецкая, Л.Г. Неорганическая химия /Л.Г. Балецкая. – М.: Изд-во «Феникс», 2010. – 320 с.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 743 с.

Дополнительная

1. Лидин, Р.А. Химия /Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС ШКОЛА, 2007. – 512 с.
2. Врублевский, В.А. Задачи по химии с примерами решений /В.А. Врублевский. - М.: Юнипресс, 2005. – 400 с.
3. Грандберг, И.И. Неорганическая химия /И.И. Грандберг. – СПб: Лань, 2009. – 607 с.
4. Вольхин, В.В. Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.

Лекция 5

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

5.1. Понятие химической связи и её характеристики

Учение о химической связи – центральный вопрос современной химии. Без него нельзя понять причин многообразия химических соединений, механизма их образования, строения, реакционной способности. Учение о строении атома объясняет механизм образования молекул, а также природу химической связи.

Химическую связь можно определить как **взаимодействие двух или нескольких атомов, в результате которого образуется химически устойчивая многоатомная микросистема (молекула, кристалл, комплекс).**

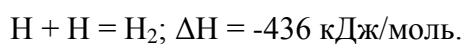
Химическая связь образуется за счёт валентных электронов, но осуществляется она по-разному. Различают три основных типа химических связей: ковалентную, ионную и металлическую.

5.2. Ковалентная связь. Полярные и неполярные молекулы

В 1916 г. Г.Н.Льюис (США) высказал мысль о том, что *химическая связь возникает в результате образования общих электронных пар между взаимодействующими атомами.* Эта идея легла в основу теории ковалентной связи.

Ковалентная связь - связь между атомами, при которой образуются одна или несколько общих электронных пар.

Механизм возникновения ковалентной химической связи рассмотрим на примере образования молекулы водорода:

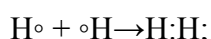


Ядро свободного атома водорода окружено сферически симметричным электронным облаком, образованным 1s-электроном. При сближении атомов до определённого расстояния происходит частичное перекрывание их электронных облаков (орбиталей). В результате между центрами обоих ядер возникает молекулярное двухэлектронное облако, обладающее максимальной электронной плотностью в пространстве между ядрами; увеличение же плотности отрицательного заряда благоприятствует сильному возрастанию сил притяжения между ядрами и молекулярным облаком.

Итак, ковалентная связь образуется в результате перекрывания электронных облаков атомов, сопровождающегося выделением энергии. Химическая связь тем прочнее, чем больше перекрывание электронных орбиталей. В результате возникновения химической связи между двумя атомами водорода каждый из них достигает электронной конфигурации атома благородного газа.

Изображать химические связи принято по-разному:

- с помощью электронов в виде точек, поставленных у химического знака элемента. Тогда образование молекулы водорода можно показать схемой:



- с помощью квантовых ячеек (орбиталей):

акцепторным. Однако это не особый вид связи, а лишь иной механизм (способ) образования ковалентной связи.

Молекулы, содержащие неполярную ковалентную связь, называются **неполярными.** У таких молекул связующее электронное облако распределяется симметрично между ядрами обоих атомов и ядра в равной мере действуют на него.

Вопросы для самоконтроля

1. Что понимают под химической связью?
2. Какая связь называется ковалентной?
3. Какие два типа ковалентной связи существуют?
4. Какой способ образования ковалентной связи называется донорно-акцепторным?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Коровин, Н.В.* Общая химия /Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 557 с.
2. *Балецкая, Л.Г.* Неорганическая химия /Л.Г. Балецкая. – М.: Изд-во «Феникс», 2010. – 320 с.
3. *Ахметов, Н.С.* Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 743 с.

Дополнительная

1. *Лидин, Р.А.* Химия /Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС ШКОЛА, 2007. – 512 с.
2. *Врублевский, В.А.* Задачи по химии с примерами решений /В.А. Врублевский. - М.: Юнипресс, 2005. – 400 с.
3. *Лидин, Р.А.* Химия в реакциях. Справочник /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. - М.: Дрофа, 2007. – 640 с.
4. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с.

Лекция 6

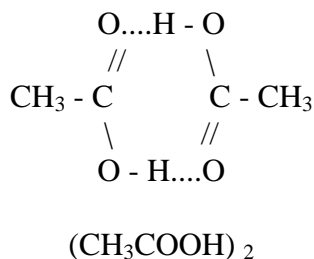
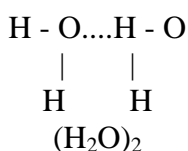
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

6.1. Водородная связь

Водородная связь – это своеобразная химическая связь. Она образуется за счёт сил электростатического притяжения водородсодержащих полярных молекул, содержащих атомы наиболее электроотрицательных элементов - F, O, N. Например, водородные связи имеются в HF, H₂O, NH₃, но их нет в HCl, H₂S, PH₃. Водородные связи малоустойчивы и разрушаются довольно легко. Водородная связь может быть межмолекулярной и внутримолекулярной.

Межмолекулярная связь возникает между молекулами, в состав которых входят водород и сильно электроотрицательный элемент – фтор, кислород, азот, реже хлор, сера. Поскольку в такой молекуле общая электронная пара сильно смещена от водорода к атому электроотрицательного элемента, а положительный заряд водорода сконцентрирован в малом объёме, то протон взаимодействует с неподелённой электронной парой другого атома или иона, обобществляя её. В результате образуется вторая, более слабая связь, получившая название водородной.

Обычно водородную связь обозначают точками и этим указывают, что она намного слабее ковалентной связи (примерно в 15-20 раз). Тем не менее, она ответственна за ассоциацию молекул. Например, образование димеров (в жидком состоянии они наиболее устойчивы) воды и уксусной кислоты можно представить схемами:



Как видно из этих примеров, посредством водородной связи объединены две молекулы воды, а в случае уксусной кислоты - две молекулы кислоты с образованием циклической структуры.

Водородная связь возникает и внутри одной молекулы между двумя функциональными группами. Такой вид водородной связи возникает в молекулах, имеющих в своем составе группы с донорной и акцепторной способностью. Наиболее ярко внутримолекулярная водородная связь проявляется в образовании пептидных цепей.

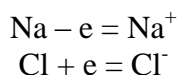
6.2. Ионная связь

Теорию ионной связи предложил в **1916 году Коссель**. Эта теория объясняет образование связи между атомами типичных металлов и атомами типичных неметаллов: NaCl, KCl, CsF. **Согласно этой теории**, при образовании ионной связи атомы типичных металлов отдают электроны, а атомы типичных неметаллов принимают электроны. В результате этих процессов **атомы металлов превращаются в положительно заряженные частицы**, которые

называются **катионами**; а атомы неметаллов превращаются в отрицательные ионы – **анионы**.

Возникновение ионной связи рассмотрим на примере хлорида натрия NaCl.

Атомы натрия и хлора, из которых образовалось это соединение, резко отличаются по электроотрицательности: для атома натрия она равна 1,01, а для атома хлора 2,83. Как видно из электронных формул: ${}_{11}\text{Na } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; ${}_{17}\text{Cl } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, это атомы с незавершёнными внешними электронными уровнями. Для завершения внешнего уровня атому натрия легче отдать один электрон, чем присоединить 7, а атому хлора легче присоединить один электрон, чем отдать семь. При химических реакциях атом натрия отдаёт один электрон, а атом хлора принимает его. Схематически это можно записать:



Т.е. электронная оболочка атома натрия превратилась в устойчивую оболочку атома благородного газа Ne – $1s^2 2s^2 2p^6$ (это натрий – ион Na^+), а оболочка атома хлора – в оболочку атома благородного газа Ar ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) (это хлорид – ион Cl^-). Между ионами натрия и хлора возникают силы электростатического притяжения, в результате чего образуется соединение NaCl.

Химическая связь между ионами, осуществляемая электростатическим притяжением, называется ионной связью. Соединения, которые образовались путём притяжения ионов, называются гетерополярными или ионными.

Ионная связь, в отличие от ковалентной связи, характеризуется ненаправленностью и ненасыщаемостью. Но резкой границы между этими связями нет.

6.3. Металлическая связь

Металлы объединяют свойства, имеющие общий характер, и отличающиеся от свойств других веществ. Такими свойствами являются сравнительно высокие температуры плавления, способность к отражению света, высокая тепло- и электропроводность. Эти особенности обязаны существованию в металлах особого вида связи – металлической связи.

Рассмотрим схему кристаллической решётки натрия.

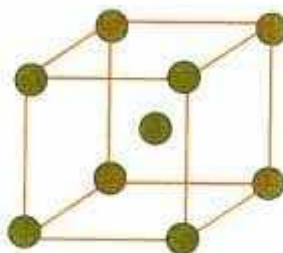


Рисунок 1. Схема кристаллической решётки натрия

Как видно, каждый атом натрия окружён восемью соседями. У атома натрия имеется избыток валентных орбиталей и недостаток электронов. Так, валентный электрон ($3s^1$) может занимать одну из 9 свободных орбиталей – 3s (одна), 3p (три) и 3d (пять). При сближении атомов в результате образования кристаллической решётки валентные орбитали соседних атомов перекрываются, благодаря чему электроны свободно перемещаются из одной орбитали в другую, осуществляя связь между всеми атомами кристалла металла. Такой тип химической связи называется **металлической связью**.

Металлическая связь характерна для металлов в твёрдом и жидком состоянии. Однако в парообразном состоянии атомы металлов, как и всех веществ, связаны между собой ковалентной связью. Металлическая связь имеет некоторое сходство с ковалентной, поскольку и в её основе лежит обобщение валентных электронов.

Вопросы для самоконтроля

- 1.Какая связь называется ионной?
- 2.Для каких соединений характерен ионный тип связи?
- 3.Какая связь называется металлической?
- 4.Что представляет собой водородная связь? Какие виды водородной связи существуют?
- 5.В чём заключается основное различие между ионной и ковалентной связью?
- 6.Могут ли атомы металлов принимать участие в образовании ковалентной связи?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

- 1.Коровин, Н.В. Общая химия /Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 557 с.
- 2.Балецкая, Л.Г. Неорганическая химия /Л.Г. Балецкая. – М.: Изд-во «Феникс», 2010. – 320 с.
- 3.Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 743 с.

Дополнительная

- 1.Лидин, Р.А. Химия /Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС ШКОЛА, 2007. – 512 с.
- 2.Врублевский, В.А. Задачи по химии с примерами решений /В.А. Врублевский. - М.: Юнипресс, 2005. – 400 с.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

7.1. Типы окислительно-восстановительных реакций

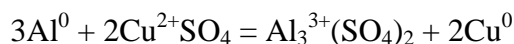
Окислительно-восстановительные процессы принадлежат к числу наиболее распространённых химических реакций и имеют огромное значение в теории и практике. Окисление-восстановление – один из важнейших процессов природы.

Дыхание, усвоение углекислого газа растениями с выделением кислорода, обмен веществ и ряд других химических процессов в основе своей являются окислительно-восстановительными реакциями. Получение элементарных веществ (железа, хрома, марганца) и ценных химических продуктов (аммиака, щелочей) основано на окислительно-восстановительных реакциях.

Обычно различают три типа окислительно-восстановительных реакций: межмолекулярные, внутримолекулярные и реакции диспропорционирования.

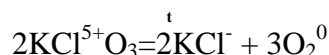
К межмолекулярным реакциям относятся окислительно-восстановительные реакции, в результате которых изменяется степень окисления атомов в разных веществах. Такие реакции встречаются чаще всего.

Пример:



К внутримолекулярным относятся такие окислительно-восстановительные реакции, в результате которых меняется степень окисления разных атомов в одном и том же веществе.

Пример:



Таковыми реакциями являются реакции термического разложения.

Протекание реакций диспропорционирования сопровождается одновременным увеличением и уменьшением степени окисления атомов одного и того же элемента. При этом исходное вещество образует соединения, одно из которых содержит атомы с более высокой, а другое - с более низкой степенями окисления.

Пример:

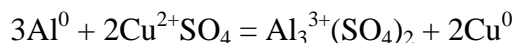


Реакции диспропорционирования возможны, когда в исходном веществе элемент имеет промежуточную степень окисления.

Химические реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов в молекулах реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.

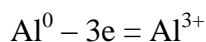
Изменение степени окисления связано с оттягиванием или перемещением электронов.

Пример:



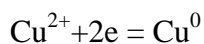
В данном случае степень окисления алюминия повышается от 0 до +3, степень окисления меди понижается от +2 до 0.

Процесс отдачи электронов называется окислением.



При окислении степень окисления элемента повышается.

Процесс присоединения электронов называется восстановлением.



При восстановлении степень окисления элемента понижается. Окисление всегда сопровождается восстановлением, а восстановление – окислением.

Уравнения, которые выражают процессы окисления и восстановления, называются электронными уравнениями.

Восстановителями называются атомы, молекулы или ионы, которые отдают электроны в процессе окисления.

Атомы алюминия в данной реакции являются восстановителями. Восстановители в процессе реакции окисляются.

Окислителями называются атомы, молекулы или ионы, которые присоединяют электроны в процессе восстановления.

В данной реакции ионы меди являются окислителями. Окислители в процессе реакции восстанавливаются.

7.2. Степень окисления

Степень окисления атома (элемента) относится к основным понятиям химии. Оно введено для характеристики состояния атома в соединении.

Степень окисления – условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что оно состоит только из ионов.

Степень окисления может иметь отрицательное, положительное и нулевое значение, которое обычно выражают арабскими цифрами со знаком «+» или «-» и ставят над символом элемента. Пример: Cl_2^0

Отрицательное значение степени окисления имеют атомы, которые приняли электроны от других атомов, т.е. в их сторону смещено связующее электронное облако. Отрицательную степень окисления (-1) имеет атом фтора во всех его соединениях.

Положительное значение степени окисления имеют атомы, отдающие свои электроны другим атомам, т.е. связующее электронное облако оттянуто от них. К таковым относятся металлы в соединениях. Степень окисления щелочных металлов равна +1, а щелочноземельных металлов +2.

Нулевое значение степени окисления имеют атомы в молекулах простых веществ, например, водорода, хлора, азота, так как в этом случае электронное облако в равной мере принадлежит обоим атомам. Если вещество находится в атомном состоянии, то степень окисления его атомов также равна нулю. Степень окисления может представлять собой и дробное число.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными, и чем они отличаются от других химических реакций?

2. Что называется степенью окисления; процессами окисления и восстановления; окислителем и восстановителем?

3. Определите степень окисления серы и марганца в следующих соединениях: MnO_2 , K_2MnO_4 , Mn(OH)_3 , MnO , KMnO_4 , K_2S , S , H_2SO_4 , SO_2 , H_2SO_3 .

4. Какую низшую степень окисления проявляют хлор, сера, азот и углерод? Составьте формулы соединений алюминия с данными неметаллами в этой их степени окисления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Коровин, Н.В. Общая химия /Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 557 с.

2. Балецкая, Л.Г. Неорганическая химия /Л.Г. Балецкая. – М.: Изд-во «Феникс», 2010. – 320 с.

3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 743 с.

Дополнительная

1. *Лидин, Р.А.* Химия /Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС ШКОЛА, 2007. – 512 с.
2. *Врублевский, В.А.* Задачи по химии с примерами решений /В.А. Врублевский. - М.: Юнипресс, 2005. – 400 с.
3. *Лидин, Р.А.* Неорганическая химия в реакциях. Справочник /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. - М.: Дрофа, 2007. – 640 с.
4. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с.
5. *Хомченко, Г.П.* Пособие по химии для поступающих в ВУЗы /Г.П. Хомченко. – М.: Новая волна, 2009. – 480 с.

Лекция 8

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

8.1. Важнейшие окислители и восстановители

По окислительно-восстановительным свойствам все вещества можно разделить на 3 группы:

1. **Вещества**, которые могут быть *только окислителями*. В молекулах таких веществ элементы, изменяющие степень окисления, находятся в высшей степени окисления (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, F_2). Атомы с высшей степенью окисления не могут отдавать электроны, а могут только присоединять их.

2. **Вещества**, которые могут быть *только восстановителями*. В молекулах таких веществ элементы, изменяющие степень окисления, находятся в низшей степени окисления (NH_3 , H_2S , HCl , все металлы). Атомы с низшими степенями окисления не могут присоединять электроны, а могут только отдавать их.

3. **Вещества**, которые могут быть *и окислителями, и восстановителями*. Молекулы таких веществ находятся в промежуточных степенях окисления (SO_2 , H_2SO_3). Атомы с промежуточной степенью окисления могут и отдавать, и присоединять электроны. Все простые вещества – неметаллы (кроме фтора), могут быть и окислителями, и восстановителями. Все простые вещества – металлы могут быть только восстановителями.

8.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций даёт возможность определить количественные соотношения реагирующих веществ, а в ряде случаев указывает и условия проведения реакции.

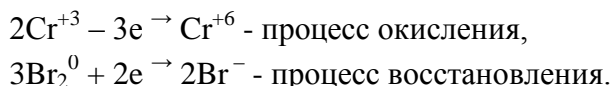
При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, помимо общего положения равенства атомов, вступивших в реакцию и получившихся в продуктах, необходимо учитывать и то, что число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, принимаемых окислителем. При написании уравнений окислительно-восстановительных реакций применяют метод электронного баланса.

Записывают схему реакции:



1. Определяют атомы элементов, которые изменяют свою степень окисления (в данной реакции это $\text{Cr}^{+3} \rightarrow \text{Cr}^{+6}$ и $\text{Br}^0 \rightarrow 2\text{Br}^-$) и устанавливают окислитель и восстановитель.

2. Записывают отдельно в две строчки процессы окисления и восстановления, при этом число атомов каждого элемента слева и справа от знака равенства должно быть одинаковым. Определяют число присоединенных окислителем и отданных восстановителем электронов и записывают в виде уравнения электронного баланса:



3. Определяют коэффициенты перед окислителем и восстановителем, исходя из того, что число присоединенных электронов окислителем равно числу отданных электронов восстановителем. В нашем примере это коэффициент 2 для процесса окисления и 3 для процесса восстановления.

4. Коэффициенты перед другими молекулами уравнения определяют обычным способом: сначала уравнивают металлы, затем кислотные остатки, потом уравнивают число атомов водорода и, наконец, подсчитывают число атомов кислорода слева и справа от знака равенства.

Если правильно составлено уравнение и коэффициенты подобраны верно, то число атомов кислорода слева и справа от знака равенства одинаково (16): $\text{CrCl}_3 + 3\text{Br}_2 + 16\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 6\text{KBr} + 6\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$.

5.

Вопросы для самоконтроля

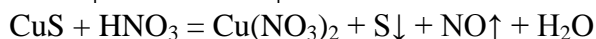
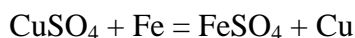
1. Укажите, какие из ионов и атомов могут являться только восстановителями, только окислителями и какие обладают окислительно-восстановительной двойственностью: S^{2-} , S^{4+} , C^{2+} , Zn^{2+} , F_2^0 , N^{3+} , Mn^{7+} , Cl^- , Sb^{3+} ?

2. Какое из соединений йода: KIO_3 , I_2 , KIO , KI является только восстановителем?

3. Сколько литров хлора при н.у. получится при взаимодействии соляной кислоты со 100 г перманганата калия (KMnO_4 переходит при этом в MnCl_2)?

4. Почему азотистая кислота может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства? На основании электронных уравнений составить уравнения реакций взаимодействия HNO_2 с бромной водой и йодоводородом.

5. Какие из предложенных реакций являются окислительно-восстановительными? Почему? Укажите окислитель и восстановитель, определите тип реакции:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Коровин, Н.В. Общая химия /Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 557 с.

2. Балецкая, Л.Г. Неорганическая химия /Л.Г. Балецкая. – М.: Изд-во «Феникс», 2010. – 320 с.

3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 743 с.

Дополнительная

1. Лидин, Р.А. Химия /Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС ШКОЛА, 2007. – 512 с.

2. Врублевский, В.А. Задачи по химии с примерами решений /В.А. Врублевский. - М.: Юнипресс, 2005. – 400 с.

3. Лидин, Р.А. Неорганическая химия в реакциях. Справочник /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. - М.: Дрофа, 2007. – 640 с.

4. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с.

5. Хомченко, Г.П. Пособие по химии для поступающих в ВУЗы /Г.П. Хомченко. – М.: Новая волна, 2009. – 480 с.

Лекция 9

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

9.1. Понятие химической термодинамики

Термодинамика является одним из разделов физической химии. Эта наука изучает законы обмена энергией между системой и окружающей средой. Изучением термодинамических свойств химических объектов занимается химическая термодинамика – наука о превращениях энергии в химических процессах, о взаимосвязи термодинамических свойств веществ и их состава, состояния и внешних условий. *Законы термодинамики позволяют определить* возможность протекания химического процесса, его направление, состояния равновесия системы, энергетические параметры реакции.

Основой химической термодинамики являются три закона – так называемые начала термодинамики.

Термодинамическая система – любой макроскопический объект, отделённый от внешней среды реальными или воображаемыми границами и являющийся предметом термодинамического рассмотрения. Различают термодинамические системы трёх типов. **Изолированной** называется **система**, в которой исключён обмен с окружающей средой веществом и энергией. **Закрытая система** может обмениваться с окружающей средой энергией, в то время как обмен веществом запрещён. В **открытой системе** возможен обмен со средой как веществом, так и энергией.

Любая термодинамическая система описывается с помощью набора некоторых независимых физических величин, называемых **параметрами состояния системы**. К параметрам состояния относятся:

- температура T , единица измерения – Кельвин, соотношение со шкалой Цельсия $T(K) = t(C^{\circ}) + 273,15$;
- давление p , характеризующее силу, приложенную к единице площади, единица измерения – Паскаль (Па);
- объём V , единица измерения m^3 ;
- концентрация компонентов, измеряемая, в частности, в мольных долях n или x .

Совокупность параметров определяет состояние системы. Если имеется некоторое математическое уравнение, связывающее между собой параметры состояния, оно носит название **уравнение состояния системы**.

Одной из важнейших характеристик любой термодинамической системы является её **внутренняя энергия U** . Это есть полная совокупность всех видов кинетической и потенциальной энергии частиц, составляющих систему. Единицей измерения внутренней энергии является Джоуль (Дж).

Значение U зависит только от набора параметров состояния и не зависит от пути перехода из первого состояния во второе: $\Delta U = U_2 - U_1$. Подобные функции называются **функциями состояния**.

За счёт уменьшения внутренней энергии термодинамическая система может совершать **работу A** , например работу по изменению объёма, перемещению электрического заряда. Если система совершает работу против внешних сил, она считается положительной ($A > 0$). Если работа совершается над системой, внутренняя энергия её увеличивается, работа отрицательная ($A < 0$).

Помимо работы, обмен энергией между системой и окружающей средой может происходить в форме передачи **теплоты Q** . Если теплота поглощается системой, она положительна ($Q > 0$), если система выделяет теплоту, то она отрицательна ($Q < 0$).

Теплота и работа функциями состояния не являются, поскольку их изменение зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое. И теплота, и работа имеют размерность

внутренней энергии Джоуль (Дж) и являются формами передачи внутренней энергии системы при переходе из одного состояния в другое.

9.2. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики было открыто в *1842-1843 г.г.* независимо *Р. Майером и Дж. Джоулем* путём проведения множества экспериментов, устанавливающих эквивалентность перехода одного вида энергии в другой. По своей физической сущности первое начало термодинамики является законом сохранения энергии и имеет ряд формулировок:

- Энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего. Различные виды энергии переходят друг в друга в эквивалентных количествах (*Р. Майер, К. Клаузиус, 1842 год*);

- В изолированной системе сумма всех видов энергии постоянна (*Дж. Джоуль, 1847 год*);

- Вечный двигатель первого рода невозможен (*У. Томсон, 1864 год*).

Математически первое начало термодинамики выглядит следующим образом:

$$\Delta U = A + Q \text{ или } dU = \delta A + \delta Q.$$

Изменение внутренней энергии системы при переходе из одного состояния в другое является алгебраической суммой теплоты и работы, которыми система обменивается с окружающей средой.

В процессах различных типов изменение внутренней энергии рассчитывается по-разному:

- для изотермических процессов ($T = \text{const.}$) и в изолированных системах $dU = 0$.

- для изохорических процессов ($V = \text{const.}$) работа по изменению объёма равна нулю, так как изменения объёма не происходит. Следовательно, изменение внутренней энергии совпадает с количеством выделенной или поглощённой теплоты ($\Delta U = Q$).

- для изобарических процессов ($p = \text{const.}$): $\Delta U = A + Q$; $U_2 - U_1 = -p(V_2 - V_1) + Q$

$Q = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1$; $Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$.

Функцию $U + pV$ называют энтальпией системы и обозначают символом H . Поскольку функции U и pV являются функциями состояния, то и энтальпия также является функцией состояния.

Изменение внутренней энергии или энтальпии принято относить к тому случаю, когда все исходные вещества и все продукты реакции находятся в стандартных состояниях. Стандартным состоянием вещества при данной температуре называется его состояние в виде чистого вещества при давлении (в случае газов – при парциальном давлении данного газа), равном нормальному атмосферному давлению (101,325 кПа, или 760 мм рт. ст.). Условия, при которых все участвующие в реакции вещества находятся в стандартных состояниях, называются стандартными условиями протекания реакции. Отнесённые к стандартным условиям изменения соответствующих величин называются стандартными изменениями и их обозначения снабжаются верхним индексом $^{\circ}$: ΔU° – стандартное изменение внутренней энергии при химической реакции; ΔH° – стандартное изменение энтальпии при химической реакции.

Стандартная энтальпия реакции образования 1 моля данного вещества из простых веществ называется стандартной энтальпией образования этого вещества.

Эту величину обычно выражают в килоджоулях на моль (кДж/моль).

Энтальпия и внутренняя энергия образования простых веществ равны нулю. Если элемент образует несколько простых веществ (графит и алмаз, белый и красный фосфор), то стандартным считается состояние элемента в виде наиболее устойчивой при данных условиях модификации. Энтальпия и внутренняя энергия образования этой, наиболее устойчивой модификации, принимается равной нулю.

Вопросы для самоконтроля

1. Вычислите, сколько выделится теплоты при сгорании серы массой 12 г, если известно, что энтальпия образования оксида серы (IV) из кислорода и серы равна $-269,9$ кДж/моль?

2. При сжигании 30,4 г магния выделилось $7,65 \cdot 10^2$ кДж теплоты. Вычислите энтальпию образования оксида магния.

3. Сколько теплоты выделится при сжигании 100 л водорода при н.у., если энтальпия образования воды равна $-285,84$ кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Коровин, Н.В. Общая химия /Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 557 с.

2. Балецкая, Л.Г. Неорганическая химия /Л.Г. Балецкая. – М.: Изд-во «Феникс», 2010. – 320 с.

3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 743 с.

Дополнительная

1. Лидин, Р.А. Химия /Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС ШКОЛА, 2007. – 512 с.

2. Врублевский, В.А. Задачи по химии с примерами решений /В.А. Врублевский. - М.: Юнипресс, 2005. – 400 с.

3. Лидин, Р.А. Неорганическая химия в реакциях. Справочник /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. - М.: Дрофа, 2007. – 640 с.

4. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с.

5. Хомченко, Г.П. Пособие по химии для поступающих в ВУЗы /Г.П. Хомченко. – М.: Новая волна, 2009. – 480 с.

6. Остроумов, И.Г. Методическое пособие по физической химии /И.Г. Остроумов, Н.Н. Иванова, Н.Н. Сорокин. – Саратов: Изд-во Саратовской госуд. акад. ветеринарной мед. и биотехнологии, 1997. – 25 с.

Лекция 10

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

10.1. Термохимия. Закон Гесса.

Раздел химической термодинамики, посвящённый изучению тепловых эффектов химических реакций и физико-химических процессов (фазовых переходов, растворения, диссоциации), называется термохимией.

Тепловым эффектом химического процесса называется теплота, выделяемая или поглощаемая системой при протекании полностью необратимого изохорического или изобарического процесса, причём начальные и конечные вещества имеют одинаковую температуру.

В основе изучения термохимических процессов лежит первое начало термодинамики. Именно на нём основан основной закон термохимии – закон Гесса: если из одних и тех же исходных веществ можно получить одни и те же продукты реакции различными путями, то суммарный тепловой эффект по одному пути перехода равен суммарному тепловому эффекту по любому другому пути перехода при постоянном давлении или объёме.

Для проведения термохимических расчётов используют термохимические уравнения химической реакции. Химические уравнения, в которых указаны изменения энтальпии (тепловые эффекты реакций), называются термохимическими уравнениями.

Например, уравнение $\text{PbO(к)} + \text{CO(г)} = \text{Pb(к)} + \text{CO}_2(\text{г})$, $\Delta H^\circ = -64$ кДж означает, что при восстановлении 1 моля PbO оксидом углерода (II) выделяется количество теплоты, равное 64 кДж. Сокращения «к», «г», «ж» указывают соответственно на кристаллическое, газообразное и жидкое состояние вещества.

Вопросы для самоконтроля

1. При соединении 2 л хлора с водородом при н.у., выделяется 16,4 кДж теплоты. Рассчитайте энтальпию образования хлороводорода.

2. При соединении 2,1 г железа с серой выделилось 3,77 кДж энергии. Вычислите энтальпию образования сульфида железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Коровин, Н.В. Общая химия /Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 557 с.
2. Балецкая, Л.Г. Неорганическая химия /Л.Г. Балецкая. – М.: Изд-во «Феникс», 2010. – 320 с.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 743 с.

Дополнительная

1. Лидин, Р.А. Химия /Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС ШКОЛА, 2007. – 512 с.
2. Врублевский, В.А. Задачи по химии с примерами решений /В.А. Врублевский. - М.: Юнипресс, 2005. – 400 с.
3. Лидин, Р.А. Неорганическая химия в реакциях. Справочник /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. - М.: Дрофа, 2007. – 640 с.
4. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с.
5. Хомченко, Г.П. Пособие по химии для поступающих в ВУЗы /Г.П. Хомченко. – М.: Новая волна, 2009. – 480 с.
6. Остроумов, И.Г. Методическое пособие по физической химии /И.Г. Остроумов, Н.Н. Иванова, Н.Н. Сорокин. – Саратов: Изд-во Саратовской госуд. акад. ветеринарной мед. и биотехнологии, 1997. – 25 с.

Лекция 11

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

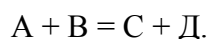
11.1. Скорость химической реакции

Для полного описания химической реакции и управления процессом необходимо знать закономерности её протекания во времени, т.е. её скорость. **Скорость и механизм превращений изучает раздел химии – химическая кинетика.**

Скорость химической реакции - изменение концентрации реагирующих веществ (или продуктов реакции) в единицу времени в единице объёма для гомогенных реакций или на единицу поверхности раздела фаз для гетерогенных реакций.

Скорость реакции характеризуется временем. Некоторые реакции заканчиваются за малые доли секунды, другие осуществляются за минуты, часы, дни. Известны реакции, требующие для своего протекания несколько десятилетий.

Рассмотрим скорость реакции, протекающей по уравнению:



По мере расходования вещества А скорость реакции уменьшается. Так как концентрация вещества А в момент времени t_1 измеряется величиной C_1 , а в момент t_2 - величиной C_2 , то в промежуток времени $\Delta t = t_2 - t_1$ изменение концентрации вещества составит $\Delta C = C_2 - C_1$, откуда определится средняя скорость реакции:

$$V_{cp} = C_2 - C_1 / t_2 - t_1,$$

где V_{cp} – средняя скорость реакции, моль/л·с; ΔC – изменение концентрации веществ, моль/л; Δt – промежуток времени, с. Знак минус ставится потому, что несмотря на убывание концентрации вещества А и, следовательно, на отрицательное значение разности $C_2 - C_1$, скорость реакции может быть только положительной величиной.

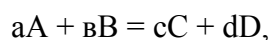
11.2. Зависимость скорости реакции от различных факторов

11.2.1. Влияние концентрации реагирующих веществ

Скорость химической реакции зависит от природы и состояния реагирующих веществ, концентрации, температуры реакции, поверхности соприкосновения для гетерогенных систем, катализатора.

Чтобы осуществить химическое взаимодействие веществ А и В, их молекулы (частицы) должны столкнуться. Чем больше столкновений, тем быстрее протекает реакция. Число же столкновений тем больше, чем выше концентрация реагирующих веществ. Отсюда на основе обширного экспериментального материала сформулирован **основной закон химической кинетики**, устанавливающий зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ (**закон действующих масс**): **при постоянной температуре скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ с учётом их стехиометрических коэффициентов.** Открыт *К. Гульдбергом и П. Вааге в 1867 г.*

Математическая запись закона для реакции в общем виде следующая:



$v = k[A]^a[B]^b$ – скорость прямой реакции; $v = k[C]^c[D]^d$ – скорость обратной реакции, где [А], [В], [С], [D] - концентрации веществ; a, b, c, d - стехиометрические коэффициенты уравнения реакции; *k* - **коэффициент пропорциональности**, называемый **константой скорости реакции**.

Физический смысл константы скорости реакции: константы численно равны скорости реакции, когда концентрации каждого из реагирующих веществ или продуктов реакции составляют 1 моль/л или когда их произведение равно единице. Они зависят от природы реагирующих веществ и от температуры, но не зависят от концентраций.

Химические реакции могут быть гомогенными и гетерогенными. **В гомогенной реакции** все вещества (компоненты) находятся в одной фазе, и между ними нет поверхности раздела, например, смесь этилового спирта с водой. **В гетерогенной реакции** вещества находятся в разных фазах, и между ними имеется поверхность раздела, например, раствор соли с осадком.

Закон действующих масс строго соблюдается только для гомогенных реакций. В случае гетерогенных реакций в уравнение скорости не включается концентрация веществ, находящихся в твёрдом состоянии, т.к. их концентрации постоянны и они реагируют лишь на поверхности.

11.2.2. Влияние температуры на скорость реакции

Закон действующих масс остаётся справедливым при любой температуре. Зависимость скорости реакции от температуры определяется **правилом Вант-Гоффа**: при повышении температуры на каждые 10°C скорость большинства реакций увеличивается в 2-4 раза. Математически эта зависимость выражается соотношением $v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{(t_2 - t_1)/10}$, где t_2 , v_{t_1} и v_{t_2} - скорость реакции соответственно при начальной (t_1) и конечной (t_2) температурах, а γ - температурный коэффициент скорости реакции, принимающий значение от 2 до 4. Более точно зависимость скорости реакции от температуры выражается **уравнением Аррениуса**:

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

где k - константа скорости реакции, моль/л·с; A - константа, не зависящая от температуры; T - температура, К; E_a - энергия активации кДж/моль; R - универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль ·К.

При повышении температуры растёт число активных молекул в системе и, следовательно, число активных соударений, что приводит к повышению скорости реакции.

11.2.3. Влияние катализатора

Увеличить скорость реакции можно с помощью катализаторов. Применять катализаторы выгоднее, чем повышать температуру, тем более что её повышение далеко не всегда возможно.

Катализаторами называются вещества, изменяющие скорость химической реакции, но сохраняющие при этом свои свойства и состав.

Одни катализаторы ускоряют реакцию - **положительный катализ**, или просто **катализ**, другие, наоборот, замедляют - **отрицательный катализ**. Примером положительного катализа может служить получение серной кислоты.

Примером отрицательного катализа является замедление взаимодействия раствора сульфита натрия с кислородом воздуха в присутствии этилового спирта. Отрицательный катализ часто называют **ингибированием**, а отрицательные катализаторы, снижающие скорость реакции - **ингибиторами**.

Химические реакции, протекающие при участии катализаторов, называются каталитическими.

Различают два вида катализа - гомогенный (однородный) и гетерогенный (неоднородный) катализ.

При **гомогенном катализе** реагирующие вещества и катализатор образуют однофазную систему - газовую или жидкую, между катализатором и реагирующими веществами отсутствует

поверхность раздела. Например, каталитическое разложение пероксида водорода в присутствии раствора солей (жидкая фаза).

При **гетерогенном катализе** реагирующие вещества и катализатор образуют систему из разных фаз. В этом случае между катализатором и реагирующими веществами существует поверхность раздела. Обычно катализатор - твёрдое вещество, а реагирующие вещества - газы или жидкость. Примером может служить окисление аммиака (газообразная фаза) в присутствии платины (твёрдая фаза). Все реакции при гетерогенном катализе протекают на поверхности катализатора.

11.3. Энергия активации

Значительное изменение скорости реакции с изменением температуры объясняет теория активации. Согласно этой теории, в химическое взаимодействие вступают только активные молекулы (частицы), обладающие энергией, достаточной для осуществления данной реакции. Неактивные частицы можно сделать активными, если сообщить им необходимую дополнительную энергию. Этот процесс называется **активацией**. Один из способов активации – увеличение температуры: при повышении температуры число активных частиц сильно возрастает, благодаря чему резко увеличивается скорость реакции.

Энергия, которую надо сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, называется **энергией активации**. Ее определяют опытным путём, обозначают буквой E_a и обычно выражают в кДж/моль. Энергия активации E_a зависит от природы реагирующих веществ и служит характеристикой каждой реакции.

Вопросы для самоконтроля

1. Что изучает химическая кинетика?
2. Что называется скоростью химической реакции? Единицы измерения скорости химической реакции?
3. Сформулируйте закон действующих масс и дайте математическую запись закона для конкретных реакций: а) реакции синтеза аммиака; б) реакции окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI).
4. Что такое катализатор? В чём заключается суть его действия?
5. Что такое энергия активации?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Коровин, Н.В.* Общая химия /Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 557 с.
2. *Балецкая, Л.Г.* Неорганическая химия /Л.Г. Балецкая. – М.: Изд-во «Феникс», 2010. – 320 с.
3. *Ахметов, Н.С.* Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 743 с.

Дополнительная

1. *Лидин, Р.А.* Химия /Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС ШКОЛА, 2007. – 512 с.
2. *Врублевский, В.А.* Задачи по химии с примерами решений /В.А. Врублевский. - М.: Юнипресс, 2005. – 400 с.
3. *Лидин, Р.А.* Неорганическая химия в реакциях. Справочник /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. - М.: Дрофа, 2007. – 640 с.
4. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с.
5. *Хомченко, Г.П.* Пособие по химии для поступающих в ВУЗы /Г.П. Хомченко. – М.: Новая волна, 2009. – 480 с.

Лекция 12

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

12.1. Необратимые и обратимые реакции

Реакции, которые протекают только в одном направлении и завершаются полным превращением реагирующих веществ в конечные вещества, называются **необратимыми**. Необратимыми являются реакции, в результате которых образуется газ, осадок, слабый электролит (вода) или реакция идёт с большим выделением тепла.

Примером такой реакции может служить разложение хлората калия (бертолетовой соли) при нагревании:



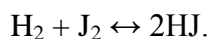
Обратимыми называются такие **реакции**, которые одновременно протекают в двух **взаимно противоположных направлениях**. Такие реакции протекают не до конца. В уравнениях обратимых реакций между левой и правой частями ставят две стрелки, направленные в противоположные стороны. Примером такой реакции может служить синтез аммиака:



В технике обратимые реакции, как правило, невыгодны. Поэтому различными методами (изменение температуры, давления и др.) их делают практически необратимыми.

12.2. Химическое равновесие

Обратимые реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением химического равновесия, например:



Под **химическим равновесием** понимается такое состояние обратимой реакции, когда скорости прямой и обратной реакции равны. В состоянии равновесия прямая и обратная реакция не прекращается. Поэтому такое равновесие называется **подвижным**, или **динамическим**.

Используя закон действующих масс, напишем выражение для скоростей прямой и обратной реакций: $v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}}[\text{H}_2][\text{I}_2]$; $v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}}[\text{HI}]^2$, если скорость прямой реакции и скорость обратной реакции равны между собой, т.е. $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$, то $k_{\text{пр}}/k_{\text{обр}} = [\text{HI}]^2/[\text{H}_2][\text{I}_2]$.

$$K_p = [\text{HI}]^2/[\text{H}_2][\text{I}_2].$$

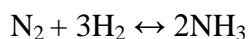
Отношение $k_{\text{пр}}/k_{\text{обр}}$ называется **константой химического равновесия**. Эта величина показывает, во сколько раз константа скорости прямой реакции больше константы скорости обратной реакции. В этом состоит её **физический смысл**. Она обозначается K_p , постоянна при данной температуре, зависит от температуры и природы реагирующих веществ и не зависит от концентрации.

Химическое равновесие выполняется при постоянстве внешних условий (давлении, концентрации, температуре). Изменение этих условий нарушает равновесие и вызывает увеличение скорости прямой или обратной реакции.

12.3. Принцип Ле-Шателье

Направление смещения химического равновесия при изменении концентрации реагирующих веществ, температуры и давления (в случаях газовых реакций) определяется общим положением, известным под названием **принципа подвижного равновесия**, или **принципа Ле Шателье**: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо внешнее воздействие (изменить концентрацию, температуру, давление), то равновесие сместится в том направлении, где оказанное воздействие уменьшится.

Для примера рассмотрим равновесную газовую систему:



Уменьшение концентрации азота или водорода в приведённой системе вызовет смещение равновесия в сторону диссоциации аммиака.

Если в процессе обратимой реакции общее число молекул не меняется, изменение давления не влияет на состояние химического равновесия газовой системы. Так, реакция, протекающая по уравнению $\text{H}_2 + \text{I}_2(\text{пар}) \leftrightarrow 2\text{HI}$, не сопровождается изменением общего числа молекул газа в системе.

12.4. Молекулярность и порядок реакции

Молекулярность реакции связана с её механизмом и определяется минимальным числом молекул, одновременным взаимодействием которых осуществляется элементарный акт химического превращения.

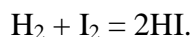
Примером мономолекулярных реакций может служить:



Мономолекулярная реакция в общем виде: $\text{A} = \text{B} + \text{C} \dots$

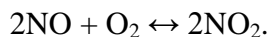
Кинетическое уравнение имеет вид: $v = k\text{c}$.

К **бимолекулярным реакциям** относят реакции, в элементарном акте которых принимают участие две молекулы – одинаковые или разные:



В общем виде: $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{AB}$. Кинетическое уравнение имеет вид: $v = k\text{c}_1\text{c}_2$.

В элементарном акте **трёхмолекулярных реакций** могут принимать участие три молекулы – одинаковые или разные:



В общем виде: $\text{A} + \text{B} + \text{C} = \text{D} + \text{E} + \text{F}$. Кинетическое уравнение имеет вид: $v = k\text{c}_1\text{c}_2\text{c}_3$.

Такой вид реакций редок, а реакции более высоких порядков неизвестны.

Порядок реакции равен сумме показателей степеней концентраций в кинетическом уравнении.

Например, в кинетическом уравнении $v = k\text{c}_\text{A}^m\text{c}_\text{B}^n$, где m , n - стехиометрические коэффициенты; порядок реакции равен $m + n$.

Исходя из этого, рассматривают реакции первого порядка, второго порядка и третьего порядка (встречаются редко). Порядок может быть также нулевым (скорость реакции постоянна и не зависит от концентрации) и дробным.

12.5. Цепные реакции

В 1925 году *Н.Н. Семёнов* и его школа развили общую теорию цепных процессов. На первое место выдвигались задачи обнаружения и установления природы и роли активных

промежуточных веществ (радикалов, атомов). Это позволило в 1939 году Н.Н. Семёнову назвать химическую кинетику промежуточных соединений.

Свободный радикал – атом, ион или группа атомов с не менее чем одной «ненасыщенной» свободной валентностью (нейтральный электрон). Образование свободных радикалов может происходить в процессе распада вещества при нагревании, освещении, под действием ядерных излучений.

Свободные радикалы – очень реакционноспособные частицы, поэтому энергия активации радикальных реакций очень мала. К свободным радикалам относятся и свободные атомы.

Радикальные реакции обычно протекают по цепному механизму.

Цепными реакциями называются реакции, в которых превращение исходных веществ в продукты реакции осуществляется путём регулярного чередования нескольких реакций с участием свободных радикалов.

Пример: реакция термического разложения этана.

Любая цепная реакция включает три основные стадии: зарождение, продолжение и обрыв цепи.

Во многих цепных процессах происходят реакции с увеличением числа атомов и свободных радикалов.

Вопросы для самоконтроля

1. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении температуры от 20°C до 80°C? Температурный коэффициент равен 2.

2. Как изменится скорость реакции образования аммиака $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$, если увеличить давление в три раза?

3. Сформулируйте принцип Ле-Шателье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Коровин, Н.В. Общая химия /Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 557 с.

2. Балецкая, Л.Г. Неорганическая химия /Л.Г. Балецкая. – М.: Изд-во «Феникс», 2010. – 320 с.

3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 743 с.

Дополнительная

1. Лидин, Р.А. Химия /Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС ШКОЛА, 2007. – 512 с.

2. Врублевский, В.А. Задачи по химии с примерами решений /В.А. Врублевский. - М.: Юнипресс, 2005. – 400 с.

3. Лидин, Р.А. Неорганическая химия в реакциях. Справочник /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. - М.: Дрофа, 2007. – 640 с.

4. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с.

5. Хомченко, Г.П. Пособие по химии для поступающих в ВУЗы /Г.П. Хомченко. – М.: Новая волна, 2009. – 480 с.

Лекции 13

РАСТВОРЫ

13.1. Дисперсные системы

Растворами называются **многокомпонентные однородные термодинамические устойчивые системы переменного состава**. Различают газовые, жидкие и твёрдые растворы, из которых наиболее распространёнными являются водные. *Раствор состоит* из растворителя, растворённого вещества и продуктов их взаимодействия. В природе и технике широко распространены дисперсные системы.

К дисперсным системам относятся обычные (истинные) растворы, коллоидные растворы, а также суспензии и эмульсии. Все они отличаются друг от друга размером частиц, т.е. степенью дисперсности. Системы с размерами частиц больше 100 нм образуют грубодисперсные системы - суспензии и эмульсии.

Суспензии - это дисперсные системы, в которых дисперсной фазой является твёрдое вещество, а дисперсионной средой - жидкость, причём твёрдое вещество нерастворимо в жидкости.

Эмульсии - это дисперсные системы, в которых и дисперсная фаза, и дисперсионная среда являются жидкостями, взаимно не смешивающимися. Примером эмульсии является молоко, в котором мелкие шарики масла плавают в жидкости. Суспензии и эмульсии - двухфазные системы.

Коллоидные растворы - это высокодисперсные двухфазные системы, состоящие из дисперсионной среды и дисперсной фазы, причём линейные размеры частиц последней лежат в пределах от 1 до 100 нм. Как видно, коллоидные растворы по размерам частиц являются промежуточными между истинными растворами и суспензиями и эмульсиями.

Системы с размером частиц менее 1 нм образуют *истинные растворы*. Они состоят из молекул, атомов или ионов растворённого вещества. Их следует рассматривать как однофазные системы. Такие *системы* называются *гомогенными*, внутри них отсутствуют поверхности раздела - все части однородны по составу и свойствам.

Одной из важнейших характеристик раствора является его концентрация. **Концентрацией раствора** называется **содержание растворённого вещества в определённой массе или объёме раствора (растворителя)**.

13.2. Способы выражения концентрации раствора

1. **Массовая доля вещества** - отношение массы растворённого вещества к общей массе раствора:

$$\omega(B) = m(B)/m(p),$$

где $m(B)$ - масса растворённого вещества; $m(p)$ - масса раствора.

2. **Молярная концентрация (C_m)** определяется числом моль растворённого вещества в 1000 г растворителя:

$$C_m = m(B)1000/m(p),$$

где $m(B)$ - масса растворённого вещества B ; $M(B)$ - молярная масса вещества B , г/моль; $m(p)$ - масса растворителя.

3. **Молярная концентрация** или **молярность (C_m)** определяется количеством вещества (моль), содержащегося в 1 л раствора:

$$C_m = m(B)/M(B)V,$$

где $m(B)$ - масса растворённого вещества B ; $M(B)$ - молярная масса вещества B , г/моль; V - объём раствора, мл. Вместо обозначения моль/л допускается обозначение - M (после числа).

4. **Эквивалентная концентрация** или **нормальная ($C_{\text{ЭКВ}}$) концентрация** соответствует количеству эквивалента вещества (моль), содержащегося в 1 л раствора:

$$C_n = \frac{m}{\text{Э} \times V}$$

Для обозначения размерности эквивалентной концентрации вместо моль/л допускается использовать сокращение - n (после числа).

Титр раствора (T) соответствует числу граммов растворенного вещества в одном миллилитре раствора и равен:

$$T = m(B)/V,$$

где $m(B)$ - масса растворённого вещества, V - объём раствора.

Титр связан с нормальной концентрацией формулой:

$$T = \frac{C_n \times \text{Э}}{1000},$$

где C_n – нормальность; Э - эквивалент, а C_m - молярная концентрация:

$$T = \frac{C_m \times M}{1000},$$

где C_m – молярность; M - молярная масса вещества.

13.3. Процесс растворения. Растворимость веществ.

Растворимостью вещества называется его способность растворяться в воде или в других растворителях. *Мерой растворимости* при определённой температуре *служит* число граммов его, растворяющееся в 100 граммах воды. Иногда такое число называют *коэффициентом растворимости вещества*.

Раствор, в котором взятое вещество даже при продолжительном взбалтывании больше не растворяется, называется **насыщенным раствором** при данной температуре. Растворимость является величиной, характерной для каждого вещества.

По растворимости твёрдые вещества условно делят на легко растворимые, трудно растворимые (или малорастворимые) и практически нерастворимые. Если в 100 г воды при 20°C растворяется более 10 г вещества, то такое **вещество** считается **легко растворимым**. Если при тех же условиях **растворяется 0,01 – 1 г**, то такое **вещество** считается **трудно растворимым**. Например, растворимость йода равна 0,03 г, гипса – 0,21 г. Если при этих условиях в раствор переходит менее 0,01 г вещества, то его относят к **практически нерастворимым**. Например, хлорид серебра имеет растворимость 0,000015 г. Это деление условно и в природе абсолютно растворимых веществ не существует.

Помимо этого, различают ещё **вещества медленно растворимые**. Это такие вещества, которые хотя и растворяются в значительных концентрациях, но требуют для своего растворения продолжительного времени, например квасцы жжёные, мышьяковистый ангидрид.

Растворимость большинства твёрдых веществ с понижением температуры уменьшается, поэтому при охлаждении насыщенных растворов часть вещества выделяется в кристаллическом виде. Это объясняется тем, что одно и то же вещество при различных температурах обладает различной растворимостью. **Процесс, сопровождающийся выделением вещества при охлаждении горячего насыщенного раствора, называется кристаллизацией**. Если охлаждение горячего насыщенного раствора производить медленно, то кристаллизация может не произойти, хотя образовался **раствор, где содержание растворённого вещества значительно выше, чем его требуется для получения насыщенного при данной температуре раствора**. Такие **растворы** называют **пересыщенными**. Если в пересыщенный раствор внести кристаллик растворённого вещества, то на гранях внесённого кристалла начинается кристаллизация и часть растворённого вещества выделяется в форме кристаллов. Раствор из пересыщенного превращается в насыщенный. Зачастую кристаллизация начинается от лёгкого сотрясения раствора. Этот же эффект наблюдается, если в раствор внести стеклянную палочку и потереть о стенки сосуда.

Растворимость зависит не только от температуры, но и от природы растворителя и растворяемого вещества.

13.4. Теория растворов Д.И. Менделеева

Растворение представляет собой сложное физико-химическое явление и в зависимости от природы растворителя и растворённого вещества может преобладать либо физический, либо химический процесс. **Д.И. Менделеев** первый высказал предположение, что растворение является не только физическим, но и химическим процессом. Изучая системы спирт-вода, серная кислота-вода, он доказал в **1887 году**, что **при растворении многих веществ молекулы их могут связываться с молекулами растворителя и образовывать особые неустойчивые соединения**. Например, при растворении серной кислоты в воде получают соединения типа $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Такие **соединения** называются **сольватами**, а процесс их образования – **сольватацией**. Для частного случая, когда **растворителем является вода**, такие соединения были названы **гидратами**, а процесс их образования – **гидратацией**.

Учение Д.И. Менделеева о растворах было подтверждено другими исследователями – **И.А. Каблуковым, Д.П. Коноваловым** и вошло в науку под названием **гидратной теории растворов**.

Другим доказательством правильности представлений Д.И. Менделеева служит существование кристаллогидратов. В большинстве случаев гидраты представляют собой весьма неустойчивые соединения, разлагающиеся уже при выпаривании растворов. Однако в некоторых случаях гидратная вода достаточно прочно связывается молекулами растворённого вещества и при кристаллизации веществ из раствора она входит в состав кристаллов.

Вода, содержащаяся в составе кристаллов, называется кристаллизационной, а сами **вещества, содержащие кристаллизационную воду, называются кристаллогидратами**, они известны для некоторых солей.

Кристаллогидраты являются химическими соединениями, для которых характерны следующие свойства:

- имеют постоянный состав. Кристаллогидрат каждого вещества содержит вполне определённое число молекул кристаллизационной воды. Формулы кристаллогидратов точно показывают, сколько молекул воды приходится на одну молекулы соли. Например: медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, кристаллическая сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;

- образование кристаллогидрата сопровождается выделением тепла, а выделение кристаллизационной воды – поглощением тепла.

Кристаллогидраты, как и все химические соединения, однородны. Процессы кристаллизации и растворения имеют большое практическое значение. На них основаны многие производства: производство сахара, лекарственных веществ, удобрений. Кристаллизацией пользуются для очистки веществ от примесей.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое раствор? Какие существуют способы выражения концентрации растворов?
2. Что называется молярной и нормальной (эквивалентной) концентрацией раствора?
3. Сколько граммов КОН и воды надо взять, чтобы приготовить 300 г 15%-ного раствора?
4. Определить молярную концентрацию раствора, содержащего в 2,5 л 250 г гидроксида натрия.
5. Вычислить массовую долю карбоната натрия, если известно, что 25 г Na_2CO_3 растворены в 250 мл воды.
6. Приготовьте 250 мл 0,2 н раствора NaOH из раствора той же щёлочи плотностью 1,12 г/см³.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Коровин, Н.В.* Общая химия /Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 557 с.
2. *Балецкая, Л.Г.* Неорганическая химия /Л.Г. Балецкая. – М.: Изд-во «Феникс», 2010. – 320 с.
3. *Ахметов, Н.С.* Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 743 с.

Дополнительная

1. *Лидин, Р.А.* Химия /Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС ШКОЛА, 2007. – 512 с.
2. *Врублевский, В.А.* Задачи по химии с примерами решений /В.А. Врублевский. - М.: Юнипресс, 2005. – 400 с.
3. *Лидин, Р.А.* Неорганическая химия в реакциях. Справочник /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. - М.: Дрофа, 2007. – 640 с.
4. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с.
5. *Хомченко, Г.П.* Пособие по химии для поступающих в ВУЗы /Г.П. Хомченко. – М.: Новая волна, 2009. – 480 с.

Лекции 14

РАСТВОРЫ

14.1. Свойства растворов неэлектролитов

14.1.1. Осмос и осмотическое давление

Растворы играют большую роль в жизни и практической деятельности человека. Так, процессы усвоения пищи человеком и животными связаны, прежде всего, с переводом питательных веществ в раствор. Растворами являются все важнейшие физиологические жидкости (кровь, лимфа и т.д.).

Раствор представляет собой гомогенную систему переменного состава. Частицы растворённого вещества и растворителя находятся в беспорядочном тепловом движении и равномерно распределяются по всему объёму раствора.

Если два раствора разделить пористой полупроницаемой перегородкой (мембраной), через которую растворитель может проходить, а растворённое вещество - не может. Если в сосуд из полупроницаемой мембраны, переходящий сверху в узкую трубку, налить раствор сахарозы и погрузить этот сосуд в воду, то выравнивание концентраций будет происходить только вследствие перемещения молекул воды, которые в большем количестве диффундируют в раствор, чем обратно. Такая **односторонняя диффузия через полупроницаемую мембрану** называется **осмосом**.

Осмос - явление массопереноса растворителя через полупроницаемую мембрану из разбавленного раствора в раствор с более высокой концентрацией вещества.

Осмос прекратится, когда наступит равновесие между растворителем и раствором, при этом гидростатическое давление станет равным осмотическому давлению, которое служит *количественной характеристикой осмоса*. **Осмотическим** называется **давление**, которое необходимо приложить к раствору, чтобы прекратить осмос, то есть задержать молекулы растворителя от их проникновения в раствор через полупроницаемую мембрану.

Величина осмотического давления зависит от концентрации раствора и от его температуры, но не зависит ни от природы растворённого вещества, ни от природы растворителя. **Растворы с одинаковым значением осмотического давления** называются **изотоническими**. Для разбавленных растворов неэлектролитов зависимость осмотического давления от концентрации и температуры раствора выражается **уравнением Вант-Гоффа**:

$$\pi = c_B RT,$$

где π - осмотическое давление раствора, кПа; c_B - его молярная концентрация, моль/л; R - универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); T - абсолютная температура раствора.

14.1.2. Замерзание и кипение растворов

Индивидуальные вещества характеризуются строго определёнными температурами переходов из одного агрегатного состояния в другое (температура кипения, температура плавления, температура сублимации). Так, вода при нормальном атмосферном давлении (101,3 кПа) кристаллизуется при 0°C и кипит при 100°C. Иначе обстоит дело с растворами. Присутствие растворённого вещества повышает температуру кипения и понижает температуру замерзания растворителя, и тем сильнее, чем концентрированнее раствор. В большинстве случаев из раствора кристаллизуется или выкипает только растворитель, вследствие чего

концентрация раствора в ходе его замерзания или кипения возрастает. Это в свою очередь приводит к ещё большему повышению температуры кипения и снижению температуры кристаллизации. Таким образом, раствор кристаллизуется и кипит не при определённой температуре, а в некотором температурном интервале. Температуру начала кристаллизации и начала кипения данного раствора называют его температурой кристаллизации и температурой кипения.

Разность между температурами кипения раствора (t_k) и чистого растворителя ($t_{ок}$) называют повышением температуры кипения раствора (Δt_k). Разность между температурами замерзания чистого растворителя ($t_{оз}$) и раствора (t_3) называют понижением температуры замерзания раствора (Δt_3):

$$\Delta t_k = t_k - t_{ок};$$

$$\Delta t_3 = t_{оз} - t_3.$$

Согласно второму закону Рауля: для разбавленных растворов неэлектролитов повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания пропорциональны концентрации раствора:

$$\Delta T_k = \mathcal{E} \cdot C_m(B);$$

$$\Delta T_3 = K \cdot C_m(B),$$

где $C_m(B)$ - моляльная концентрация; \mathcal{E} и K - эбулиоскопическая и криоскопическая постоянные соответственно, зависящие только от природы растворителя, но не зависящие от природы растворённого вещества.

Вопросы для самоконтроля

1. При растворении 18,4 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 100 г воды температура замерзания воды понизилась на $1^\circ C$. Вычислите молекулярную массу сахарозы.
2. Найти осмотическое давление раствора, в 1 л которого содержится 68,4 г сахарозы при $27^\circ C$.
3. Раствор, содержащий 2 г мочевины в 50 г воды, замерзает при $-1,24^\circ C$. Определите молекулярную массу мочевины.
4. На сколько градусов повысится температура кипения воды, если в 200 г её растворить 34,2 г сахарозы?
5. Сколько граммов глюкозы $C_6H_{12}O_6$ надо растворить в 100 г воды, чтобы понизить температуру её замерзания на $1^\circ C$?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Коровин, Н.В. Общая химия /Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 557 с.
2. Балецкая, Л.Г. Неорганическая химия /Л.Г. Балецкая. – М.: Изд-во «Феникс», 2010. – 320 с.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 743 с.

Дополнительная

1. Лидин, Р.А. Химия /Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС ШКОЛА, 2007. – 512 с.
2. Врублевский, В.А. Задачи по химии с примерами решений /В.А. Врублевский. - М.: Юнипресс, 2005. – 400 с.
3. Лидин, Р.А. Неорганическая химия в реакциях. Справочник /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. - М.: Дрофа, 2007. – 640 с.
4. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с.

5. *Хомченко, Г.П.* Пособие по химии для поступающих в ВУЗы /Г.П. Хомченко. – М.: Новая волна, 2009. – 480 с.

Лекция 15

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИ

15.1. Теория электролитической диссоциации. Степень диссоциации

С. Аррениус обратил внимание на тесную связь между способностью растворов солей, кислот и оснований проводить электрический ток и отклонениями растворов этих веществ от законов Вант-Гоффа и Рауля. На основе этого *Аррениус* сформулировал теорию, получившую название теория электролитической диссоциации. Согласно этой теории, **при растворении в воде электролиты распадаются (диссоциируют) на положительно и отрицательно заряженные ионы. Положительно заряженные ионы называются катионами**; к ним относятся, например, ионы водорода и металлов. **Отрицательно заряженные ионы называются анионами**; к ним принадлежат ионы кислотных остатков и гидроксид-ионы.

Процесс электролитической диссоциации изображают, пользуясь химическими уравнениями. Например, диссоциация HCl выразится уравнением:



Теории Аррениуса противостояла химическая, или *гидратная, теория растворов Менделеева*, в основе которой лежало представление о взаимодействии растворённого вещества с растворителем. Развитие этой идеи привело в дальнейшем к объединению теорий Аррениуса и Менделеева.

Электролитическая диссоциация - это **частичный или полный распад молекул веществ на ионы под действием полярных молекул растворителя, а также при их расплавлении**. Причиной электролитической диссоциации является интенсивное взаимодействие растворённого вещества с молекулами полярного растворителя. Диссоциация – процесс обратимый. Количественно процесс электролитической диссоциации характеризуется степенью диссоциации α и константой K диссоциации. Количественной характеристикой электролитов является степень диссоциации α - это **отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n'), к общему числу растворённых молекул (n):**

$$\alpha = n'/n.$$

По способности к диссоциации электролиты делятся на три типа: сильные, слабые и средние. **Сильные электролиты** полностью распадаются на ионы ($\alpha \approx 1$ или $\approx 100\%$). К ним относятся: кислоты: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl ; основания: LiOH , NaOH , KOH ; почти все соли, растворимые в воде.

Слабые электролиты не полностью распадаются на ионы ($\alpha < 3\%$). К ним относятся все остальные кислоты, основания и некоторые соли. Электролиты, которые в растворённом состоянии находятся частично в виде молекул и частично в виде ионов ($3\% \leq \alpha \leq 30\%$), называются **средние**.

Степень диссоциации зависит от:

- природы растворённого вещества и растворителя;
- концентрации раствора;
- температуры;
- наличия одноимённого иона.

15.2. Теория кислот и оснований

15.2.1. Электролитическая теория

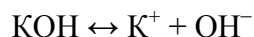
Понятия «кислота» и «основание» сформировались в XVII веке. Однако содержание этих терминов неоднократно пересматривалось. Существует несколько теорий кислот и оснований. Рассмотрим только две теории, которые чаще всего используются для объяснения химических процессов.

На основании теории электролитической диссоциации, предложенной шведским учёным С. Аррениусом, можно дать следующие определения кислотам и основаниям:

Кислоты – это электролиты, которые при диссоциации в водных растворах в качестве катионов дают только катионы водорода (гидроксония - H_3O^+) и анионы кислотного остатка.



Основания – это электролиты, которые при диссоциации в водных растворах в качестве анионов дают только анионы гидроксила (OH^-) и катионы.



15.2.2. Протолитическая теория Бренстеда-Лоури

Датский учёный *Й. Бренстед* и английский химик *Т. Лоури* практически одновременно предложили **протолитическую теорию кислот и оснований**, согласно которой **кислота - донор катионов водорода**:



Кислоты могут быть:

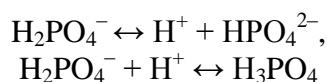
- а) молекулярными $\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$,
- б) катионными $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$,
- в) анионными $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$.

Основание - акцептор катионов водорода.

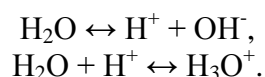
Основания делятся на

- а) молекулярные $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$,
- б) анионные $\text{OH}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$,
- в) катионные $\text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$.

Амфотерные вещества (амфолиты) - это вещества, которые являются как донорами, так и акцепторами протонов. Они могут быть заряженными, например:



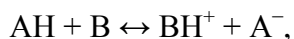
и нейтральными:



Кислоты и основания существуют только как сопряжённые пары:



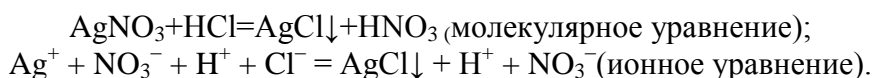
Кислотно-основной процесс сопряжённых кислот и оснований может быть выражен общей схемой:



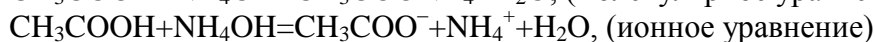
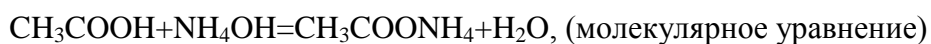
где AH, BH⁺ - кислоты; B, A⁻ - основания. Протон не существует в растворе в свободном виде, в воде он образует катион гидроксония H₃O⁺.

15.3. Ионообменные реакции

С точки зрения электролитической диссоциации, реакции в водных растворах электролитов происходят между ионами. Если при этом образуются малорастворимые, слабодиссоциирующие или газообразные соединения, то при написании ионных уравнений эти вещества изображают в виде молекул. Только сильные электролиты пишут в виде ионов. При этом пользуются таблицей растворимости. Это реакции, идущие в растворах между ионами.



Если одинаковые ионы в обеих частях уравнения сократить, то получится краткое, или сокращенное, ионное уравнение:



CH₃COOH и NH₄OH – слабые электролиты.

Реакции в растворах электролитах идут практически до конца в сторону образования осадков, газов и слабых электролитов.

Вопросы для самоконтроля

1. От каких факторов зависит степень электролитической диссоциации?
2. Составьте уравнения диссоциации для следующих электролитов: NH₄OH, Ca(OH)₂, H₂S, Cu(NO₃)₂, CH₃COOH, Na₃PO₄, H₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, ZnCl₂.
3. Напишите уравнение ступенчатой диссоциации сероводородной кислоты.
4. Дайте определение кислотам и основаниям с точки зрения теории электролитической диссоциации С. Аррениуса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Коровин, Н.В. Общая химия /Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 557 с.
2. Балецкая, Л.Г. Неорганическая химия /Л.Г. Балецкая. – М.: Изд-во «Феникс», 2010. – 320 с.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 743 с.

Дополнительная

1. Лидин, Р.А. Химия /Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС ШКОЛА, 2007. – 512 с.
2. Врублевский, В.А. Задачи по химии с примерами решений /В.А. Врублевский. - М.: Юнипресс, 2005. – 400 с.
3. Лидин, Р.А. Неорганическая химия в реакциях. Справочник /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. - М.: Дрофа, 2007. – 640 с.
4. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с.
5. Хомченко, Г.П. Пособие по химии для поступающих в ВУЗы /Г.П. Хомченко. – М.: Новая волна, 2009. – 480 с.

Лекция 16

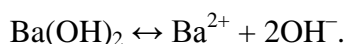
ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИ

16.1. Кислоты, соли и основания в свете теории электролитической диссоциации

Кислотой называется соединение, образующее при диссоциации в водном растворе из положительных ионов только ионы водорода H^+ , например, серная кислота:



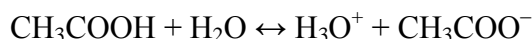
Основанием называется соединение, образующее при диссоциации в водном растворе из отрицательных ионов только гидроксид-ионы OH^- , например, гидроксид бария:



Солями называются соединения, образующие при диссоциации в водном растворе положительно заряженные ионы металлов и отрицательно заряженные ионы кислотных остатков, а иногда, кроме них, ионы водорода H^+ и гидроксид-ионы OH^- . В соответствии с данным определением соли делятся на средние (Na_2CO_3 - карбонат натрия), кислые ($NaHCO_3$ - гидрокарбонат натрия) и основные ($MgOHCl$ - гидроксохлорид магния).

16.2. Константы кислотности и основности

К равновесию, которое устанавливается в растворе слабого электролита между молекулами и ионами, можно применить законы химического равновесия и записать выражение константы равновесия. Например, для электролитической диссоциации (протолиза) уксусной кислоты, протекающей под действием молекул воды,



константа равновесия имеет вид:

$$K_k = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

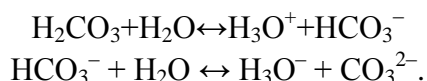
Константа протолитического равновесия, определяющая полноту протекания протолиза слабой кислоты при данной температуре, называется константой кислотности.

Аналогично для протолиза слабого основания $NH_3 \cdot HOH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$ существует **константа основности, определяющая полноту протекания протолиза слабого основания при данной температуре**

$$K_o = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3 \cdot HOH]}$$

Константы кислотности и основности зависят от природы электролита, растворителя, температуры, но не зависят от концентрации раствора. Они характеризуют способность данной кислоты или данного основания распадаться на ионы: чем выше значение константы, тем легче электролит диссоциирует. Многоосновные кислоты, а также основания двух - и более

валентных металлов диссоциируют ступенчато. В растворах этих веществ устанавливаются сложные равновесия, в которых участвуют ионы различного заряда. Например, диссоциация угольной кислоты происходит в две ступени:



Первое равновесие - первая ступень протолитиза - характеризуется константой кислотности, обозначаемой $K_{к1}$:

$$K_{к1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

а второе - вторая ступень протолитиза - константой кислотности $K_{к2}$:

$$K_{к2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Суммарному равновесию $\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ отвечает суммарная константа кислотности K_k :

$$K_k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

Вопросы для самоконтроля

1. Какие уравнения называются ионно-молекулярными?
2. Напишите в молекулярной и ионной формах реакцию между сульфидом калия и сульфатом никеля (II).
3. Напишите в молекулярной и ионной формах реакцию между хлоридом бария и серной кислотой.
4. Напишите в молекулярной и ионной формах реакцию между нитратом серебра и хлоридом алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Коровин, Н.В. Общая химия /Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 557 с.
2. Балецкая, Л.Г. Неорганическая химия /Л.Г. Балецкая. – М.: Изд-во «Феникс», 2010. – 320 с.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 743 с.

Дополнительная

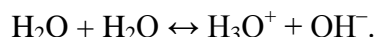
1. Лидин, Р.А. Химия /Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС ШКОЛА, 2007. – 512 с.
2. Врублевский, В.А. Задачи по химии с примерами решений /В.А. Врублевский. - М.: Юнипресс, 2005. – 400 с.
3. Лидин, Р.А. Неорганическая химия в реакциях. Справочник /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. - М.: Дрофа, 2007. – 640 с.
4. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с.

5. *Хомченко, Г.П.* Пособие по химии для поступающих в ВУЗы /Г.П. Хомченко. – М.: Новая волна, 2009. – 480 с.

ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

17.1. Водородный показатель

Наиболее распространённым на Земле и почти универсальным жидким растворителем является вода. Вода - слабый амфотерный электролит. **Молекулы воды могут как отдавать, так и присоединять катионы H^+ (автопротолиз)**. В результате взаимодействия между молекулами в чистой воде содержатся помимо молекул H_2O гидроксид-ионы OH^- и катионы водорода H^+ (точнее, катионы оксония H_3O^+):



Часто это равновесие изображают упрощённым уравнением:



Количественно диссоциация воды описывается константой диссоциации

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}$$

и **ионным произведением воды K_B** :

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

Следовательно, в чистой воде и нейтральных растворах:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_B} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Содержание катионов водорода и гидроксид-ионов выражается также через **водородный показатель pH** - это отрицательный десятичный логарифм концентрации (активности) ионов водорода в растворе:

$$pH = -\lg[H^+]$$

и гидроксильный показатель:

$$pOH = -\lg[OH^-].$$

$$pH + pOH = 14,$$

а в чистой воде и **нейтральных** растворах, когда концентрации ионов равны:

$$pH = pOH = -\lg 10^{-7} = 7.$$

При $pH < 7$ **среда раствора** называется **кислой**. В кислых растворах концентрация катионов водорода больше концентрации гидроксид-ионов и, следовательно, больше 10^{-7} моль/л.

При $pH > 7$ **среда раствора** называется **щелочной**.

В щелочных растворах $[OH^-] > [H^+]$, т.е. больше 10^{-7} моль/л.

Вопросы для самоконтроля

1. Определить рН серной кислоты её 0,012 М раствора, принимая, что она диссоциирует полностью.

3. В растворе питьевой соды $[H^+] = 2 \cdot 10^{-9}$ моль/л. Определить рН этого раствора. Является он кислым или щелочным?

4. Аскорбиновая кислота имеет формулу $C_6H_7O_6$. Вычислить рН раствора, полученного при растворении таблетки этого вещества массой 500 мг в колбе 250 мл. Константа диссоциации $8,0 \cdot 10^{-5}$.

5. Кислыми или щелочными являются растворы, в которых $[OH^-]$ равна: а) 0,010 моль/л; б) $2,0 \cdot 10^{-9}$ моль/л. Чему равна концентрация $[H^+]$ в них?

6. Бензойную кислоту $C_7H_5O_2$ используют для консервирования некоторых пищевых продуктов. Определить рН 0,01 М раствора этой кислоты, если $K_d = 6,5 \cdot 10^{-5}$.

7. Вычислить $[H^+]$ и рН 0,03 н раствора фосфорной кислоты H_3PO_4 (K_d по I ступени равна $7,5 \cdot 10^{-3}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Коровин, Н.В. Общая химия /Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 557 с.

2. Балецкая, Л.Г. Неорганическая химия /Л.Г. Балецкая. – М.: Изд-во «Феникс», 2010. – 320 с.

3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 743 с.

Дополнительная

1. Лидин, Р.А. Химия /Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС ШКОЛА, 2007. – 512 с.

2. Врублевский, В.А. Задачи по химии с примерами решений /В.А. Врублевский. - М.: Юнипресс, 2005. – 400 с.

3. Лидин, Р.А. Неорганическая химия в реакциях. Справочник /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. - М.: Дрофа, 2007. – 640 с.

4. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с.

5. Хомченко, Г.П. Пособие по химии для поступающих в ВУЗы /Г.П. Хомченко. – М.: Новая волна, 2009. – 480 с.

Лекция 18

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

18.1. Понятие о гидролизе солей

В химии широко распространены реакции гидролиза. Гидролизу подвергаются химические соединения различных классов: белки, жиры, углеводы, эфиры. В неорганической химии чаще всего встречаются с гидролизом солей.

Гидролиз солей - это реакция обменного разложения между водой и солью, взаимодействие ионов соли с молекулами воды, ведущее к образованию слабого электролита, нарушающее диссоциацию воды и, как правило, изменяющее рН раствора.

18.1.1. Типы гидролиза солей

Можно выделить *три типа гидролиза*:

1. **гидролиз по аниону** происходит в растворах солей, состоящих из анионов слабых кислот и катионов сильных оснований. Например, цианид калия KCN - соль, образованная слабой циановодородной кислотой HCN и сильным основанием KOH, испытывает гидролиз по аниону CN^- ;

2. **гидролиз по катиону** происходит в растворах солей, состоящих из катионов слабых оснований и анионов сильных кислот. Например, хлорид алюминия $AlCl_3$ - соль, образованная катионом слабого основания $Al(OH)_3$ и анионами сильной кислоты HCl, подвергается гидролизу по катиону Al^{3+} ;

3. **гидролиз по катиону и аниону** одновременно характерен для солей, которые образованы из катионов слабых оснований и анионов слабых кислот. Например, ацетат аммония CH_3COONH_4 , который является солью слабой уксусной кислоты CH_3COOH и слабого основания - гидроксида аммония NH_4OH , подвергается гидролизу и по аниону CH_3COO^- , и по катиону NH_4^+ .

Поскольку сильные кислоты и сильные основания практически полностью диссоциируют на ионы, то, очевидно, что из ионов, входящих в состав солей, могут связываться с H^+ или OH^- воды только ионы кислотных остатков слабых кислот (CH_3COOH , H_2CO_3 , H_2S , HCN и др.) и ионы металлов, образующих слабые основания (NH_4OH , $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ и др.). Поэтому соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются.

18.1.2. Примеры различного гидролиза

Примеры различных типов гидролиза:

Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, идет по аниону:

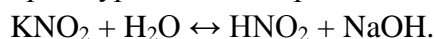
1. а) анион однозарядный (KNO_2 , CH_3COONa , $NaCN$).



Ионное уравнение гидролиза соли KNO_2 :

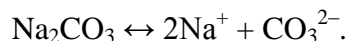


Молекулярное уравнение гидролиза соли KNO_2 :

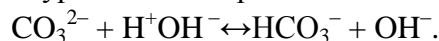


В результате гидролиза получается сильная кислота и сильное основание (щёлочь), $pH > 7$;

б) анион многозарядный (Na_2CO_3 , Na_2S , K_3PO_4).



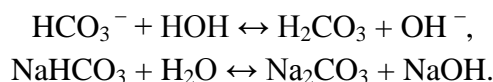
Ионное уравнение гидролиза соли Na_2CO_3 :



Молекулярное уравнение гидролиза соли Na_2CO_3 :



Так как анион CO_3^{2-} двухзарядный, то возможна вторая ступень гидролиза, в результате которой получается слабая кислота H_2CO_3 и NaOH :

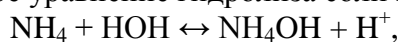


2. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, идет по катиону:

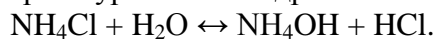
а) катион однозарядный (NH_4Cl , NH_4Br).



Ионное уравнение гидролиза соли NH_4Cl :



Молекулярное уравнение гидролиза соли NH_4Cl :

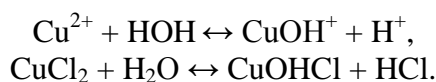


В результате получается слабое основание и сильная кислота, $\text{pH} < 7$;

б) катион многозарядный (CuCl_2 , ZnCl_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, FeSO_4).

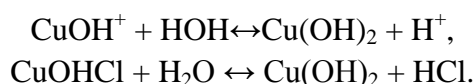


Первая стадия:



Получается основная соль гидроксохлорид меди(II) и сильная кислота HCl , $\text{pH} < 7$.

Вторая стадия:

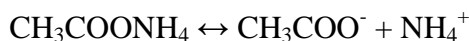


Получается слабое основание $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и сильная кислота HCl .

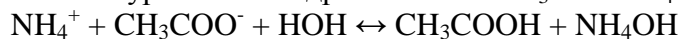
Вторая и последующие стадии могут идти только при повышении температуры или сильном разбавлении раствора.

3. Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, идет по аниону и катиону одновременно:

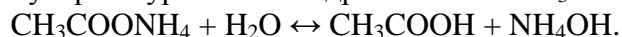
а) катион и анион - однозарядные ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN).



Ионное уравнение гидролиза соли $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

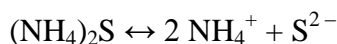


Молекулярное уравнение гидролиза соли $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

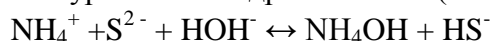


Получается слабая кислота CH_3COOH и слабое основание NH_4OH , pH среды определяется более сильным электролитом;

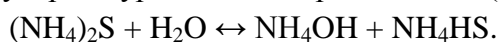
б) катион однозарядный, анион многозарядный ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$).



Ионное уравнение гидролиза соли $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

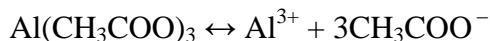


Молекулярное уравнение гидролиза соли $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

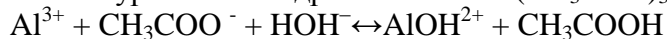


Гидролиз идет в одну стадию, образуется слабое основание и кислая соль - гидросульфид аммония;

в) катион - многозарядный, анион - однозарядный $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.



Ионное уравнение гидролиза соли $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$



Молекулярное уравнение гидролиза соли $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$

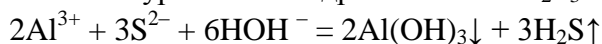


Получается слабая кислота CH_3COOH и основная соль - гидроксоацетат алюминия $\text{AlOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Гидролиз идет в одну стадию;

г) катион и анион - многозарядные $(\text{Al}_2\text{S}_3, \text{Fe}_2\text{S}_3)$.

Ионное уравнение гидролиза соли Al_2S_3



Молекулярное уравнение гидролиза соли Al_2S_3



В этом случае идет полный необратимый гидролиз, так как продукты удаляются из сферы реакции в виде осадков \downarrow и газов \uparrow .

При гидролизе солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, раствор может иметь либо нейтральную (если образуется кислота и основание одинаковые по силе), либо щелочную (если основание сильнее кислоты), либо кислую (если кислота сильнее основания) реакцию.

Вопросы для самоконтроля

1. Что называется гидролизом соли? Какие вещества образуются в результате гидролиза?
2. Какие соли подвергаются гидролизу? Чем это объясняется?
3. Почему соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются?
4. Какова реакция среды в водных растворах солей, образованных: а) слабым основанием и сильной кислотой; б) сильным основанием и слабой кислотой; в) слабым основанием и слабой кислотой?
5. Какие соли гидролизуются полностью? Приведите примеры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Коровин, Н.В. Общая химия /Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 557 с.
2. Балецкая, Л.Г. Неорганическая химия /Л.Г. Балецкая. – М.: Изд-во «Феникс», 2010. – 320 с.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 743 с.

Дополнительная

1. Лидин, Р.А. Химия /Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС ШКОЛА, 2007. – 512 с.
2. Врублевский, В.А. Задачи по химии с примерами решений /В.А. Врублевский. - М.: Юнипресс, 2005. – 400 с.

3. *Лидин, Р.А.* Неорганическая химия в реакциях. Справочник /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. - М.: Дрофа, 2007. – 640 с.

4. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с.

5. *Хомченко, Г.П.* Пособие по химии для поступающих в ВУЗы /Г.П. Хомченко. – М.: Новая волна, 2009. – 480 с.

Лекция 19

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

19.1. Степень гидролиза и константа гидролиза

Количественно гидролиз можно охарактеризовать с помощью константы гидролиза и степени гидролиза.

Степенью гидролиза соли (h) называется отношение числа молекул, подвергающихся гидролизу, к общему количеству молекул в растворе. Она показывает, какая часть растворённой соли подверглась гидролизу. Например, если из 2 молей соли, растворённых в воде, 0,01 моля подверглась гидролизу, то степень гидролиза равна:

$$h = 0,01/2 = 0,005. \text{ Эта величина может быть выражена в процентах: } h\% = 0,05 \cdot 100 = 0,5\%.$$

Степень гидролиза зависит от природы растворённого вещества, от концентрации (чем меньше концентрация вещества, тем больше степень гидролиза), от температуры (с увеличением температуры степень гидролиза увеличивается).

Для разных солей степень гидролиза различна: чем слабее кислота или основание получается при гидролизе, тем больше степень гидролиза. Так, например, следующие соли гидролизованнны в 0,1 н растворах при 25°C ацетат натрия на 0,08%; бура на 0,5%; карбонат натрия на 2,9%.

Константа гидролиза (K_{Γ}) есть отношение произведения концентраций продуктов гидролиза к концентрации ионов, подвергшихся гидролизу. Константа гидролиза соли определяет возможность взятой соли при одинаковых условиях (температуре, разбавлении) подвергаться гидролизу.

Константа гидролиза количественно связана с константой диссоциации кислоты ($K_{\text{Д кис}}$), константой диссоциации основания ($K_{\text{Д осн}}$) и ионным произведением воды (K_{W}).

Для соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием

$$K_{\Gamma} = K_{\text{W}} / K_{\text{Д кис}}$$

Для соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием

$$K_{\Gamma} = K_{\text{W}} / K_{\text{Д осн}}$$

Для соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием

$$K_{\Gamma} = K_{\text{W}} / K_{\text{Д кис}} \cdot K_{\text{Д осн}}$$

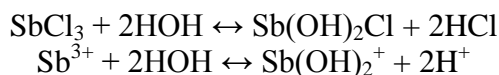
Из двух солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием. В большей степени будет подвергаться гидролизу соль, образованная более слабой кислотой. Чем больше K_{Γ} , тем в большей степени проходит гидролиз. Константа гидролиза связана со степенью гидролиза: $K_{\Gamma} = h \cdot c$, $h = \sqrt{K_{\Gamma}/c}$, где c – концентрация.

Для того, чтобы растворы не подвергались гидролизу, их необходимо хранить при более низкой температуре и в более высокой концентрации.

От гидролиза можно избавиться также путём подкисления или подщелачивания растворов. Если раствор содержит соль слабой кислоты и сильного основания, необходимо в этот раствор добавить щёлочи. Если соль образована сильной кислотой и слабым основанием, то такой раствор надо подкислить.

19.2. Влияние разбавления

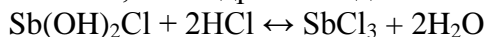
Влияние разбавления на гидролиз проследим следующим образом. К 1 мл воды добавим 3 капли раствора соли хлорида сурьмы (III) SbCl_3 . При разбавлении раствора увеличивается концентрация ионов воды H^+ и OH^- и вследствие усиления гидролиза раствор приобретает молочный цвет:



Следовательно, разбавление раствора увеличивает степень гидролиза.

Чтобы уменьшить гидролиз, нужно понизить температуру раствора, увеличить концентрацию соли или добавить к раствору кислоту, если при гидролизе получаются основные соли. При образовании кислых солей следует добавить щёлочь.

Например, для подавления гидролиза хлорида сурьмы раствор подкисляют соляной кислотой, и равновесие сдвигается влево, т.е. гидролиз подавляется:



При приготовлении растворов солей CuSO_4 , FeSO_4 , ZnSO_4 для уменьшения гидролиза добавляют серную кислоту, для SbCl_3 – соляную, для $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – азотную кислоту.

Вопросы для самоконтроля

1. Вычислите степень гидролиза соли CH_3COOK .
2. Определите степень гидролиза и pH 0.005 н KCN ($K_{\text{д}} \text{HCN} = 4,9 \cdot 10^{-10}$).
3. Рассчитайте константу гидролиза следующих солей: NH_4CN , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4ClO .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Коровин, Н.В. Общая химия /Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 557 с.
2. Балецкая, Л.Г. Неорганическая химия /Л.Г. Балецкая. – М.: Изд-во «Феникс», 2010. – 320 с.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 743 с.

Дополнительная

1. Лидин, Р.А. Химия /Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС ШКОЛА, 2007. – 512 с.
2. Врублевский, В.А. Задачи по химии с примерами решений /В.А. Врублевский. - М.: Юнипресс, 2005. – 400 с.
3. Лидин, Р.А. Неорганическая химия в реакциях. Справочник /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. - М.: Дрофа, 2007. – 640 с.
4. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с.
5. Хомченко, Г.П. Пособие по химии для поступающих в ВУЗы /Г.П. Хомченко. – М.: Новая волна, 2009. – 480 с.

Лекция 20

БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

20.1. Введение

Концентрации водородных ионов играют большую, часто определяющую роль в самых различных явлениях и процессах – и в природе, и технике. Многие производственные процессы в химической, пищевой, текстильных и других отраслях промышленности протекают лишь при определённой реакции среды.

Особенно велика роль рН в жизнедеятельности растений и животных. Наш организм нормально функционирует только тогда, когда и в крови, и в тканевой жидкости различных органов поддерживается определённое соотношение ионов H^+ и OH^- . Лишь при этом условии идут в организме важнейшие процессы белкового, углеводного, жирового обмена. Достаточно сказать, что сдвиг рН крови больше чем на 0,4 оказывается губительным для организма. А ведь с пищей в организм человека вводятся ионы H^+ и OH^- в самых различных соотношениях. Но в нашем организме имеются многочисленные регуляторные системы, которые поддерживают на определённом уровне рН крови и тканей даже при очень резких изменениях характера пищи. Это буферные растворы. С помощью специально приготовленных буферных растворов регулируют и рН химических процессов в лаборатории и на производстве.

Буферные растворы – это растворы с определённой концентрацией водородных ионов, которая незначительно изменяется при разбавлении, концентрировании, а также при добавлении небольших количеств кислот и щелочей, не превышающих некоторого предела.

Обычно буферными являются растворы, содержащие слабую кислоту и её соль, образованную сильным основанием, или слабое основание и его соль, образованную сильной кислотой. Например, *ацетатный буферный раствор* – это смесь уксусной кислоты CH_3COOH и ацетат натрия CH_3COONa , *аммиачный буферный раствор* – смесь NH_4OH и NH_4Cl .

20.2. Вычисления рН буферных растворов

Вычислим рН буферного раствора, например, состоящего из смеси CH_3COOH и CH_3COONa , когда концентрации обоих веществ равны 0,1М. Концентрацию ионов водорода такого раствора легче вычислить из выражения для константы диссоциации слабой кислоты:

$$K = [H^+][CH_3COO^-]/[CH_3COOH],$$

откуда

$$[H^+] = [CH_3COOH]/[CH_3COO^-],$$

В растворе количество недиссоциированных молекул определяется концентрацией кислоты, а количество анионов – концентрацией соли, поскольку она является сильным электролитом.

В таком случае уравнение $[H^+] = [CH_3COOH]/[CH_3COO^-]$ примет вид:

$$[H^+] = (C_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{соли}})K$$

Отсюда $-\lg[H^+] = -\lg K - \lg C_{\text{кисл}}/C_{\text{соли}}$

или $pH = pK - \lg C_{\text{кисл}}/C_{\text{соли}}$

где силовой показатель кислоты $pK = -\lg K$.

Из уравнения $[H^+] = (C_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{соли}})K$ следует, что концентрация ионов водорода в буферном растворе пропорциональна концентрации кислоты и обратно пропорциональна концентрации соли, а рН буферного раствора изменяется только в зависимости от отношения концентрации слабой кислоты и её соли.

Подставляя в уравнение $[H^+] = (C_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{соли}})K$ числовые значения концентраций и $K = 1,86 \cdot 10^{-5}$, получаем: $[H^+] = 0,1/0,1 \cdot 1,86 \cdot 10^{-5} = 1,86 \cdot 10^{-5}$; $pH = 4,73$.

Легко показать, что если буферный раствор разбавить, например, в 100 раз, то рН практически не изменяется. В этом случае $[H^+] = 0,1/0,1 \cdot 1,86 \cdot 10^{-5} = 1,86 \cdot 10^{-5}$; $pH = 4,73$.

$[H^+] = 0,001/0,001 \cdot 1,86 \cdot 10^{-5} = 1,86 \cdot 10^{-5}$; $pH = 4,73$.

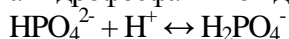
Здесь не учитывается изменение ионной силы раствора.

Удерживать постоянным значение рН – это *особое свойство буферных растворов*. Объясняется оно с помощью теории электролитической диссоциации сильных и слабых электролитов.

Разбавление буферного раствора водой или концентрирование его путём выпаривания также почти не изменит рН, так как не изменится соотношение концентраций компонентов, от которого зависит концентрация H^+ и OH^- . Если, например, при разбавлении того же ацетатного буферного раствора водой концентрация ионов H^+ уменьшается, то это уменьшение компенсируется увеличением степени диссоциации уксусной кислоты.

К буферным относятся также растворы, содержащие смесь кислых солей различной основности. Например, фосфатный буферный раствор содержит смесь Na_2HPO_4 (гидрофосфат натрия) и NaH_2PO_4 (дигидрофосфат натрия), карбонатный буферный раствор – смесь NaHCO_3 (гидрокарбонат натрия) и Na_2CO_3 (карбонат натрия). Механизм их действия – тот же. Так, в случае фосфатного буферного раствора дигидрофосфат-ион действует как слабая кислота, связывающая гидроксид-ионы: $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$,

а гидрофосфат – ион действует как слабое основание, связывающее ионы водорода:



Поскольку дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 образует дигидрофосфат – ионы H_2PO_4^- , которые диссоциируют с образованием H^+ - ионов: $\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$, а гидрофосфат натрия образует гидрофосфат-ионы HPO_4^{2-} , которые диссоциируют в очень малой степени: $\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$, то дигидрофосфат натрия можно рассматривать как слабую кислоту, а гидрофосфат натрия – как её соль.

Практически допускается изменение рН раствора на ± 1 . **Число эквивалентов N кислоты или щёлочи, необходимое для смещения рН 1 л буферного раствора на одну единицу, называют буферной ёмкостью В.**

Последняя вычисляется по формуле: $\mathbf{B = N/pH_1 - pH_0}$, где

pH_0 – исходное значение; pH_1 – после добавления кислоты или щёлочи.

Буферная ёмкость раствора тем выше, чем больше концентрация компонентов (кислоты и её соли, щёлочи и её соли). Как следует из уравнения $\mathbf{pH = pK - \lg C_{\text{кисл}}/C_{\text{соли}}}$, наибольшей буферной ёмкостью обладает раствор с одинаковой концентрацией компонентов. В этом случае

$$\lg (C_{\text{кисл}}/C_{\text{соли}}) = 0, \text{ а } \mathbf{pH = pK}.$$

и рН изменится на ± 1 лишь при изменении концентрации кислоты или соли в 10 раз. Разбавление раствора не влияет заметно на изменение рН, но сильно влияет на буферную ёмкость. Буферное действие прекращается, как только один из компонентов раствора израсходуется примерно на 90%. Наиболее часто применяют буферные растворы с концентрацией компонентов 0,1 н.

Таким образом, сама жизнь организма зависит от способности крови регулировать рН в определённых пределах. А это достигается содержанием в крови ацетатных, фосфорных и карбонатных буферных систем, а также систем с таким же действием из аминокислот и белков.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое буферный раствор, буферное действие, буферная ёмкость раствора?
2. Почему рН крови практически всегда остаётся постоянной?
3. Какие буферные системы действуют в живом организме?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Коровин, Н.В. Общая химия /Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 557 с.
2. Балецкая, Л.Г. Неорганическая химия /Л.Г. Балецкая. – М.: Изд-во «Феникс», 2010. – 320 с.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 743 с.

Дополнительная

1. Лидин, Р.А. Химия /Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС ШКОЛА, 2007. – 512 с.
2. Врублевский, В.А. Задачи по химии с примерами решений /В.А. Врублевский. - М.: Издательство Юнипресс, 2005. – 400 с.
3. Лидин, Р.А. Неорганическая химия в реакциях. Справочник /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. - М.: Дрофа, 2007. – 640 с.

4. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с.
5. Хомченко, Г.П. Пособие по химии для поступающих в ВУЗы /Г.П. Хомченко. – М.: Новая волна, 2009. – 480 с.

Лекция 21

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

21.1. Химия комплексных соединений

Комплексными соединениями называются определенные молекулярные соединения, при сочетании компонентов которых образуются положительно и отрицательно заряженные сложные ионы, способные существовать как в кристалле, так и в растворе.

Комплексные соединения - это соединения, характеризующиеся наличием хотя бы одной связи, возникшей по донорно-акцепторному механизму.

В любом комплексном ионе различают:

- 1) комплексообразователь (центральный атом);
- 2) лиганды;
- 3) координационное число;
- 4) внутреннюю координационную сферу;
- 5) внешнюю сферу.

В центре комплексного иона находится **комплексообразователь** - это положительно заряженный ион металла, присоединяющий к себе противоположно заряженные ионы или полярные молекулы. **Комплексообразователями** являются ионы d - элементов (Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pt^{2+})

Лиганды - это отрицательно заряженные ионы или полярные молекулы, непосредственно примыкающие к иону - комплексообразователю (I^- , Br^- , F^- , OH^- , NO_2^- , H_2O , NH_3).

Координационное число (к.ч.) - это наибольшее число лигандов, которое комплексообразователь может связать в комплекс.

Комплексообразователь и лиганды образуют **внутреннюю координационную сферу** комплексного соединения. Остальные ионы, несущие заряд, противоположный комплексному иону, располагаются на большом удалении от иона-комплексообразователя и образуют **внешнюю сферу** комплексного соединения.

Названия комплексных соединений образуются аналогично названиям обычных солей (хлорид натрия, сульфат меди и т. д.) с той лишь разницей, что называются лиганды, к. ч. и степень окисления комплексообразователя.

Названия лигандов:

Cl^- - хлоро-, OH^- - гидроксо-, NH_3 - аммин, I^- - иодо-, SO_4^{2-} - сульфато-, H_2O - аква-, CN^- - циано-, NO_2^- - нитро-, CO - карбонил.

К.ч. (число лигандов) обозначаются греческими числительными: 1 - моно (обычно не называют), 2 - ди, 3 - три, 4 - тетра, 5 - пента, 6 - гекса, 7 - гепта и т.д.

1. **По характеру электрического заряда** различают: катионные, анионные и электронейтральные комплексные соединения.

Катионные комплексные соединения чаще всего образуются за счёт координации вокруг комплексообразователя полярных молекул NH_3 , H_2O и др. Например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ - сульфат тетрааммин меди (II), Cu^{2+} - комплексообразователь, NH_3 - лиганд (полярные молекулы), к.ч.= 4, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - внутренняя координационная сфера (катионный комплексный ион). Ионы SO_4^{2-} находятся во внешней сфере.

$[\text{PtNO}_2\text{Cl}(\text{NH}_3)_3]\text{SO}_4$ - сульфат триамминнитрохлороплатины (IV);

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ - хлорид диаминсеребра

Анионными являются **комплексные соединения**, в которых лигандами будут анионы (I^- , Br^- , Cl^-). Например: $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ - тетраиодомеркурат (II) калия, Hg^{2+} - комплексообразователь, I^- - лиганд, к.ч. = 4, $[\text{HgI}_4]^{2-}$ - внутренняя координационная сфера (анионный комплексный ион). Во внешней сфере находятся ионы K^+ .

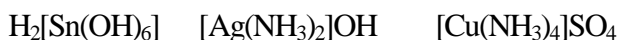
Нейтральные комплексные соединения образуются при координации вокруг нейтрального комплексообразователя нейтральных лигандов, а также при одновременной координации вокруг

положительного иона комплексообразователя нейтральных и отрицательно заряженных лигандов. Нейтральные комплексы являются комплексными соединениями без внешней сферы. Например: $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ - тетракарбонил никеля, Ni° - комплексообразователь, CO - лиганды (нейтральные молекулы), к.ч. = 4, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^\circ$ - внутренняя координационная сфера.

Нейтральные комплексы не диссоциируют на ионы, т.е. они являются неэлектролитами.

Комплексные соединения классифицируются также по основным классам: кислоты, основания, соли.

КИСЛОТЫ: ОСНОВАНИЯ: СОЛИ:



По названию лигандов различают следующие комплексные соединения:

- 1) аммиакаты (лиганды - NH_3): $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$;
- 2) аквакомплексы (лиганды - H_2O): $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$;
- 3) гидроксокомплексы (лиганды - OH): $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$; $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$;
- 4) ацидокомплексы (лиганды - кислотные остатки): $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$
- 5) соединения смешанного типа: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_4$; $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$.

Вопросы для самоконтроля

1. К какому типу относятся следующие комплексные соединения: $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$?
2. Рассмотрите структуру следующих комплексных соединений (название, центральный атом, его заряд, к.ч., заряд комплексного иона): $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.
3. Составьте формулы комплексных соединений, имеющих состав: $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$, $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$. Назовите эти комплексные соединения.
4. Составьте уравнения диссоциации следующих соединений: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$.
5. Какое количество 5%-ного раствора сульфида аммония потребуется для полного осаждения меди в виде сульфида из 120 мл 0,1М раствора $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$?
6. Указать центральный атом, его степень окисления, лиганды, координационное число в комплексных солях: $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.
7. Какие из указанных соединений являются комплексными: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$. Написать уравнение их диссоциации и назвать комплексные соединения.
8. Указать комплексообразователь, его степень окисления, лиганды и координационное число в следующих комплексных соединениях: $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, $\text{K}[\text{AuCl}_4]$. Назвать эти комплексные соединения и написать, как они диссоциируют.
9. Назвать комплексные соединения $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Указать комплексные ионы и написать для них выражение константы нестойкости. Чему равна степень окисления центрального атома и заряд лиганда в каждом комплексном соединении?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Коровин, Н.В. Общая химия /Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 557 с.
2. Балецкая, Л.Г. Неорганическая химия /Л.Г. Балецкая. – М.: Изд-во «Феникс», 2010. – 320 с.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 743 с.

Дополнительная

1. Лидин, Р.А. Химия /Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС ШКОЛА, 2007. – 512 с.
2. Врублевский, В.А. Задачи по химии с примерами решений /В.А. Врублевский. - М.: Издательство Юнипресс, 2005. – 400 с.
3. Лидин, Р.А. Неорганическая химия в реакциях. Справочник /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. - М.: Дрофа, 2007. – 640 с.
4. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2011. – 240 с.
5. Хомченко, Г.П. Пособие по химии для поступающих в ВУЗы /Г.П. Хомченко. – М.: Новая волна, 2009. – 480 с.

Лекция 22

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ЭЛЕМЕНТОВ. ХИМИЯ S – ЭЛЕМЕНТОВ

Всего в периодической системе 14 s-элементов, включая водород и гелий. Строение внешнего электронного уровня атомов этих элементов ns^1 или ns^2 , где n – номер периода. В свободном состоянии эти элементы (кроме водорода и гелия) типичные металлы с высокой химической активностью, сильные восстановители. Валентными у них являются s-электроны. Атомы этих элементов – доноры электронов и проявляют только положительные степени окисления в своих соединениях (+1 и +2 соответственно).

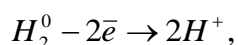
22.1. Водород

Водород – один из самых распространенных элементов, встречается в природе в свободном состоянии, однако большая его часть находится в связанном состоянии (вода, различные органические соединения). Атмосфера Земли содержит около 0,00005% водорода.

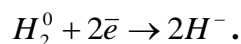
Водород был открыт *Парацельсом* в 1776 г. Свойства водорода исследовал *Кавендиш* в 1766 г., а *Лавуазье* в 1783 г. впервые получил его из воды, доказав тем самым, что вода есть химическое соединение водорода с кислородом.

Водород – бесцветный газ без запаха, с самой маленькой молярной массой. В воде растворим мало, но в некоторых металлах, например, никеле, палладии, платине растворяется в значительных количествах.

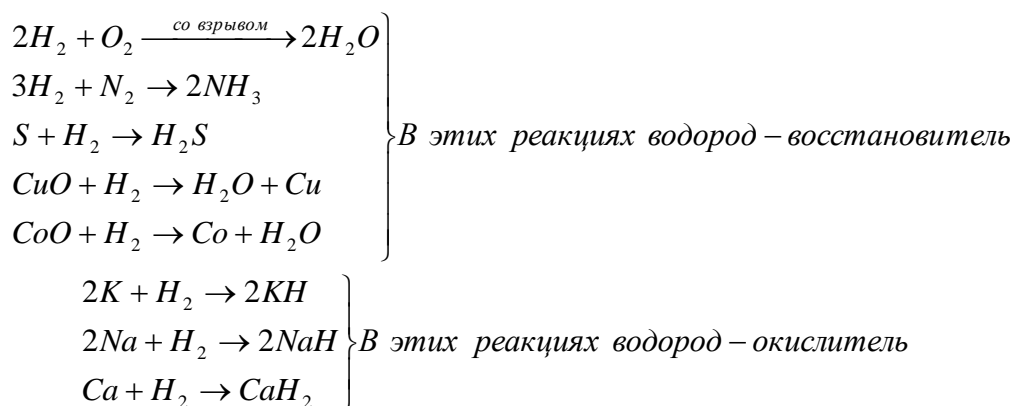
В периодической таблице химических элементов водород располагают либо в IA подгруппе (со щелочными металлами), либо в VIIA подгруппе (с галогенами), так как он обладает двойственной химической природой. Подобно щелочным металлам, водород способен отдавать электрон, превращаясь в однозарядный положительный ион – протон H^+ :



а подобно галогенам, водород способен принимать электрон, превращаясь в однозарядный отрицательный ион – гидрид-ион H^- :



В обычных условиях водород малоактивен и почти не вступает в реакции (за исключением взаимодействия с фтором), но становится очень активным при повышенной температуре. Водород вступает в реакции с различными элементами и способен отнимать кислород у других соединений, выступая при этом либо в роли восстановителя, либо в роли окислителя.



Используют водород в металлургии для восстановления цветных металлов, большие количества его расходуется для промышленного синтеза аммиака и хлороводорода, угля и нефти.

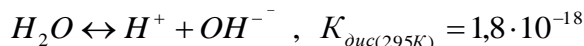
Важнейшими соединениями водорода является вода и пероксид водорода.

22.1.1. Вода и её свойства

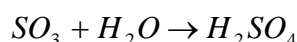
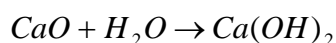
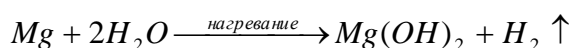
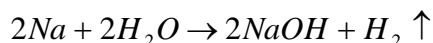
По своим физическим свойствам **вода** – жидкость, без запаха и вкуса.

Вода является универсальным растворителем и хорошо растворяет ионные соединения и вещества с полярными ковалентными связями, но плохо – неполярные вещества. Объясняется это высокой диэлектрической проницаемостью воды как следствие полярности её молекул.

Вода обладает свойствами слабого электролита и в очень малой степени диссоциирует на ионы:



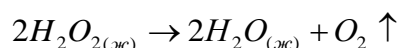
В химическом отношении вода довольно активна. Самые активные металлы вытесняют из неё водород, а оксиды многих металлов и неметаллов с водой дают основания и кислоты:



Вода обладает каталитической активностью, без неё не протекают некоторые реакции: хлор не реагирует с металлами, HF не разъедает стекло, натрий не окисляется в атмосфере воздуха.

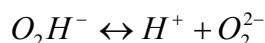
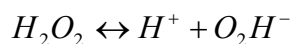
22.1.2. Пероксид водорода и его окислительно-восстановительные свойства

Пероксид водорода H_2O_2 – нестойкое соединение, разлагается на свету со взрывом:

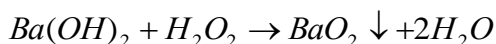


Однако водные растворы пероксида водорода более устойчивы и способны храниться в темном месте довольно долгое время.

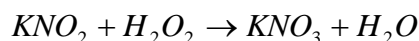
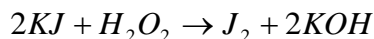
H_2O_2 – слабая двухосновная кислота ($K_1=2,6 \cdot 10^{-12}$), способная к диссоциации в незначительной степени в основном по первой ступени:



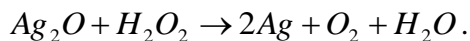
Пероксид водорода реагирует с некоторыми основаниями, при этом образуются вещества, которые можно рассматривать как соли H_2O_2 :



В молекуле пероксида водорода кислород находится в степени окисления -1. Для пероксида водорода характерна окислительно-восстановительная двойственность: в зависимости от условий он может быть либо окислителем, либо восстановителем. Так, в реакциях с более сильными восстановителями он окислитель:



а в реакции с сильными окислителями пероксид водорода восстановитель:



Вопросы для самоконтроля

1. Какую степень окисления может проявлять водород в своих соединениях? Приведите примеры реакций, в которых газообразный водород играет роль окислителя, и в которых – восстановителя?
2. Какие свойства может проявлять пероксид водорода в окислительно-восстановительных реакциях?
3. По какой химической реакции из гидридов щелочных металлов выделяется водород?
4. К 150 г раствора пероксида водорода прибавили немного диоксида марганца. Выделившийся кислород при н.у. занял объём 10^{-3} м^3 . Вычислить массовую долю пероксида водорода в исходном растворе.
5. Сколько литров водорода будет израсходовано для восстановления 24 г оксида меди (II)?
6. Сколько литров водорода при н.у. получится при действии 13 г цинка на раствор соляной кислоты?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Третьяков, Ю.Д.* Неорганическая химия. Химия элементов /Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 520 с.
2. *Гринвуд, Н.Н.* Химия элементов /Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бинوم, 2008. – 1267 с.
3. *Вольхин, В.В.* Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.

Дополнительная

1. *Захарова, Т.В.* Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии /Т.В. Захарова, Г.В. Макушова, Л.Ф. Кожина. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 264 с.
2. *Лидин, Р.А.* Химические свойства неорганических веществ /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колос, 2006. – 480 с.
3. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: «Интеграл – Пресс, 2006. – 240 с.
4. *Рассадкин, Ю.П.* Вода обыкновенная и необыкновенная /Ю.П. Рассадкин. – М.: Галерея СТО, 2008. – 840 с.

Лекция 23

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ЭЛЕМЕНТОВ. ХИМИЯ S – ЭЛЕМЕНТОВ

23.1. Щелочные металлы и их важнейшие соединения

В эту подгруппу входят **Li, Na, K, Rb, Cs, Fr**, называемые щелочными металлами, так как щелочами являются их гидроксиды, растворимые в воде.

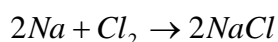
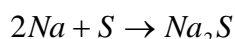
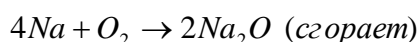
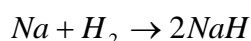
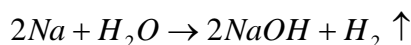
На внешнем электронном уровне атомов щелочных металлов по одному электрону ns^1 , который они легко отдают, проявляя степень окисления +1.

Это самые активные металлы, восстановительные свойства выражены у них особенно ярко и усиливаются от Li к Fr.

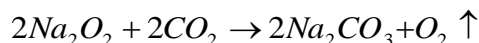
В природе щелочные металлы встречаются только в виде солей: сульфатов, хлоридов, силикатов и др. Кислород воздуха окисляет их уже при комнатной температуре, поэтому хранят их под слоем керосина.

Щелочные металлы, как правило, серебристо-белого цвета, легко режутся ножом, легко окисляются кислородом воздуха, поэтому их хранят под слоем керосина.

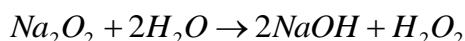
Рассмотрим типичные свойства щелочных металлов на примере натрия. Он бурно взаимодействует с водой и образует соединения со многими элементарными окислителями, образуя гидрид, оксид, сульфид, галогениды:



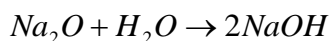
В избытке кислорода образуется **пероксид натрия Na_2O_2** . Он может взаимодействовать с CO_2 с образованием кислорода:



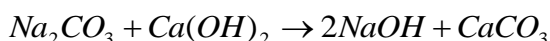
Пероксид натрия легко разлагается водой:



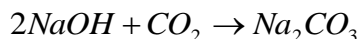
При сплавлении Na_2O_2 с металлическим натрием образуется **оксид натрия Na_2O** , который, присоединяя воду, превращается в гидроксид:



Получают NaOH и взаимодействием карбоната натрия с гидроксидом кальция (каустическая сода):



Химически чистый **NaOH** – очень гигроскопическое вещество, которое на воздухе быстро покрывается слоем карбоната натрия:



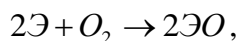
Используется гидроксид натрия NaOH в мыловаренной, кожевенной, фармацевтической промышленности.

23.2. Щёлочноземельные металлы и их важнейшие соединения

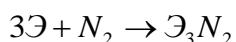
К этой подгруппе относятся **Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra**. Они объединены общим названием «щёлочноземельные» элементы, так как их гидроксиды обладают свойствами щелочей (кроме $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$), а оксиды сходны с оксидами алюминия и тяжелых металлов, так называемых «земель».

Восстановительная способность этих элементов возрастает от Be к Ra, но в целом они менее активны, чем щелочные металлы.

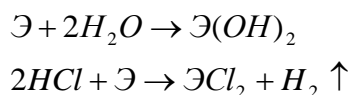
Для этих элементов в соединениях характерна степень окисления +2. Все металлы этой группы сгорают на воздухе:



а при высоких температурах взаимодействуют с азотом, образуя нитриды:



Кроме бериллия, все металлы этой группы взаимодействуют с водой, а из кислот (кроме азотной) вытесняют водород:



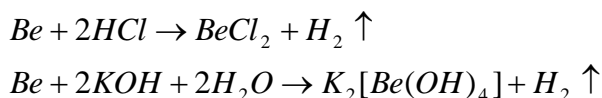
разбавленную азотную кислоту HNO_3 восстанавливают до иона NH_4^+ :



Со щелочами элементы ПА подгруппы (кроме бериллия) не взаимодействуют.

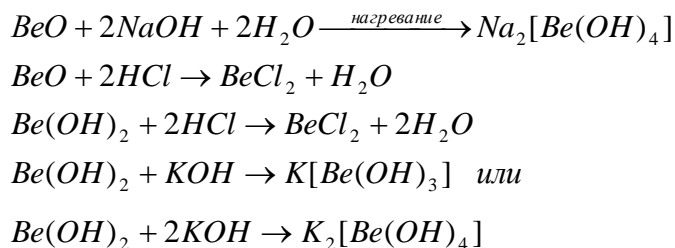
23.2.1. Особенности свойств бериллия

Особенностью бериллия является то, что он обладает двойственной химической природой – амфотерностью. Он растворяется как в кислотах, так и в щелочах:



Концентрированная азотная кислота при обычной температуре на бериллий не действует (пассивация).

Оксид бериллия BeO и соответствующий ему **гидроксид $\text{Be}(\text{OH})_2$** также обладают амфотерностью:

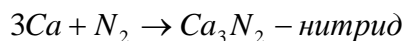
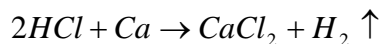
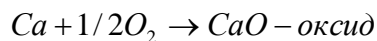


Все соединения бериллия весьма токсичны.

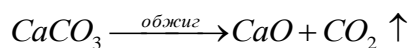
23.2.2. Кальций

Чистый **кальций** – это белый, твёрдый, ковкий металл. В природе встречается в виде минералов: CaCO_3 – известняк, мрамор или мел; $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ – доломит, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – фосфорит и др.

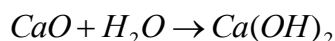
Кальций – сильный восстановитель, большинство его соединений имеет ионное строение. На воздухе кальций воспламеняется, легко вытесняет водород из разбавленных кислот (кроме азотной), непосредственно соединяется с другими элементами, образуя нитрид, карбид, гидрид, фосфид и другие соединения:



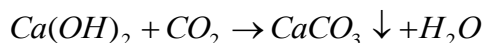
Оксид кальция – негашеная известь, получают обжигом известняка:



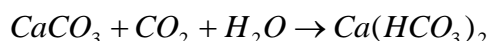
Оксиду кальция соответствует гидроксид кальция, который получается разложением CaO водой:



Суспензия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ называется **известковым молоком**, ее используют в строительном деле как вяжущий материал для скрепления кирпичей и штукатурки. В основе процесса реакция:



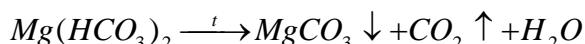
Солей кальция всегда много в природной воде, что объясняется заметной растворимостью гипса. Кроме того, в присутствии CO_2 растворяются в воде карбонаты магния и кальция:



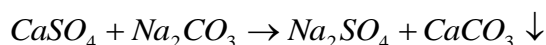
Воду, содержащую соли кальция и магния в виде гидрокарбонатов, считают жёсткой.

Различают временную или карбонатную жесткость, обусловленную содержанием в воде гидрокарбонатов кальция или магния и постоянную (некарбонатную) жесткость воды.

Временная жёсткость легко устраняется при кипячении. При этом гидрокарбонаты переходят в карбонаты, оседая на стенках сосуда (котла) в виде накипи:



Постоянная жёсткость, обусловленная содержанием в воде сульфатов кальция и магния, не устраняется при кипячении. Такую жесткость устраняют химическим путем, например:



Сумму карбонатной и постоянной жесткости называют **общей жесткостью**. В нашей стране её характеризуют числом миллиэквивалентов ионов Ca^+ и Mg^+ , содержащихся в 1 литре воды.

Перед использованием воды для технических целей практикуется её умягчение, для чего используются сода Na_2CO_3 и гашёная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, осаждающие ионы жесткости в виде карбонатов.

Недостаток кальция задерживает развитие и рост корневой системы растений, а у животных вызывает рахит, ослабление сердечной деятельности. Недостаток магния в почве как микроэлемент вызывает заболевания растений, а при низком содержании его в кормах – заболевания сельскохозяйственных животных. Магний входит в состав хлорофилла, участвует в процессе фотосинтеза и других биологических процессах.

Вопросы для самоконтроля

1. Какой объём займёт газ при н.у., выделившийся при прокаливании 7,4 г карбоната кальция?
2. Гидроксид какого из s-элементов может проявлять амфотерные свойства?
3. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций взаимодействия бериллия с раствором щёлочи; магния с концентрированной серной кислотой, имея в виду восстановление последней.
3. Как можно получить гидроксиды щелочных металлов?
3. Какие соединения называются гашёной и негашёной известью?
5. Почему металлы IA подгруппы называются щелочными?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Третьяков, Ю.Д.* Неорганическая химия. Химия элементов /Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 520 с.
2. *Гринвуд, Н.Н.* Химия элементов /Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бинум, 2008. – 1267 с.
3. *Вольхин, В.В.* Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.

Дополнительная

1. *Захарова, Т.В.* Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии /Т.В. Захарова, Г.В. Макушова, Л.Ф. Кожина. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 264 с.
2. *Лидин, Р.А.* Химические свойства неорганических веществ /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колос, 2006. – 480 с.
3. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: «Интеграл – Пресс, 2006. – 240 с.
4. *Рассадкин, Ю.П.* Вода обыкновенная и необыкновенная /Ю.П. Рассадкин. – М.: Галерея СТО, 2008. – 840 с.

Лекция 24

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА Р – ЭЛЕМЕНТОВ IIIA и IVA ПОДГРУПП

К элементам р-электронного семейства (всего их 30) относятся элементы IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA и VIIIA групп.

Строение внешнего электронного уровня у атомов этих элементов изменяется от ns^2ns^1 до ns^2np^6 , где n – номер периода.

У р-элементов (кроме алюминия) восстановительная активность выражена сравнительно слабо.

Валентными у р-элементов являются s- и р-электроны внешнего электронного уровня; высшая положительная степень окисления этих элементов в соединениях равна номеру группы, в которой они расположены.

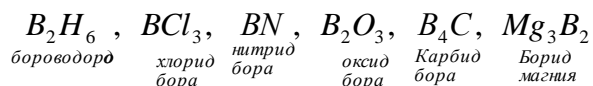
24.1. Элементы IIIA подгруппы

Эта подгруппа представлена элементами: **B, Al, Ga, In, Tl**, из которых бор и алюминий широко распространены в природе, а галлий, индий и талий относятся к редким.

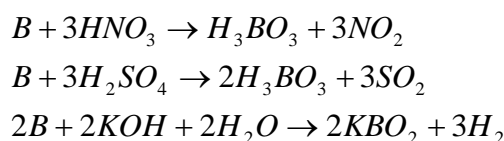
Бор – неметалл, алюминий амфотерен, у галлия, индия и талия преобладают металлические свойства. Наиболее характерная в соединениях степень окисления этих элементов +3.

24.1.1. Бор

По свойствам **бор** очень сходен с кремнием и углеродом, в обычных условиях – весьма инертен, но становится очень активным при повышенной температуре. Он образует соединения с водородом, галогенами, азотом, кислородом, фосфором и некоторыми металлами:



С разбавленными кислотами бор не взаимодействует, но концентрированные азотная и серная кислоты окисляют его до борной кислоты. Растворяется бор и в концентрированных щелочах:

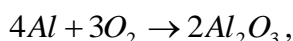


Практическое значение имеют **оксид бора** – B_2O_3 , используемый для производства легкоплавких эмалей и глазури, а также специальных сортов стекла; **бура** – $Na_2B_4O_7$ и **борная кислота** – H_3BO_3 применяются в медицине как антисептики. Сам бор имеет биологическое значение в качестве микроэлемента.

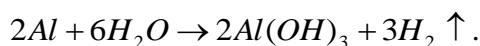
24.1.2. Алюминий. Амфотерность алюминия

У **алюминия** металлические свойства выражены сильнее, чем у бора, но многие его соединения имеют ковалентный характер. В отличие от бора, атомы алюминия имеют вакантные d-электронные орбитали, поэтому они являются акцепторами электронов и выступают в роли комплексообразователей с координационными числами 4 или 6.

На воздухе алюминий покрывается защитной пленкой оксида:

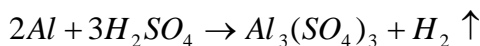
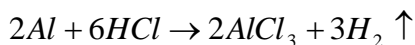


а в воде – защитной плёнкой гидроксида алюминия:

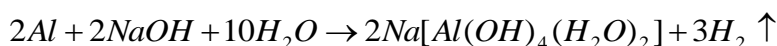


Если эти плёнки разрушить, то алюминий очень быстро корродирует.

Холодная концентрированная HNO_3 с алюминием не взаимодействует (пассивация), но в разбавленной H_2SO_4 и HCl (при нагревании) он растворяется:

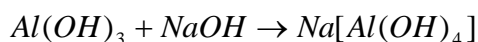
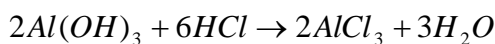
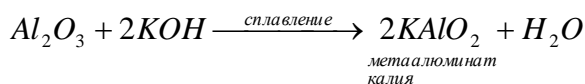
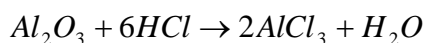


Алюминий – амфотерен, поэтому он взаимодействует и со щелочами:



Как и бор, алюминий образует соединения с азотом – AlN (нитрид), серой – Al_2S_3 (сульфид), фосфором – AlP (фосфид), галогенами – $AlHal_3$ (галогениды). С кислородом образует оксид Al_2O_3 , встречающийся в природе в виде корунда, второго по твёрдости вещества после алмаза.

Al_2O_3 и соответствующий ему гидроксид $Al(OH)_3$ также амфотерны и образуют соли как с кислотами, так и со щелочами:



Большие количества алюминия используется для производства легких сплавов. В электронике из алюминия изготавливают провода. Практикуется покрытие алюминием металлических поверхностей. Используется он и как восстановитель при выплавке металлов (алюмотермия).

Вопросы для самоконтроля

1. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений: $B \rightarrow H_3BO_3 \rightarrow Na_2B_4O_7 \rightarrow H_3BO_3$.
2. Покажите, как алюминий взаимодействует с кислотами.
3. Какой объём углекислого газа потребуется для получения гидрокарбоната кальция из 7,4 г гидроксида кальция?
4. Сколько литров кислорода необходимо для сжигания 120 г углерода?
5. Карбонат натрия разлагается при нагревании на CaO и CO_2 . Какая масса природного известняка, содержащего 90% $CaCO_3$ потребуется для получения 7 т негашёной извести?
6. Рассчитайте, сколько м³ углекислого газа при н.у. можно получить из 1,5 т известняка, содержащего 90 % $CaCO_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Третьяков, Ю.Д. Неорганическая химия. Химия элементов /Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 520 с.
2. Гринвуд, Н.Н. Химия элементов /Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бинум, 2008. – 1267 с.
3. Вольхин, В.В. Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.

Дополнительная

1. *Захарова, Т.В.* Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии /Т.В. Захарова, Г.В. Макушова, Л.Ф. Кожина. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 264 с.

2. *Лидин, Р.А.* Химические свойства неорганических веществ /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колос, 2006. – 480 с.

3. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: «Интеграл – Пресс, 2006. – 240 с.

Лекция 25

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА Р – ЭЛЕМЕНТОВ IIIA и IVA ПОДГРУПП

25.1. Р-элементы IVA подгруппы

Данная подгруппа представлена элементами: **C, Si, Ge, Sn, Pb**. На внешнем электронном уровне атомов этих элементов по четыре электрона, из которых неспарены два р-электрона. Но при возбуждении s-электрон переходит на р-подуровень. Поэтому чаще всего в соединениях эти элементы четырехвалентны и проявляют степень окисления +4. Однако в ряду C, Si, Ge, Sn, Pb прочность этих соединений убывает.

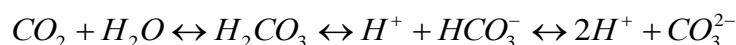
Элементы этой подгруппы могут проявлять в соединениях степень окисления +2, причем прочность соединений в том же ряду возрастает.

Кроме того, эти элементы образуют водородные соединения, в которых степень окисления их -4, однако прочность таких соединений с ростом порядкового номера элемента убывает.

25.1.1. Углерод. Физические и химические свойства углерода

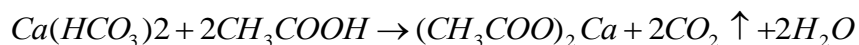
В природе **углерод** встречается в виде нескольких аллотропных модификаций: алмаз, графит, карбин и др.

С кислородом углерод образует два оксида **CO** и **CO₂**, причем только **CO₂** является кислотным, ему соответствует слабая **угольная кислота H₂CO₃**, существующая только в растворе, где устанавливается равновесие:

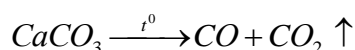


Соли угольной кислоты – это **карбонаты** (CaCO₃, Na₂CO₃) и **гидрокарбонаты** (Ca(HCO₃)₂ и NaHCO₃). Их растворы имеют щелочную среду вследствие гидролиза.

Даже слабые кислоты вытесняют угольную из растворов ее солей:



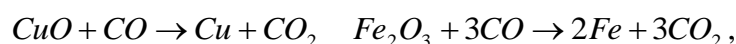
Карбонаты легко разлагаются при нагревании:



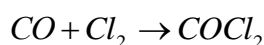
CaCO₃ в природе – это **мел, мрамор, известняк**. Известняк под влиянием воды, оксида углерода (IV) воздуха растворяется, превращаясь в гидрокарбонат. Последний попадает в водоёмы, где используется их обитателями для построения известковых скелетов, раковин:



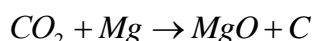
Оксид углерода (II) CO – сильный восстановитель, восстанавливает при нагревании оксиды до свободных металлов:



соединяется с хлором, образуя фосген, очень ядовитое вещество:

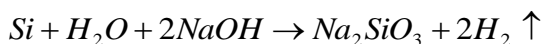


Оксид углерода (IV) CO₂ – слабый окислитель и лишь активные металлы отнимают у него кислород:



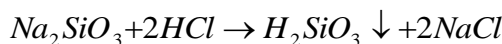
25.1.2. Кремний

Кремний устойчив к действию кислот (кроме плавиковой HF), но зато растворяется в щелочах:



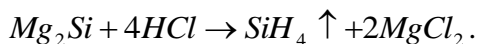
Как и углерод, кремний образует два оксида SiO и SiO₂, нерастворимые в воде.

SiO₂ соответствует очень слабая (слабее угольной) **кремниевая кислота**, получаемая косвенным путем из солей:



Силикаты калия и натрия (Na₂SiO₃, K₂SiO₃) называют **растворимым стеклом** и используют в качестве клея, а также для пропитки тканей и древесины с целью придания им огнеупорности. В состав обычного стекла входит SiO₂.

Кремнезём входит и в состав керамики. Действием кислоты на силициды получают **силан**. Силан ядовит.



Вопросы для самоконтроля

1. Какие из солей угольной кислоты имеют наибольшее промышленное значение?
2. Как получить CO₂ в промышленности и в лаборатории?
3. Какую степень окисления может проявлять кремний в своих соединениях? Приведите примеры.
4. Какие соединения называются карбидами?
5. В чём различие между углеродом и кремнием по отношению к концентрированным кислотам?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Третьяков, Ю.Д.* Неорганическая химия. Химия элементов /Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 520 с.
2. *Гринвуд, Н.Н.* Химия элементов /Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бинوم, 2008. – 1267 с.
3. *Вольхин, В.В.* Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.

Дополнительная

1. *Захарова, Т.В.* Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии /Т.В. Захарова, Г.В. Макушова, Л.Ф. Кожина. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 264 с.
2. *Лидин, Р.А.* Химические свойства неорганических веществ /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колос, 2006. – 480 с.
3. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: «Интеграл – Пресс, 2006. – 240 с.

Лекция 26

Р-ЭЛЕМЕНТЫ VA ПОДГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

26.1. Общая характеристика элементов VA подгруппы

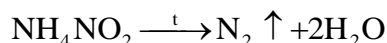
В главную подгруппу V группы входят элементы **N, P, As, Sb, Bi**. Строение внешнего электронного уровня атомов этих элементов ns^2np^3 , где n – номер периода. Эти элементы, имея на внешнем электронном уровне 5 электронов, характеризуются в целом как неметаллы. Однако, с увеличением порядкового номера в ряду N – Bi, наблюдается ослабление неметаллических свойств и нарастание металлических. Последние заметны у мышьяка, у сурьмы; сурьма приблизительно в равной степени обладает и теми и другими свойствами, а у висмута преобладают металлические свойства. Высшая положительная степень окисления атомов этих элементов равна +5, а низшая, отрицательная – 3.

26.1.1. Азот

В природе азот большей частью находится в свободном состоянии. Это главный компонент воздуха (78%). Встречается азот и в связанном состоянии в виде натриевой селитры NaNO_3 , содержится в почве в виде солей азотной кислоты. В виде сложных органических соединений азот входит в состав всех живых организмов (аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты).

Азот – газ, без цвета и запаха с очень малой растворимостью в воде.

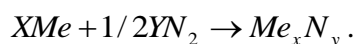
В лаборатории азот получают разложением нитрита аммония:



Для промышленных нужд – ректификацией воздуха.

Молекула азота – двухатомна, связь между атомами азота тройная и очень прочная.

В обычных условиях азот весьма инертен, при комнатной температуре реагирует лишь с литием, но при нагревании реагирует со многими металлами, образуя нитриды:

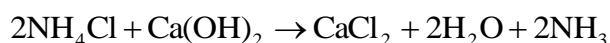


Реагирует с водородом и кислородом. С водородом азот вступает во взаимодействие при высоких температурах и давлении, в присутствии катализатора. С кислородом реакция начинается при 3000-4000⁰С.

Азот не поддерживает горения и дыхания, основное применение находит в производстве аммиака.

26.1.2. Аммиак. Соли аммония

Аммиак NH_3 – бесцветный газ, с резким запахом. В лаборатории его получают при нагревании хлорида аммония с гашеной известью:



В промышленных масштабах аммиак получают по реакции:

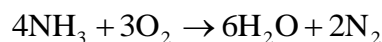


которую ведут при температуре около 500⁰С и повышенном давлении.

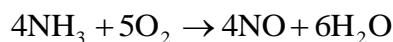
Аммиак очень хорошо растворим в воде, его 10%-ный водный раствор называют **нашатырным спиртом**.

В химическом отношении аммиак довольно активен и вступает в реакции со многими веществами, где играет роль восстановителя.

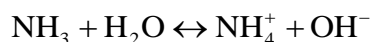
Аммиак горит зеленоватым пламенем, при горении образуется свободный азот:



В присутствии катализатора аммиак окисляется до оксида азота NO:

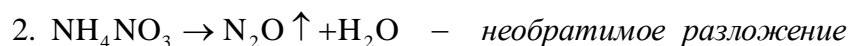
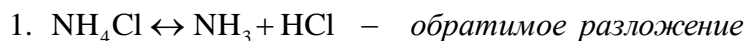


Взаимодействие аммиака с водой приводит не только к образованию гидрата аммония, но и частично иона аммония:



В результате концентрация гидроксид - ионов OH^- в растворе возрастает. Именно поэтому водные растворы аммиака обладают щелочной реакцией. По установившейся традиции водный раствор аммиака принято изображать формулой NH_4OH и называть *гидроксидом аммония* или *нашатырным спиртом*, а щелочную реакцию раствора рассматривают как результат диссоциации молекул NH_4OH .

Аммиак – слабое основание, $K_d=1,8 \cdot 10^{-5}$, поэтому соли аммония в растворах гидролизуются. Соли аммония термически неустойчивы и при нагревании разлагаются:



Жидкий аммиак применяют в холодильных установках в качестве хладагента; его водные растворы используются в химических лабораториях как слабое основание, используют их также в медицине и быту.

Большие количества аммиака идет на производство азотной кислоты и других азотсодержащих веществ.

Вопросы для самоконтроля

1. В каком газообразном соединении азот проявляет свою низшую степень окисления?
2. Сколько литров аммиака, измеренного при н.у., можно получить из смеси 50 г хлорида аммония с 50 г гидроксида калия?
3. Какой объём займёт при испарении 1 л жидкого азота плотностью $0,81 \text{ г/см}^3$?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Третьяков, Ю.Д.* Неорганическая химия. Химия элементов /Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 520 с.
2. *Гринвуд, Н.Н., Эрншо, А.* Химия элементов /Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бином, 2008. – 1267 с.
3. *Вольхин, В.В.* Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.

Дополнительная

1. *Захарова, Т.В.* Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии /Т.В. Захарова, Г.В. Макушова, Л.Ф. Кожина. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 264 с.
2. *Лидин, Р.А.* Химические свойства неорганических веществ /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колос, 2006. – 480 с.

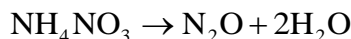
Лекция 27

Р-ЭЛЕМЕНТЫ VA ПОДГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

27.1. Оксиды азота

Азот образует несколько оксидов: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 , из которых N_2O и NO являются несолеобразующими, а остальные – солеобразующими.

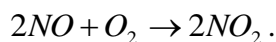
N_2O получают обычно термическим разложением нитрата аммония:



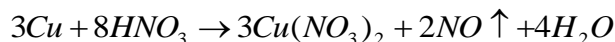
Это бесцветный газ со слабым приятным запахом и сладковатым вкусом. В небольших дозах его используют в медицине для анестезии, в больших дозах он возбуждает нервную систему, поэтому этот оксид называют *веселящим газом*. Иногда этот газ в смеси с кислородом применяют для наркоза, так как он притупляет болевую чувствительность.

Ни с водой, ни с кислотами, ни со щелочами оксид азота (I) не растворяется.

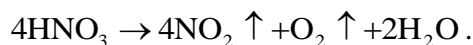
NO – бесцветный газ, малорастворимый в воде. Он постоянно образуется в атмосфере во время грозы. Легко окисляется кислородом воздуха:



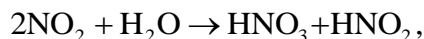
В лаборатории оксид азота (II) получают взаимодействием 30-35%-ной HNO_3 с медью:



NO_2 – бурый газ со специфическим запахом, сильно раздражает дыхательные пути, ядовит. Он всегда выделяется при разложении концентрированной азотной кислоты:



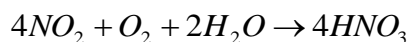
При взаимодействии этого оксида с водой образуются азотная и азотистая кислоты:



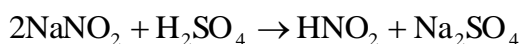
а при взаимодействии со щелочами образуется смесь нитрата и нитрита:



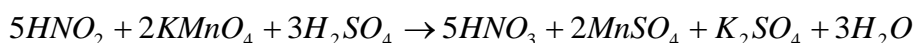
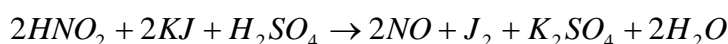
В присутствии кислорода воздуха и воды NO_2 превращается в азотную кислоту. Эта реакция используется в современных способах получения азотной кислоты:



Оксид азота (III), или **азотистый ангидрид** N_2O_3 представляет собой темно-синюю жидкость, уже при низких температурах разлагающуюся на NO и NO_2 . Этому оксиду соответствует слабая азотистая кислота, существующая только в водных растворах. Получают азотистую кислоту действием на её соли разбавленной серной кислоты:



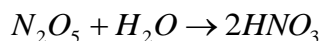
Азотистая кислота проявляет окислительно-восстановительную двойственность: под действием окислителей окисляется до HNO_3 , а при действии восстановителей – восстанавливается обычно до NO :



Значительно устойчивее соли азотистой кислоты – **нитриты**. Степень окисления азота в нитритах промежуточная +3, поэтому, в зависимости от условий в реакциях, они могут вести себя как окислители, и как восстановители.

Оксид азота (V), или азотный ангидрид N_2O_5 – неустойчивое вещество, разлагающееся на NO_2 и O_2 .

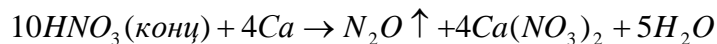
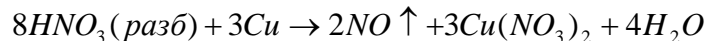
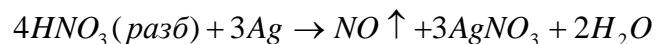
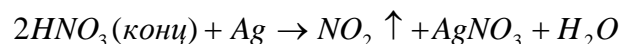
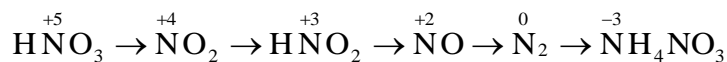
Оксид азота (V) – очень сильный окислитель. Многие органические вещества при соприкосновении с ним воспламеняются. В воде N_2O_5 хорошо растворяется с образованием азотной кислоты:



27.1.1. Азотная кислота и её соли

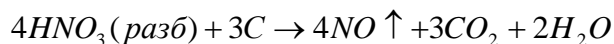
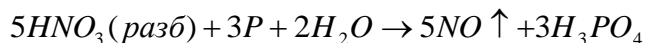
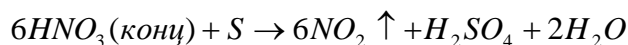
Химическая промышленность производит огромные количества азотной кислоты. Современный способ получения основан на каталитическом окислении аммиака.

Азотная кислота относится к сильным кислотам, однако является непрочной, поэтому её хранят в прохладном и темном месте. Она – сильнейший окислитель, азот в ней находится в степени окисления +5 и электроны может только присоединять. Во всех реакциях HNO_3 играет роль только окислителя, при этом она последовательно может восстанавливаться до следующих соединений:

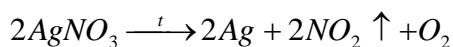
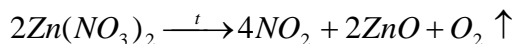
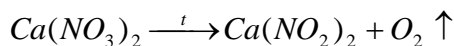


Как правило, при взаимодействии азотной кислоты (любой концентрации) с металлами водород не выделяется. Концентрированная азотная кислота не действует на железо, хром и алюминий, так как «пассивирует» их.

Некоторые неметаллы (сера, фосфор, уголь) также окисляются азотной кислотой:



Одноосновная азотная кислота образует только средние соли – **нитраты**. При обычных температурах нитраты устойчивы, но при нагревании разлагаются с выделением кислорода. Состав других продуктов реакции зависит от положения металла в ряду напряжений.



Нитраты натрия, калия, аммония, кальция называются **селитрами** и используются в качестве эффективных азотных удобрений для сельскохозяйственных культур.

27.2. Фосфор

В свободном виде в природе **фосфор** не встречается, однако является неременной составной частью растительных и животных белков.

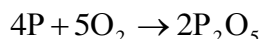
Для фосфора известно несколько аллотропных модификаций: белый, красный и черный, различающихся строением кристаллической решётки и числом атомов фосфора в молекуле.

27.2.1. Оксиды фосфора, фосфорные кислоты

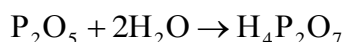
Оксид фосфора (III) P_2O_3 получается при сгорании фосфора при недостатке кислорода. Этому оксиду соответствует **фосфористая кислота**, которая, как и P_2O_3 , обладает свойствами восстановителя:



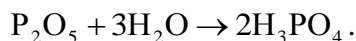
Оксид фосфора (V) P_2O_5 получается при горении фосфора на воздухе или кислорода:



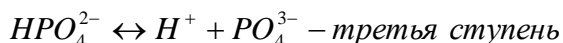
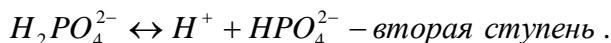
При других температурах возможно получение **дифосфорной (пирофосфорной) кислоты**:



или **ортофосфорной кислоты**:



Химически чистая ортофосфорная кислота имеет вид бесцветных прозрачных кристаллов, она не ядовита, хорошо растворима в воде. Как трёхосновная кислота средней силы, ортофосфорная кислота диссоциирует в три ступени:



Средние соли называют **ортофосфатами**, кислые – **гидро** - и **дигидрофосфатами** (Na_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4).

Все дигидрофосфаты растворимы в воде. Из гидрофосфатов и средних фосфатов растворимы только соли щелочных металлов и аммония.

Соли ортофосфорной кислоты используют в качестве удобрений.

Вопросы для самоконтроля

1. Почему азотистая кислота может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства?
2. Сколько мл 4н раствора азотной кислоты требуется для растворения 10 г меди?
3. Применяемая в лабораторной практике азотная кислота содержит 65% HNO_3 . Какова молярная концентрация этой кислоты? Плотность раствора равна 1,391 г/мл.
4. Определите массовую долю азотной кислоты в растворе, если 200 г этого раствора нейтрализуют 11,2 г гидроксида калия.
5. Найдите массовую долю азотной кислоты, если при растворении меди в 100 г раствора кислоты выделилось 11,2 л бурого газа при н.у.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Третьяков, Ю.Д.* Неорганическая химия. Химия элементов /Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 520 с.
2. *Гринвуд, Н.Н., Эрншо, А.* Химия элементов /Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бином, 2008. – 1267 с.
3. *Вольхин, В.В.* Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.

Дополнительная

1. *Захарова, Т.В.* Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии /Т.В. Захарова, Г.В. Макушова, Л.Ф. Кожина. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 264 с.
2. *Лидин, Р.А.* Химические свойства неорганических веществ /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колос, 2006. – 480 с.
3. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: «Интеграл – Пресс, 2006. – 240 с.

Р-ЭЛЕМЕНТЫ VIA ПОДГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

28.1. Элементы VIA подгруппы

К элементам VIA подгруппы относятся **O, S, Se, Te, Po**. Кислород, сера, селен, теллур являются неметаллами и объединены общим названием *«халькогены»*, что означает *«образующие руды»*. Полоний является радиоактивным металлом.

Строение внешнего электронного уровня атомов этих элементов ns^2np^4 , при этом неспаренными являются два р-электрона, за счёт которых они могут образовывать по две ковалентных связи.

Особенностью атома кислорода является то, что у него нет d-электронной орбитали, поэтому его валентность в соединениях постоянна и равна двум.

У остальных халькогенов имеется d-электронный подуровень, куда могут переходить s - и p - электроны при возбуждении. Поэтому сера, селен и теллур в соединениях могут проявлять валентность не только 2, но 4 и 6.

В халькогенидах, а также в соединениях с водородом, халькогены проявляют степень окисления -2. В соединениях с кислородом и другими неметаллами сера, селен, теллур могут иметь степень окисления +2, +4, +6. Кислород, который уступает по электроотрицательности фтору, имеет во фториде кислорода OF_2 степень окисления +2, в пероксиде водорода -1, в остальных соединениях -2.

В ряду O, S, Se, Te окислительная способность электронейтральных атомов уменьшается, а восстановительная активность отрицательных ионов растёт.

Халькогены непосредственно взаимодействуют с галогенами. Они не растворяются в разбавленной соляной и серной кислотах. Азотная кислота окисляет (при нагревании) серу до серной кислоты H_2SO_4 , а селен и теллур до селенистой H_2SeO_3 и теллуристой H_2TeO_3 кислот. Селен обладает свойствами полупроводника.

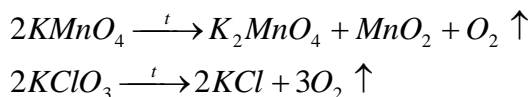
28.1.1. Кислород. Озон

Кислороду принадлежит особая роль на Земле, так как он взаимодействует с большинством химических элементов (кроме гелия, неона и аргона). В воздухе 20,9% (об.) кислорода.

Встречается кислород в виде двух аллотропных модификаций: O_2 – кислород и O_3 – озон.

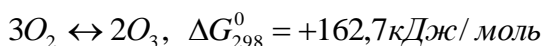
Кислород – газ, без цвета и запаха, с небольшой растворимостью в воде. Он образует прочные двухатомные молекулы O_2 .

Впервые кислород был получен **Шееле** (1772 г.), а затем **Пристли** (1774 г.). В промышленности кислород получают ректификацией воздуха, в лаборатории – разложением перманганата или хлората калия (бертолетовой соли):



Кислород – самый активный неметалл, поддерживает дыхание и горение. В процессе дыхания кислород соединяется с углеродом, выделяя теплоту. Следовательно, дыхание даёт всему живому необходимую энергию.

Во время грозы при электрических разрядах образуется озон:



Озон является сильнейшим окислителем, он уничтожает микроорганизмы. На этом основано его применение (отбеливание тканей, уничтожение запаха жиров и масел, дезинфекция воздуха в помещениях, обеззараживание питьевой воды).

Вопросы для самоконтроля

1. Перечислите аллотропные модификации, которые образуют кислород и сера.
2. Почему кислород не проявляет переменной валентности?
3. Осуществите превращения: $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$.
4. Сколько литров кислорода получится при разложении 100 г бертолетовой соли?
5. Сколько образуется литров кислорода при н.у. при разложении 100 г твёрдого перманганата калия?
6. Найдите массу молекулы кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Третьяков, Ю.Д.* Неорганическая химия. Химия элементов /Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 520 с.
2. *Гринвуд, Н.Н., Эрншо, А.* Химия элементов /Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бином, 2008. – 1267 с.
3. *Вольхин, В.В.* Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.

Дополнительная

1. *Захарова, Т.В.* Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии /Т.В. Захарова, Г.В. Макушова, Л.Ф. Кожина. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 264 с.
2. *Лидин, Р.А.* Химические свойства неорганических веществ /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колос, 2006. – 480 с.
3. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: «Интеграл – Пресс, 2006. – 240 с.

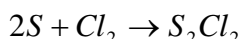
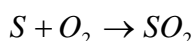
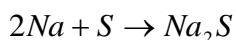
Лекция 29

P-ЭЛЕМЕНТЫ VIA ПОДГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

29.1. Сера и её важнейшие соединения

Сера известна с глубокой древности. Она широко распространена в природе и встречается как в свободном состоянии – «самородная» сера, так и в виде различных соединений. Входит в состав белков, особенно богаты серой белки волос человека.

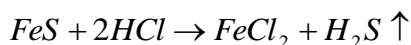
В химическом отношении сера – типичный неметалл, активно взаимодействует со многими металлами и некоторыми неметаллами (кислородом, водородом, галогенами):



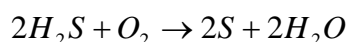
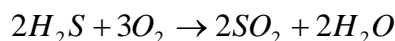
В сельском хозяйстве коллоидную серу используют для опыления растений против возбудителей грибковых заболеваний и некоторых вредителей. Зернохранилища и склады окуривают оксидом серы (II) SO_2 . Большие количества серы используется для вулканизации каучука.

29.1.1. Сероводород

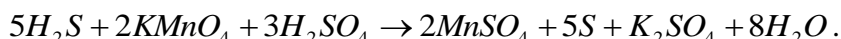
Важнейшим водородным соединением серы является **сероводород H_2S** , который в лабораторных условиях получают действием разбавленной соляной кислоты на сульфид железа (II):



Сероводород – бесцветный газ с запахом тухлых яиц, ядовит. Он горит, окисляясь до SO_2 , а при недостатке кислорода он окисляется до элементарной серы:



Сероводород – сильный восстановитель:

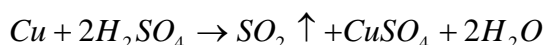
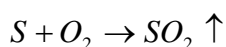


При растворении в воде сероводород образует слабую сероводородную кислоту, диссоциирующую в две ступени. Её соли – **сульфиды**.

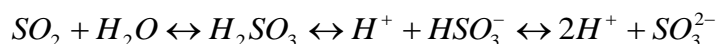
С кислородом сера образует несколько соединений, важнейшие из которых оксид серы (IV) SO_2 и оксид серы (VI) SO_3 .

29.1.2. Оксид серы (IV) и сернистая кислота

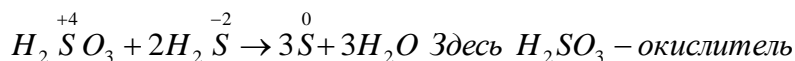
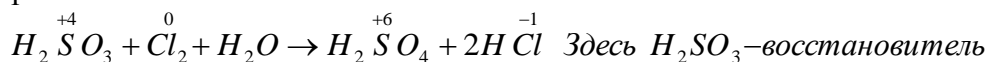
Оксид серы (IV) получается при горении серы, а также при взаимодействии соляной кислоты с сульфитом натрия, или концентрированной серной кислоты с медью:



При растворении его в воде образуется нестойкая **сернистая кислота** средней силы, существующая только в водных растворах в виде равновесия:



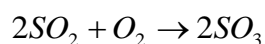
Обычно сернистая кислота играет роль восстановителя в окислительно-восстановительных реакциях, но так как степень окисления серы в ней +4, то в зависимости от условий она может выступать и в роли окислителя:



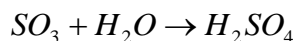
Сернистая кислота образует два ряда солей: кислые, например, $NaHSO_3$, $Ca(HSO_3)_2$ (*гидросульфиты*) и средние, например, Na_2SO_3 (*сульфиты*).

29.1.3. Оксид серы (VI) и серная кислота

Оксид серы (VI) SO_3 образуется при окислении SO_2 . В обычных условиях эта реакция протекает медленно, но в присутствии катализаторов сильно ускоряется:

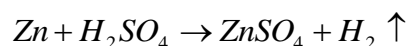


Оксид серы (VI), *серный ангидрид*, энергично соединяется с водой с образованием серной кислоты:



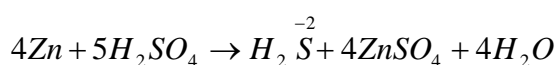
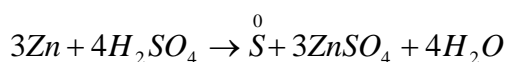
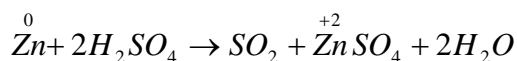
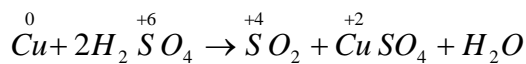
Химическая промышленность потребляет огромные количества серной кислоты, которую в технике получают контактным и нитрозным способом.

Химически чистая серная кислота – тяжёлая, маслянистая жидкость. Концентрированная серная кислота – сильнейший окислитель. Взаимодействие её с металлами зависит от ее концентрации. Так, из разбавленной серной кислоты металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, вытесняют водород:

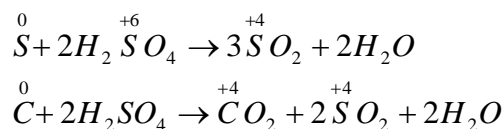


На металлы, стоящие в ряду напряжений правее водорода (Cu, Hg, Ag, Au, Pt), разбавленная серная кислота не действует.

Концентрированная серная кислота растворяет почти все металлы (кроме золота и платины). Водород при этом не выделяется, а получают продукты восстановления серной кислоты (SO_2 , S, H_2S), соль и вода. Так, малоактивная медь восстанавливает концентрированную серную кислоту до SO_2 , а при реакции с более активным цинком возможно восстановление до различных продуктов в зависимости от соотношения Zn: H_2SO_4 :



Концентрированная серная кислоты окисляет и некоторые неметаллы:



Применение серной кислоты многообразно. Она используется при получении фосфорных и азотных удобрений, пластмасс, искусственного волокна, красящих, лекарственных и взрывчатых веществ.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие реакции, в которых SO_2 является окислителем, Вам известны?
2. Как разбавленная и концентрированная серная кислота взаимодействует с металлами, стоящими в ряду напряжений до и после водорода?
3. Какой объём раствора серной кислоты с массовой долей 98% ($\rho=1,84$ г/мл) нужен для полного растворения 8 г меди? Какой объём газа выделится при этом при н.у.?
4. В пробирке смешаны растворы $NaCl$ и Na_2SO_4 . Как доказать, что в пробирке находятся соли соляной и серной кислот? Запишите уравнения реакций в молекулярной и сокращённой ионной форме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Третьяков, Ю.Д.* Неорганическая химия. Химия элементов /Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 520 с.
2. *Гринвуд, Н.Н., Эрншо, А.* Химия элементов /Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бином, 2008. – 1267 с.
3. *Вольхин, В.В.* Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.

Дополнительная

1. *Захарова, Т.В.* Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии /Т.В. Захарова, Г.В. Макушова, Л.Ф. Кожина. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 264 с.
2. *Лидин, Р.А.* Химические свойства неорганических веществ /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колос, 2006. – 480 с.
3. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: «Интеграл – Пресс, 2006. – 240 с.

P-ЭЛЕМЕНТЫ VIIA ПОДГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. ГАЛОГЕНЫ

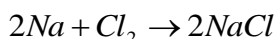
30.1. Общие сведения о галогенах

В VIIA подгруппу входят **галогены F, Cl, Br, J, At**, что в переводе с греческого означает «солерождающие». Своё название эти элементы получили за свойство непосредственно соединяться с металлами и образовывать типичные соли – **галиды** (фториды, хлориды, бромиды, йодиды).

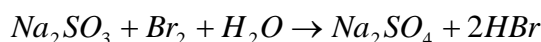
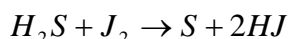
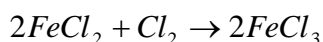
У атомов галогенов на внешнем электронном уровне по семь электронов: ns^2np^5 , до завершения оболочки им не хватает одного электрона. Поэтому галогены – сильнейшие окислители. Однако при переходе от фтора к астату окислительная активность нейтральных атомов уменьшается. У йода и астата появляются металлические признаки.

В природе галогены находятся исключительно в связанном состоянии. F и Cl – газы, Br – жидкость, J и At – твёрдые вещества. Все галогены обладают резким запахом и сильно раздражают слизистые оболочки дыхательных путей, вызывают сильное отравление.

Галогены сравнительно малорастворимы в воде. Они исключительно активны, способны взаимодействовать почти со всеми простыми веществами, проявляя свойства окислителей:



Окислительные свойства галогенов проявляются и при взаимодействии их со сложными веществами:



Галогеноводороды HЭ хорошо растворимы в воде и в растворах ведут себя как кислоты.

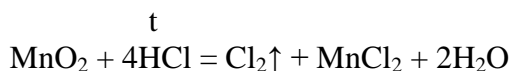
30.2. Хлор

Хлор открыт шведским аптекарем **Шееле в 1774 году**. У атома хлора на внешнем энергетическом уровне имеется семь электронов.

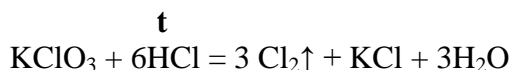
Обладая большой химической активностью, хлор в природе встречается только в виде солей. Хлор входит в состав большинства горных пород. Воды морей и океанов содержат от 0,8 до 3,5% NaCl. Важными природными соединениями хлора являются **хлорид калия KCl – сильвин** или смесь кристаллов хлорида калия и хлорида натрия **KCl·NaCl – сильвинит**.

В лаборатории хлор получают из концентрированной соляной кислоты, действуя на неё каким-либо сильным окислителем: диоксид марганца MnO_2 , бертолетовой солью $KClO_3$, перманганатом калия $KMnO_4$.

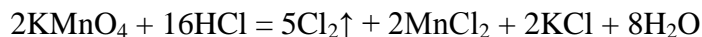
В кислой среде соединения марганца, окисляя вещества, переходят в соли со степенью окисления марганца +2. При нагревании диоксида марганца с соляной кислотой выделяется хлор:



Реакция между бертолетовой солью и соляной кислотой протекает при осторожном нагревании:



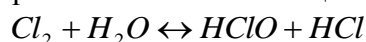
Для получения хлора удобнее пользоваться в качестве окислителя перманганатом калия. При приливании концентрированной соляной кислоты к KMnO_4 реакция идёт энергично по уравнению:



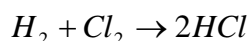
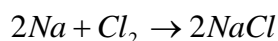
В промышленности хлор получают электролизом концентрированного раствора поваренной соли с применением диафрагмы. В *1879 году русские изобретатели Ф. Ващук и Н. Глухов* получили впервые в мире патент на получение хлора электролизом водного раствора поваренной соли.

Хлор – удушливый газ жёлто-зелёного цвета. Цветом хлора объясняется его название (от греч. «хлорос» - «зелёный»). Молекула хлора двухатомна, построена по ковалентному виду связи, неполярна. Газ хлор в 2,5 раз тяжелее воздуха.

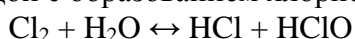
Хлор растворяется в воде, спирте, эфире, CCl_4 . При растворении хлора в воде один объём воды растворяет при 0°C около 5 объёмов хлора, при 20°C – 2,5 объёма хлора. **Раствор хлора в воде называется хлорной водой** и окрашен в зеленоватый цвет:



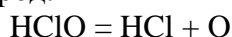
Хлор – очень активный неметалл, реагирует со многими простыми веществами (кроме углерода, кислорода, азота и благородных газов). Например, нагретый натрий сгорает в атмосфере хлора с образованием хлорида, а водород горит в хлоре с образованием хлороводорода:



Хлор частично гидролизуется водой с образованием хлорной воды:

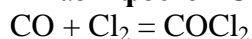


В правой части уравнения находится окислитель – **хлорноватистая кислота HClO** и восстановитель – **хлороводородная кислота HCl** ; реагируя между собой, они образуют свободный хлор, поэтому реакция образования хлорной воды не идёт до конца. Хлорная вода на свету из зеленовато-жёлтой становится бесцветной, потому что разлагается и при этом выделяется атомарный (активный) кислород:



Выделяющийся при этом атомарный кислород способен убивать микроорганизмы и обесцвечивать краски.

Хлор соединяется оксидом углерода на свету в присутствии катализатора (древесного угля). При этом образуется чрезвычайно ядовитый газ – **фосген COCl_2** :



С щелочами хлор образует соли. В зависимости от условий реакции получаются гипохлориты или хлораты. На холоде получают **гипохлориты**:



При нагревании растворов щелочей с хлором получают **хлораты**:

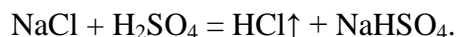


Свободный хлор применяют для обеззараживания (хлорирования) питьевой воды, а также для синтеза пестицидов. Также хлор применяют для отбеливания тканей и бумаги. В настоящее время этот галоген широко используют для получения соляной кислоты, хлоридов, гипохлоритов, хлорной извести, бертолетовой соли, красителей, пластмасс, лекарственных веществ.

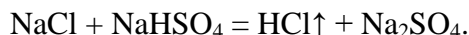
30.2.1. Хлороводород и соляная кислота

В лабораторных условиях **хлороводород** получают при взаимодействии поваренной соли или хлорида аммония с концентрированной серной кислотой при нагревании. При этом нелетучая серная кислота вытесняет летучий хлороводород из его соли. Процесс протекает в

две стадии: вначале при слабом нагревании (до 450⁰ С) получается кислая соль – гидросульфат натрия:



Затем при более сильном нагревании (до 700-800⁰С) процесс идёт до образования средней соли – сульфата натрия:



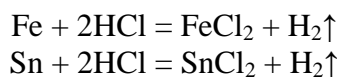
Для получения хлороводорода сульфат аммония предпочтительнее поваренной соли вследствие образования более рыхлого осадка (NH₄)₂SO₄.

Хлороводород – бесцветный газ с резким запахом, сильно раздражающий слизистые оболочки дыхательных путей. HCl не горит, и горения не поддерживает.

В безводном состоянии и при обычной температуре хлороводород не обладает кислотными свойствами, на железо не действует.

Во влажном воздухе HCl дымит, в сухом воздухе этого не происходит. Хлороводород очень хорошо растворяется в воде. **Раствор HCl в воде называется соляной кислотой.** Чистая соляная кислота представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом, техническая соляная кислота окрашена примесями (соли железа) в жёлтый цвет.

Соляная кислота является одноосновной сильной кислотой. При взаимодействии с железом и оловом получают соли с низшими степенями окисления, так как она является слабым восстановителем:

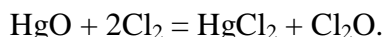


Соляная кислота применяется в производстве красителей, лекарственных веществ, хлорида аммония, угольной кислоты, в кожевенной промышленности. Она является составной частью желудочного сока человека и животных. Больше всего этой кислоты расходуется в промышленности на производство хлоридов.

30.2.2. Кислородные соединения хлора

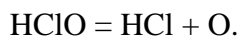
Хлор непосредственно с кислородом не соединяется. Все кислородные соединения хлора получены косвенным путём. Во всех таких соединениях хлор проявляет положительную степень окисления +1, +3, +5, +7.

Оксид хлора (I) Cl₂O получается при действии хлора на свежесождённый оксид ртути (II) при охлаждении:



Это газ светло-зелёного цвета, с запахом, напоминающим хлор, нестойк, легко взрывается. Хорошо растворяется в воде, образуя **хлорноватистую кислоту HClO**.

Эта кислота в виду неустойчивости её молекул не может существовать в чистом виде, а известна только в сильно разбавленных растворах золотисто-жёлтого цвета с резким запахом. Нестойкая хлорноватистая кислота самопроизвольно превращается в соляную кислоту с выделением атомарного кислорода и является сильным окислителем:

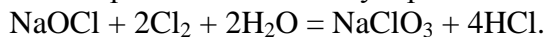


Ввиду малой прочности хлорноватистой кислоты обычно пользуются её солями, которые называются **гипохлоритами**.

В **1789 году французский химик Бертолле**, пропуская хлор в раствор поташа, получил очень сильное белящее средство – **жавелевую воду**:

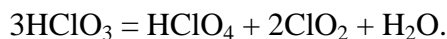


Раствор этих солей был назван «жавелевой водой» от местечка Javel (около Парижа). При получении жавелевой воды нельзя допускать избытка хлора, так как последний в отсутствие щёлочи превращает гипохлорит в хлорат и создаёт кислую реакцию среды:

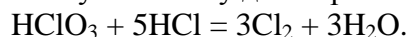


Хлорноватая кислота HClO₃ и её соли – хлораты.

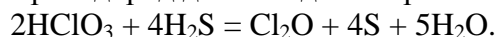
Эта кислота может существовать в 40-50%-ном водном растворе и является сильной. При нагревании разлагается на хлорную кислоту и диоксид хлора по уравнению:



Хлорноватая кислота окисляет соляную кислоту до хлора:



Также эта кислота окисляет сероводород до свободной серы:

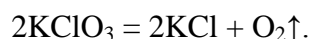


Соли хлорноватой кислоты носят названия хлораты, в растворах они окислителями не являются.

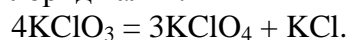
Хлораты получают при взаимодействии хлора с горячим раствором щёлочи при температуре 70-80⁰С. При этом получают две соли:



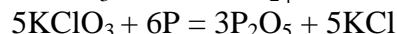
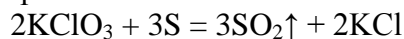
В 1786 году французский химик Бертолле установил формулу хлората калия, после чего эта соль была названа его именем. Бертолетова соль плавится при 334⁰С без разложения. При температуре 350-400⁰С соль разлагается в присутствии катализатора диоксида марганца с выделением кислорода:



При температуре 500⁰С в отсутствие катализатора в результате разложения бертолетовой соли получают перхлорат калия и хлорид калия:



Бертолетова соль – сильный окислитель, при растирании её с порошком серы или красного фосфора реакция сопровождается взрывом:



Бертолетова соль применяется в спичечном производстве, пиротехнике и сельском хозяйстве (в качестве гербицидов).

Вопросы для самоконтроля

1. Какие валентности и степени окисления характерны для галогенов в различных соединениях?
2. Как получают хлор в промышленности и лаборатории?
3. Вычислите, сколько мл 10%-ного раствора соляной кислоты плотностью 1,05 г/мл надо добавить для нейтрализации 40 г 12%-ного раствора гидроксида натрия.
4. Какая масса хлорида натрия необходима для приготовления 5 л 0,85%-ного физиологического раствора, если его плотность равна 1,01 г/мл?
5. 1,15 г расплавленного натрия внесли в колбу с 450 мл при н.у. хлора. Вычислите массу продукта реакции.
6. Сколько мл 2М раствора HCl надо израсходовать при взаимодействии с цинком для получения 5,6 л водорода?
7. Вычислите молярную и нормальную концентрации 20%-ного раствора хлорида кальция плотностью 1,178 г/мл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Третьяков, Ю.Д.* Неорганическая химия. Химия элементов /Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 520 с.
2. *Гринвуд, Н.Н., Эрншо, А.* Химия элементов /Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бином, 2008. – 1267 с.
3. *Вольхин, В.В.* Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.

Дополнительная

1. *Захарова, Т.В.* Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии /Т.В. Захарова, Г.В. Макушова, Л.Ф. Кожина. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 264 с.
2. *Лидин, Р.А.* Химические свойства неорганических веществ /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колос, 2006. – 480 с.

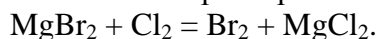
Лекция 31

Р-ЭЛЕМЕНТЫ VIIA ПОДГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. ГАЛОГЕНЫ

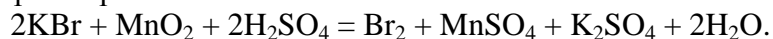
31.1. Бром

Бром открыт в *1826 году французским учёным Балларом*. Бром – активный неметалл, в природе встречается преимущественно в виде солей, важнейшим из которых является бромид магния $MgBr_2$

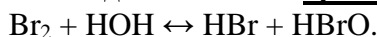
Баллар получил бром, пропуская хлор в маточный рассол, взятый из солёного озера. В настоящее время бром получают вытеснением хлора из рапы соляных озёр по уравнению:



В лаборатории бром получают окислением бромидов калия или натрия в кислой среде диоксидом марганца при нагревании:

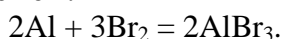


Бром – тёмно-бурая тяжёлая жидкость с плотностью 3,12 г/см. Его температура кипения 59,9⁰С. Легко испаряется, образуя красно-бурые пары, которые почти в 6 раз тяжелее воздуха. За свой неприятный запах бром получил название «bromos» - зловонный (греч.). Этот галоген малорастворим в воде, **раствор брома в воде** называется **бромной водой**:

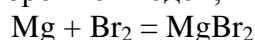


Бром вызывает сильные ожоги кожи, пары его действуют разрушающе на слизистую оболочку.

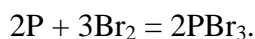
Металлы энергично реагируют с бромом:



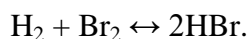
Эта реакция начинается не сразу, примерно через минуту кусочки алюминия раскаляются. Стружки магния энергично реагируют с бромной водой, и при этом образуется бромид магния:



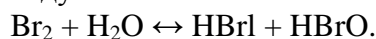
Энергично бром реагирует с неметаллами:



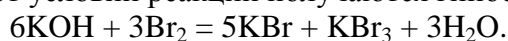
Бром соединяется с водородом при нагревании до 200⁰С, при этом получается неустойчивое вещество – бромоводород:



С водой бром образует бромную воду:



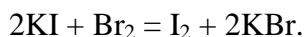
Бромная вода является окислителем, но более слабым, чем хлорная вода. Со щелочами бром образует соли. В зависимости от условий реакции получаются гипобромиты или броматы:



На холоду получают гипобромиты, при взаимодействии кипящих щелочей с бромом получают броматы.

Лучше, чем в воде, бром растворяется в бензоле, хлороформе, бензине, керосине и других органических растворителях.

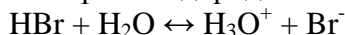
Бром реагирует с солями, являясь более сильным окислителем, он вытесняет йод из иодидов:



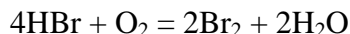
Бром применяется для получения солей – бромидов. В медицине применяются неорганические и некоторые органические соединения брома (бромизовал, ксероформ).

31.1.1. Бромоводород и бромоводородная кислота

Бромоводород HBr- бесцветный газ с резким запахом, дымит во влажном воздухе. Сухой бромоводород химически не активен. Являясь резко полярным веществом, он отлично растворяется в воде, при этом образуется бромоводородная кислота:



Эта кислота является сильным электролитом. Легко окисляется кислородом воздуха до свободного брома и является активным восстановителем:



31.2. Йод

Йод открыт в *1811 году французским селитроваром Б. Куртуа*. Соединения йода содержатся в морской воде. Йод получают главным образом из вод нефтяных буровых скважин.

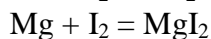
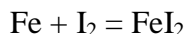
В лабораториях йод получают окислением иодидов в кислой среде при нагревании с диоксидом марганца:



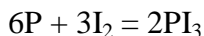
Йод – кристаллическое вещество серо-стального цвета. При нагревании йод, не плавясь, превращается в фиолетовые пары. Пары йода ярко-фиолетового цвета, за что он и получил своё название (от греч. «йод» - «фиолетовый»).

Йод мало растворим в воде.

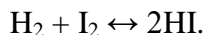
Йод менее активен, чем все остальные галогены. Он реагирует с железом, магнием, цинком, при этом образуются иодиды:



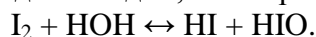
Также йод реагирует с фосфором:



Йод с водородом реагирует при нагревании выше 200⁰С. Реакция является обратимой:

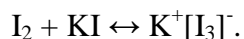


Раствор йода в воде называется **йодной водой**, она окрашена в жёлто-бурый цвет:



Лучше, чем в воде, йод растворяется в органических растворителях.

Йод хорошо растворяется в водном растворе иодида калия, образуя неустойчивое комплексное соединение:



Йод в виде 5-10%-ного раствора (йодная настойка) применяется в медицине в качестве дезинфицирующего средства, убивая бактерии, одновременно йод способствует быстрому заживлению ран.

31.3. Фтор

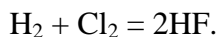
Фтор открыт в *1866 году французским химиком Г. Муассаном*. Фтор распространён в природе в виде соединений с металлами, главным образом с кальцием и алюминием. Важнейшим минералом является плавиновый шпат, или флюорит CaF₂.

Фтор содержится в организме животных и человека. Он входит в состав костей и эмали. В организм человека поступает с питьевой водой.

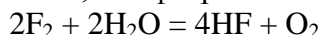
Этот галоген является самым активным неметаллом и, следовательно, самым сильным окислителем. Свободный фтор получают только электролизом его соединений.

При обычных условиях фтор – бледно-жёлтый газ с раздражающим запахом. Молекула его состоит из двух атомов, имеет ковалентную связь, неполярна. Название «фтор» в переводе на русский язык означает «разрушительный», что и соответствует его свойствам.

С большинством элементов фтор реагирует при обычных температурных условиях. Не соединяется непосредственно только с кислородом и азотом. С водородом фтор соединяется со взрывом даже на холоде и в темноте:



Сродство к водороду у фтора так велико, что фтор отнимет его даже у воды:

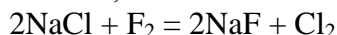


В *1927 году* косвенным путём было получено кислородное соединение фтора, в котором у кислорода положительная степень окисления равна двум:



В атмосфере фтора загораются также сера, фосфор, кремний. Горят в нём металлы: натрий, кальций, алюминий, натрий, а также золото и платина, если их предварительно нагреть до 300°C.

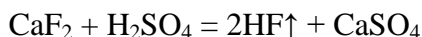
Фтор – самый активный из всех галогенов, он легко вытесняет хлор из хлоридов:



Фтор используют для получения пластмасс, смазочных веществ.

31.3.1. Фтороводород и плавиковая кислота

Фтороводород получается действием концентрированной серной кислоты на плавиковый шпат:



Фтороводород представляет собой бесцветный, легко сжижаемый при 19,6°C газ с очень резким запахом. Сильно раздражает дыхательные пути, во влажном воздухе дымит. Жидкий фтороводород в отличие от остальных галогеноводородов состоит из ассоциированных молекул (HF)_n, образование которых происходит за счёт водородной связи:



Фтороводородная кислота в растворе существует в виде димера H₂F₂, её называют **плавиковой кислотой**. Пары её очень ядовиты, при попадании на кожу вызывает сильные ожоги.

Плавиковая кислота взаимодействует с большинством металлов, но не действует на золото и платину.

Плавиковая кислота используется в металлургии, для получения искусственного криолита.

Соли плавиковой кислоты называются фторидами.

Вопросы для самоконтроля

1. Кратко охарактеризуйте физические свойства галогенов.
2. Приведите примеры реакций получения галогенов в лабораторных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Третьяков, Ю.Д.* Неорганическая химия. Химия элементов /Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 520 с.
2. *Гринвуд, Н.Н., Эрншо, А.* Химия элементов /Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бином, 2008. – 1267 с.
3. *Вольхин, В.В.* Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.

Дополнительная

1. *Захарова, Т.В.* Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии /Т.В. Захарова, Г.В. Макушова, Л.Ф. Кожина. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 264 с.

2. *Лидин, Р.А.* Химические свойства неорганических веществ /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колос, 2006. – 480 с.

3. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: «Интеграл – Пресс, 2006. – 240 с.

D-ЭЛЕМЕНТЫ VIII ПОДГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

32.1. Общая характеристика элементов VIII подгруппы

В побочной группе VIII группы периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева находится 9 элементов: **железо Fe, кобальт Co, никель Ni, рутений Ru, родий Rh, палладий Pd, осмий Os, иридий Ir, платина Pt**. Сходные между собой элементы этой подгруппы образуют горизонтальные группировки, так называемые *триады*. Железо, кобальт и никель образуют *триаду железа*, или *семейство железа*. Остальные элементы VIII группы составляют семейство платиновых металлов, которое включает триады палладия и платины.

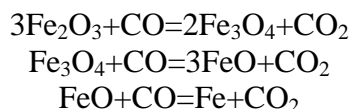
Атомы элементов триады железа имеют на внешнем энергетическом уровне по 2 электрона, которые они легко отдают в химических реакциях. Однако они могут отдавать электроны и с 3d-орбиталей второго снаружи уровня. Поэтому в своих устойчивых соединениях эти элементы проявляют степени окисления +2 и +3. Образуют оксиды состава ЭО и Э₂O₃. Им соответствуют гидроксиды состава Э(ОН)₂ и Э(ОН)₃.

Для элементов триады железа характерна особенность присоединять нейтральные молекулы, например, оксид углерода (II). Кобальт и никель менее реакционноспособны, чем железо. При обычной температуре они устойчивы к коррозии на воздухе, и в воде и в различных растворах. Разбавленные соляная и серная кислоты легко растворяют железо и кобальт, а никель – лишь при нагревании. Концентрированная азотная кислота все три металла пассивирует.

32.2. Распространение в природе и получение металлов (железо, кобальт, никель)

По распространённости на Земле среди металлов **железо** уступает только алюминию. В самородном состоянии встречается крайне редко. Для получения железа используются минералы: FeO·Fe₂O₃ – красный железняк (магнетит), Fe₂O₃ – красный железняк (гематит), Fe₂O₃·2Fe(ОН)₃ – бурый железняк (лимонит); для получения кобальта: CoAs₂ – смальтин, CoAsS – кобальтовый блеск; для получения никеля: NiS- никелевый колчедан, NiAsS – мышьяково-никелевый блеск.

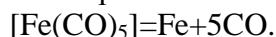
Железо получают из руд путём восстановления в доменных печах. Сокращённо доменный процесс можно представить схемой:



Кобальт и никель выплавляют из минералов общих формул ЭS, ЭAs₂, ЭAsS.

32.3. Физические и химические свойства железа, кобальта и никеля

Чистое железо – серебристо-белый, мягкий металл, хорошо поддающийся обработке, легко намагничивающийся и размагничивающийся. Его получают электролизом растворов солей железа или термическим разложением пентакарбонила железа:

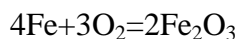


Известны четыре полиморфные модификации: α-, β-, γ- и δ-железо. Химически чистое железо – очень мягкий серебристо-белый металл, по внешнему виду напоминающий платину.

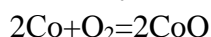
Кобальт и **никель** похожи на железо: блестящие, тугоплавкие, обладают магнитными свойствами. От железа к никелю наблюдается снижение химической активности.

При обычных температурах металлы не реагируют даже с самыми активными неметаллами (галогенами, кислородом, серой, фосфором), но при нагревании реагируют с ними энергично:

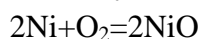
t



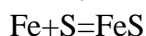
t



t

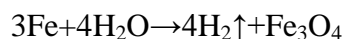


t



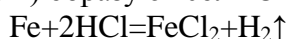
Во влажном воздухе техническое железо покрывается ржавчиной FeOОН. При действии на железо перегретого пара выделяется водород:

500°

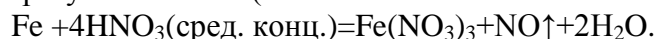


пар

Разбавленные кислоты (неокислители) образуют соли Э²⁺:

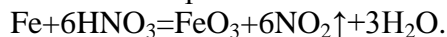


Кислоты-окислители образуют соли Э³⁺ (но кобальт и никель только соли Co²⁺ и Ni²⁺):



Растворение железа на холоду в азотной кислоте происходит в зависимости от концентрации кислоты неодинаково. Продуктами восстановления HNO₃ могут быть NH₃ (NH₄NO₃), N₂, N₂O, NO, NO₂.

Холодные концентрированные азотная и серная кислоты пассивируют железо и никель:



плёнка

Пассивированное железо не растворяется даже в разбавленных кислотах.

Вопросы для самоконтроля

1. В 50 г 20%-ной серной кислоты растворено 3,36 г железа. Какова массовая доля FeSO₄ в растворе? Сколько граммов кислоты осталось в растворе?

2. Сколько литров водорода выделится при взаимодействии 165 г железа с 1 кг 30%-ного раствора соляной кислоты?

3. Охарактеризуйте отношение железа, кобальта и никеля к агрессивным средам (кислота, щёлочь).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Третьяков, Ю.Д. Неорганическая химия. Химия элементов /Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 520 с.

2. Гринвуд, Н.Н. Химия элементов /Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бинум, 2008. – 1267 с.

3. Вольхин, В.В. Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.

4. Бабкина, С.С. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для бакалавров и специалистов /С.С. Бабкина, И.В. Росин, Л.Д. Томина. – М.: Юрайт, 2012. – 481 с.

Дополнительная

1. Захарова, Т.В. Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии /Т.В. Захарова, Г.В. Макушова, Л.Ф. Кожина. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 264 с.

2. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колос, 2006. – 480 с.

3. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: «Интеграл – Пресс», 2006. – 240 с.

Лекция 33

D-ЭЛЕМЕНТЫ VШВ ПОДГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

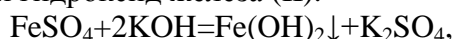
33.1. Соединения железа, кобальта и никеля

В устойчивых соединениях железо проявляет степень окисления +2 и +3 и кроме простых оксидов FeO и Fe₂O₃ образует смешанный оксид Fe₃O₄(FeO·Fe₂O₃). Оксид FeO₃ существует лишь в виде плёнки. Кобальт и никель образуют оксиды CoO и NiO. Гидроксиды металлов осаждают, действуя щелочами на растворы солей:



Гидроксид железа (III) Fe(OH)₃ проявляет амфотерные свойства, остальные гидроксиды (Co(OH)₂, Ni(OH)₂) проявляют основные свойства.

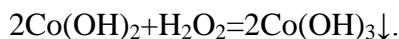
Из соли железа (II) получается гидроксид железа (II):



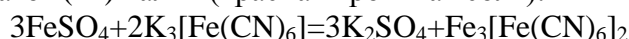
который быстро окисляется на воздухе:



Окисление гидроксидов Co(OH)₂ и Ni(OH)₂ может происходить под воздействием сильных окислителей:



Специфической частной реакцией на ион Fe²⁺ является реакция образования ярко-синего осадка с гексацианоферратом(III) калия (красная кровяная соль):

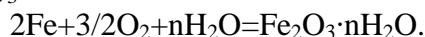


Наибольшее применение из солей двухвалентных металлов имеет соль Мора (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O, в состав которой входит Fe²⁺, проявляющий восстановительные свойства.

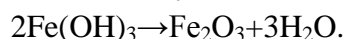
33.2. Свойства соединений в степени окисления +3

Степень окисления +3 в ряду Fe→Co→Ni становится всё менее характерной.

Оксид железа (III) Fe₂O₃ – можно получить при прокаливании железа в кислороде или термическим разложением Fe(OH)₃:

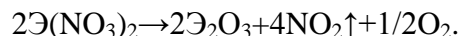


t

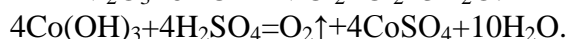


Оксиды Э₂O₃ получают термическим разложением нитратов Э²⁺:

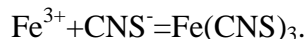
t



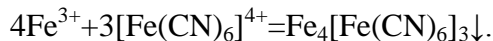
Оксиды и гидроксиды кобальта и никеля (III) – окислители. Они при растворении в кислотах не образуют соли Э(III):



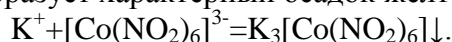
Чувствительной качественной реакцией на ион Fe³⁺ является реакция образования комплексов кроваво-красной окраски:



Гексацианоферрат(II) калия (жёлтая кровяная соль) с ионом Fe³⁺ даёт интенсивно синий осадок берлинской лазури:

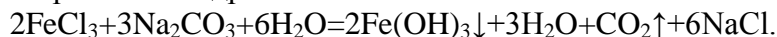


Обычные соли кобальта (III) нестойки, но комплексные соединения прочны. Гексанитрокобальтат(III) натрия Na₃[Co(NO₂)₆] применяют в качестве чувствительного реагента на ион калия K⁺, с которым он образует характерный осадок жёлтого цвета:



Комплексные соли кобальта (III) используют в химическом анализе.

Соли железа (III) подвергаются ступенчатому гидролизу, а в присутствии Na_2CO_3 происходит полный необратимый гидролиз:



33.3. Применение железа, кобальта и никеля

Из солей железа известен **железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$** – сельскохозяйственный ядохимикат. Соль Мора, или сульфат аммония-железа (III) применяют в химическом анализе. **Железоаммонийные квасцы, или сульфат аммония-железа (III) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$** – протрава при крашении тканей.

Велико биологическое значение железа, так как оно – составная часть гемоглобина крови. Недостаток железа в пище вызывает заболевания человека.

Соединения кобальта используют в химическом анализе. Соединения кобальта (II) придают стеклу синюю окраску. Основная масса никеля в промышленности расходуется на производство сплавов для электротехники: инвара, платинита, нихрома и никелина. Никелевые сплавы применяют также в химической и авиационной промышленности, в судостроении. Хромоникелевые сплавы идут на изготовление брони, артиллерийских орудий. Никель используется в щелочных аккумуляторах. Давно известен никель как катализатор.

Вопросы для самоконтроля

1. Сколько граммов гидроксида железа (III) можно получить из 40 г сульфата железа (III)?
2. К раствору, содержащему 32,5 г FeCl_3 , прибавили 9,6 г NaOH . Сколько моль $\text{Fe}(\text{OH})_3$ образовалось? Сколько граммов хлорида железа (III) осталось в растворе?
3. Для окисления сульфата железа (II) в сульфат железа (III) в кислой среде израсходовано 8,2 г дихромата калия. Сколько граммов сульфата железа (II) было окислено?
4. Какой объём кислорода при н.у. понадобится для окисления 18 г $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в $\text{Fe}(\text{OH})_3$?
5. Сколько грамм хлорида железа (III) следует взять для приготовления 500 мл 0,01 н раствора?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Третьяков, Ю.Д.* Неорганическая химия. Химия элементов /Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 520 с.
2. *Гринвуд, Н.Н.* Химия элементов /Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бинوم, 2008. – 1267 с.
3. *Вольхин, В.В.* Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.
4. *Бабкина, С.С.* Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для бакалавров и специалистов /С.С. Бабкина, И.В. Росин, Л.Д. Томина. – М.: Юрайт, 2012. – 481 с.

Дополнительная

1. *Захарова, Т.В.* Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии /Т.В. Захарова, Г.В. Макушова, Л.Ф. Кожина. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 264 с.
2. *Лидин, Р.А.* Химические свойства неорганических веществ /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колос, 2006. – 480 с.
3. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: «Интеграл – Пресс, 2006. – 240 с.

Лекция 34

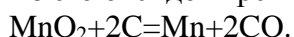
МАРГАНЕЦ И ЕГО ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

В VIII-подгруппу периодической системы химических элементов входит **марганец Mn**, который проявляет следующие степени окисления: Mn: +2, +3, +4, +6, +7 (+1, +5 – неустойчивы).

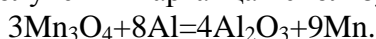
Марганец относится к жизненно важным микроэлементам. Суточная потребность в марганце у взрослого человека составляет 3-6 мг. Этот элемент связан с процессами окостенения, является стимулятором роста растений и животных, полового развития и размножения. Способствует образованию аскорбиновой кислоты из глюкозы в тканях организма. Марганец принимает участие в процессах кроветворения, обладает выраженным лиотропным действием, является катализатором при усвоении витамина В. Недостаток марганца нарушает нормальную функцию центральной нервной системы, приводит к снижению интенсивности роста и нарушает развитие скелета. Марганец содержится в зерновых и бобовых, чернике, бруснике и клюкве.

34.1. Распространение марганца в природе и его получение

Марганец известен с *1774 года*. В природе встречается в виде минералов пиролюзита MnO_2 , гаусманита Mn_3O_4 , браунита Mn_2O_3 , MnS – марганцового блеска. Получают его электролизом раствора $MnSO_4$ либо восстановлением из его оксидов кремнием в электрических печах:



Лабораторный способ получения марганца использует метод алюмотермии:



34.2. Физические свойства марганца

Марганец – серебристо-белый твёрдый хрупкий металл. Его плотность $7,44 \text{ г/см}^3$, температура плавления 1245°C . Известны четыре кристаллических модификации марганца, каждая из которых термодинамически устойчива в определённом интервале температур. Ниже 707°C устойчив α -марганец, имеющий сложную структуру – в его элементарную ячейку входят 58 атомов. Сложность структуры марганца при температурах ниже 707°C обуславливает его хрупкость.

В ряду напряжений Mn находится между алюминием и цинком: стандартный электродный потенциал Mn^{2+}/Mn равен $-1,18 \text{ В}$.

Марганец способен к пассивации, довольно коррозионноустойчив.

34.3. Применение марганца

Марганец главным образом применяется в производстве легированных сталей. Марганцовистая сталь, содержащая до 15% Mn, обладает высокими твёрдостью и прочностью. Из неё изготавливают рабочие части дробильных машин, шаровых мельниц, железнодорожные рельсы. Кроме того, марганец входит в состав ряда сплавов на основе магния; он повышает их стойкость против коррозии. Сплав меди с марганцем и никелем – манганин обладает низким температурным коэффициентом электрического сопротивления. В небольших количествах марганец вводится во многие сплавы алюминия.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие степени окисления характерны для марганца?
2. Какими способами получают марганец в промышленности?

3. В каком из природных минералов – MnO_2 (пирролюзит) или $MnCO_3$ (марганцевый шпат) – больше массовая доля марганца? Ответ подтвердите расчётами.

4. К 0,05 л 8%-го раствора хлорида марганца ($\rho = 1,085$ г/мл) прибавлено 0,20 л 10%-го раствора гидроксида лития ($\rho = 1,107$ г/мл). Какое вещество взято в избытке и сколько его осталось после реакции?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Третьяков, Ю.Д.* Неорганическая химия. Химия элементов /Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 520 с.

2. *Гринвуд, Н.Н.* Химия элементов /Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бинوم, 2008. – 1267 с.

3. *Вольхин, В.В.* Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.

4. *Бабкина, С.С.* Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для бакалавров и специалистов /С.С. Бабкина, И.В. Росин, Л.Д. Томина. – М.: Юрайт, 2012. – 481 с.

Дополнительная

1. *Захарова, Т.В.* Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии /Т.В. Захарова, Г.В. Макушова, Л.Ф. Кожина. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 264 с.

2. *Лидин, Р.А.* Химические свойства неорганических веществ /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колос, 2006. – 480 с.

3. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: «Интеграл – Пресс», 2006. – 240 с.

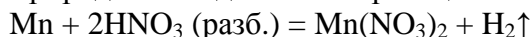
МАРГАНЕЦ И ЕГО ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

35.1. Соединения марганца

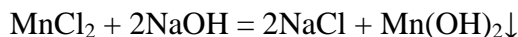
Марганец образует четыре простых оксида (MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_2O_7) и смешанный оксид Mn_3O_4 (или $\text{MnO}\cdot\text{Mn}_2\text{O}_3$). MnO , Mn_2O_3 обладают основными свойствами, MnO_2 амфотерен, а высший оксид Mn_2O_7 является ангидридом **марганцевой кислоты HMnO_4** . Известны также производные марганца (VI), но соответствующий оксид MnO_3 не получен.

Соединения марганца (II).

Соли марганца (II) получают при растворении марганца в разбавленных кислотах или при действии кислот на различные природные соединения марганца:



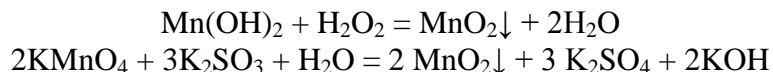
При действии щелочей на растворы солей марганца (II) выпадает белый осадок - **гидроксид марганца (II) $\text{Mn}(\text{OH})_2$** :



Оксид марганца (II), или закись марганца MnO , получается в виде зелёного порошка при восстановлении оксидов марганца водородом.

Соединения марганца (IV).

Наиболее стойким соединением марганца является тёмно-бурый **диоксид марганца (IV) MnO_2** ; он легко образуется при окислении низших, так и при восстановлении высших соединений марганца:



Несмотря на то, что MnO_2 – амфотерный оксид, однако кислотные и основные свойства выражены у него очень слабо. В кислой среде диоксид марганца – довольно энергичный окислитель:

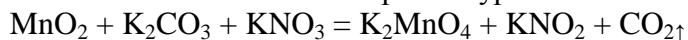


В качестве окислителя его применяют при получении хлора из соляной кислоты и в сухих гальванических элементах. Соли марганца (IV) весьма нестойки.

Соединения марганца (VI) и (VII).

При сплавлении диоксида марганца с карбонатом и нитратом калия получается зелёный сплав, растворяющийся в воде с образованием красивого зелёного раствора. Из этого раствора можно выделить тёмно-зелёные кристаллы **манганата калия K_2MnO_4** – соли **марганцовистой кислоты H_2MnO_4** , очень нестойкой даже в растворе.

Реакцию образования манганата калия можно выразить уравнением:

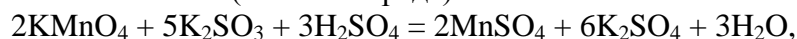


Если раствор манганата оставить стоять на воздухе, то окраска его постепенно изменяется, переходя из зелёной в малиновую, причём образуется тёмно-бурый осадок. Это объясняется тем, что в водном растворе манганаты самопроизвольно превращаются в соли марганцевой кислоты (перманганаты) с одновременным образованием диоксида марганца. Реакция выражается уравнением:

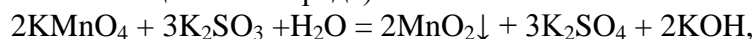


Перманганат калия KMnO_4 – наиболее широко применяемая соль марганцевой кислоты. Кристаллизуется он в виде красивых тёмно-фиолетовых, почти чёрных призм, умеренно растворимых в воде. Растворы KMnO_4 имеют тёмно-малиновый, а при больших концентрациях – фиолетовый цвет. Перманганат калия – сильный окислитель. Легко окисляет многие органические вещества, превращает соли железа (II) в соли железа (III).

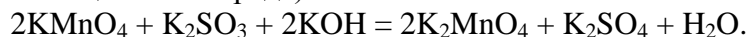
Вступая в окислительно-восстановительные реакции, перманганат калия может восстанавливаться в различной степени. В зависимости от pH среды продукт восстановления может представлять собою ион Mn^{2+} (в кислой среде):



MnO₂ (в нейтральной или слабо щелочной среде):



или ион MnO₄²⁻ (в сильно щелочной среде):



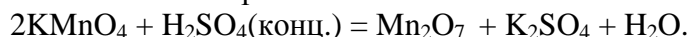
Как энергичный окислитель, перманганат калия широко применяют в химических лабораториях и производствах; служит прекрасным дезинфицирующим средством.

При нагревании в сухом виде перманганат калия уже при температуре около 200°C разлагается согласно уравнению:



Этой реакцией иногда пользуются в лаборатории для получения кислорода.

Оксид марганца (VII), или **марганцовый ангидрид Mn₂O₇** может быть получен действием концентрированной серной кислоты на перманганат калия:



Марганцовый ангидрид – зеленовато-бурая маслянистая жидкость. Он очень неустойчив.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие степени окисления характерны для марганца?
2. Какими способами получают марганец в промышленности?
3. Расставить коэффициенты в окислительно-восстановительном уравнении, указать окислитель и восстановитель:



4. Сколько грамм KMnO₄ нужно, чтобы получить 1 л раствора с нормальной концентрацией 0,13 моль/л? Каковы титр и молярная концентрация этого раствора?

5. К 0,05 л 8%-го раствора хлорида марганца (ρ = 1,085 г/мл) прибавлено 0,20 л 10%-го раствора гидроксида лития (ρ = 1,107 г/мл). Какое вещество взято в избытке и сколько его осталось после реакции?

6. Какой объём концентрированной соляной кислоты с массовой долей HCl 39% и плотностью 1,2 г/мл теоретически необходим для взаимодействия с 0,1 моль перманганата калия?

7. К 30 г водного раствора пероксида водорода прибавили немного оксида марганца (IV). В результате полного разложения пероксида водорода было получено 200 мл кислорода. Каково процентное содержание пероксида водорода в исходном растворе?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Третьяков, Ю.Д.* Неорганическая химия. Химия элементов /Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 520 с.
2. *Гринвуд, Н.Н.* Химия элементов /Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бинوم, 2008. – 1267 с.
3. *Вольхин, В.В.* Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.
4. *Бабкина, С.С.* Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для бакалавров и специалистов /С.С. Бабкина, И.В. Росин, Л.Д. Томина. – М.: Юрайт, 2012. – 481 с.

Дополнительная

1. *Захарова, Т.В.* Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии /Т.В. Захарова, Г.В. Макушова, Л.Ф. Кожина. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 264 с.
2. *Лидин, Р.А.* Химические свойства неорганических веществ /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колос, 2006. – 480 с.
3. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: «Интеграл – Пресс, 2006. – 240 с.

ХРОМ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

36.1. Подгруппа хрома

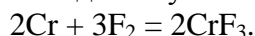
Хром является представителем побочной подгруппы VI группы периодической системы, т.е. d-элементом. Главная подгруппа VI группы состоит из элементов (**хром, молибден, вольфрам**), являющихся типичными металлами. Наружный электронный слой атомов элементов этой подгруппы содержит один или два электрона, что обуславливает металлический характер этих элементов и их отличие от элементов главной подгруппы. Вместе с тем максимальная их степень окисления равна +6, так как, помимо наружных электронов, в образовании связи может участвовать ещё соответствующее число электронов из недостроенного предпоследнего слоя.

36.2. Хром

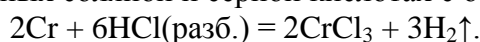
Хром открыт в *1797 году французским химиком Л.Н. Вокеленом*. Название он получил от греческого слова «хромия» - «краска» благодаря окраске своих соединений.

Хром – белый, блестящий, тяжёлый, тугоплавкий, очень твёрдый металл. Металлический хром главным образом применяется в сталелитейной промышленности. Широкое распространение в автомобильной промышленности получило хромирование.

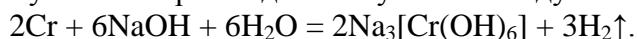
В обычных условиях хром заметно взаимодействует лишь со фтором:



Хром растворим в разбавленных соляной и серной кислотах с образованием солей Cr^{3+} :



В холодных концентрированных азотной и серной кислотах хром пассивируется (не растворяется). Растворы щелочей на хром практически не действуют. Расплавы щелочей в присутствии паров воды и отсутствии воздуха очень медленно реагируют с хромом:



Хром образует пять оксидов: **CrO, Cr₂O₃, CrO₂, Cr₂O₅, CrO₃**, в которых имеет соответственно +2, +3, +4, +5, +6, но оксиды хрома со степенями окисления +4 и +5 неустойчивы.

Вопросы для самоконтроля

1. Как получают чистый хром?
2. Какие оксиды образует хром?
3. Какими способами можно получить производные хрома (II)?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Третьяков, Ю.Д.* Неорганическая химия. Химия элементов /Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 520 с.
2. *Гринвуд, Н.Н.* Химия элементов /Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бинوم, 2008. – 1267 с.
3. *Вольхин, В.В.* Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.
4. *Бабкина, С.С.* Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для бакалавров и специалистов /С.С. Бабкина, И.В. Росин, Л.Д. Томина. – М.: Юрайт, 2012. – 481 с.

Дополнительная

1. *Захарова, Т.В.* Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии /Т.В. Захарова, Г.В. Макушова, Л.Ф. Кожина. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 264 с.

2. *Лидин, Р.А.* Химические свойства неорганических веществ /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колос, 2006. – 480 с.

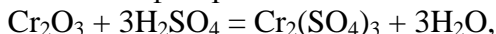
3. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: «Интеграл – Пресс, 2006. – 240 с.

ХРОМ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

37.1. Соединения хрома

Кислородные соединения хрома в степени окисления +2 (**оксид хрома (II) CrO** и **гидроксид хрома (II) Cr(OH)₂**) имеют основной характер, являются сильными восстановителями.

Оксид хрома (III) Cr₂O₃ проявляет амфотерные свойства. Реагирует с серной кислотой:

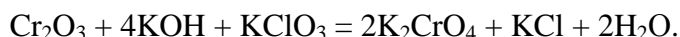


кислыми солями: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{KHSO}_4 = 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$,

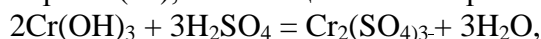
гидроксидами: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$,

солями: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaCrO}_2 + \text{CO}_2\uparrow$.

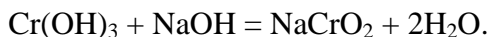
При сплавлении Cr₂O₃ со смесью щёлочи и окислителя получают соединения хрома в степени окисления +6:



Гидроксид хрома (III) Cr(OH)₃ обладает амфотерными свойствами, растворяется как в кислотах с образованием солей хрома (III), так и в щелочах с образованием хромитов:



или при сплавлении:



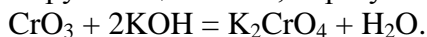
Оксид хрома (VI) CrO₃ (хромовый ангидрид) обладает кислотными свойствами и является сильным окислителем:



При растворении CrO₃ в воде образуется хромовая кислота H₂CrO₄:

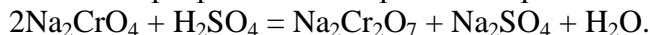


Как кислотный оксид, CrO₃, реагируя со щелочами, образуя жёлтые хроматы:

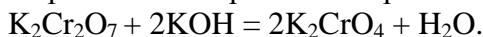


При растворении CrO₃ образуется **хромовая кислота H₂CrO₄**.

При подкислении хроматов они превращаются в оранжево-красные дихроматы:

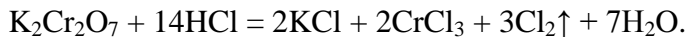


В щелочной среде эта реакция протекает в обратном направлении:



Все хроматы и дихроматы – сильные окислители.

При нагревании дихромата калия K₂Cr₂O₇ окисляет соляную кислоту HCl до свободного хлора:



Вопросы для самоконтроля

1. Сколько граммов дихромата калия получится при окислении 25 г сульфата хрома (III) бромной водой в щелочной среде?

2. Сколько грамм сульфата хрома (III) необходимо взять для приготовления 0,15 л 0,16M раствора? Каковы титр и нормальная концентрация полученного раствора?

3. К водному раствору, содержащему хлорид хрома (III) массой 6,34 г, прилили раствор, содержащий сульфид калия массой 7,7 г. Какое вещество выпадает в осадок? Какова масса полученного осадка?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Третьяков, Ю.Д.* Неорганическая химия. Химия элементов /Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 520 с.

2. *Гринвуд, Н.Н.* Химия элементов /Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бином, 2008. – 1267 с.

3. *Вольхин, В.В.* Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.

4. *Бабкина, С.С.* Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для бакалавров и специалистов /С.С. Бабкина, И.В. Росин, Л.Д. Томина. – М.: Юрайт, 2012. – 481 с.

Дополнительная

1. *Захарова, Т.В.* Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии /Т.В. Захарова, Г.В. Макушова, Л.Ф. Кожина. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 264 с.

2. *Лидин, Р.А.* Химические свойства неорганических веществ /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колос, 2006. – 480 с.

3. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: «Интеграл – Пресс, 2006. – 240 с.

Лекция 38

ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ ЦИНКА (ЦИНК, КАДМИЙ, РТУТЬ)

38.1. Общая характеристика элементов подгруппы цинка

К побочной подгруппе II группы относятся **цинк Zn, кадмий Cd и ртуть Hg**. Атомы этих элементов имеют по 18 электронов на соседнем с внешнем уровне и 2 – на внешнем: $(n-1)s^2p^6d^{10}ns^2$. Цинк, кадмий и ртуть относятся к d-элементам. Во всех соединениях их степень окисления равна +2. Только ртуть может иметь формально степень окисления +1.

Эти элементы при обычной температуре труднее окисляются и не взаимодействуют с водой. В разбавленных растворах соляной и серной кислот не растворяется только ртуть. Однако вследствие жидкого агрегатного состояния она взаимодействует с серой и йодом даже при обычных условиях.

Катионы цинка Zn^{2+} и ртути Hg^{2+} образуют комплексные соединения.

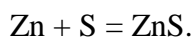
38.2. Цинк

Цинк известен с 5 века до н.э. Он расположен в середине ряда активности металлов, является активным металлом. В природе встречается только в виде соединений: сфалерит ZnS , называемом также цинковой обманкой, иллемит $ZnSiO_4$, галмей $ZnCO_3$.

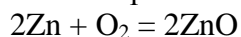
Цинк представляет собой синевато-белый тяжёлый металл. При комнатной температуре он хрупок, при 100-150⁰C становится тягучим и легко прокатывается в тонкие листы – цинковая фольга.

38.2.1. Химические свойства и применение цинка

С металлами цинка образует сплавы, например, латуни, электрон. При нагревании цинк реагирует с неметаллами, образуя соли:

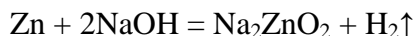


При нормальных условиях цинк окисляется кислородом. При этом получается очень тонкая защитная оксидная плёнка, предохраняющая цинк от дальнейшей коррозии. При нагревании до 1000⁰C цинк сгорает на воздухе, образуя белый порошок оксида цинка:

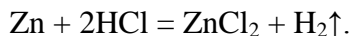


Вода почти не действует на цинк, так как на его поверхности образуется плёнка гидроксида, которая практически нерастворима и препятствует дальнейшему течению реакции.

Цинк – амфотерный элемент, он растворяется в концентрированном растворе щёлочи, при этом получается соль цинковой кислоты:



В ряду активности металлов цинк стоит левее водорода и вытесняет его из разбавленных кислот (кроме азотной):

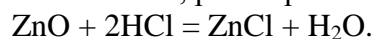


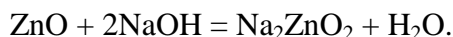
Около 40% добываемого цинка идёт на покрытие чугуновых и стальных изделий. Этот **процесс** называется **цинкованием**. Очень тонкая цинковая пыль служит краской для покрытия грубых конструкций. Цинк расходуется для приготовления гальванических элементов и входит в состав сплавов.

38.2.2. Оксид и гидроксид цинка

При горении металлического цинка или при окислительном обжиге ZnS получается **оксид цинка ZnO** . Он представляет собой рыхлый белый порошок, желтеющий при нагревании, но при охлаждении снова становящийся белым.

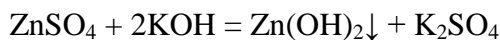
Оксид цинка проявляет амфотерные свойства, растворяется как в кислотах, так и в щелочах:



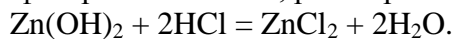


Применяется оксид цинка для получения цинка, для изготовления белой масляной краски – цинковых белил, для приготовления специальных сортов стекла. Значительная часть оксида цинка потребляется резиновой промышленностью в качестве наполнителя резины. В медицине ZnO применяется наружно – в присыпках, мазях, препарат оказывает вяжущее средство.

При действии щелочей на растворы цинковых солей выпадает белый осадок **гидроксида цинка Zn(OH)₂**:



Гидроксид цинка проявляет амфотерные свойства, растворяется в кислотах и в щелочах:



Цинк входит в состав ряда ферментов, участвующих в процессах фотосинтеза и дыхания растений.

Вопросы для самоконтроля

1. Как реагируют растворы солей цинка со щелочами и аммиаком?
2. Сколько граммов цинка вступит в реакцию с соляной кислотой, если объём выделившегося водорода при н.у. составляет 2,24 л?
3. Нитрат цинка прокалили, твёрдый продукт реакции при нагревании обработали раствором гидроксида натрия. Через образовавшийся раствор пропустили углекислый газ до прекращения выделения осадка, после чего обработали избытком концентрированного нашатырного спирта, при этом осадок растворился. Напишите уравнения описанных реакций.
4. Технический цинк массой 1,32 г обработали избытком раствора серной кислоты. Выделившийся водород занял при н.у. объём 448 мл. Определите массовую долю цинка в техническом металле.
5. Для реакции взяты 6,5 г цинка и 3 г серы. Полученный сульфид обработали 50 г 20%-ной серной кислоты. Определите объём выделившегося сероводорода при н.у.
6. Составить уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить указанные превращения: $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Третьяков, Ю.Д.* Неорганическая химия. Химия элементов /Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 520 с.
2. *Гринвуд, Н.Н.* Химия элементов /Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бинوم, 2008. – 1267 с.
3. *Вольхин, В.В.* Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.
4. *Бабкина, С.С.* Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для бакалавров и специалистов /С.С. Бабкина, И.В. Росин, Л.Д. Томина. – М.: Юрайт, 2012. – 481 с.

Дополнительная

1. *Захарова, Т.В.* Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии /Т.В. Захарова, Г.В. Макушова, Л.Ф. Кожина. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 264 с.
2. *Лидин, Р.А.* Химические свойства неорганических веществ /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колос, 2006. – 480 с.
3. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: «Интеграл – Пресс, 2006. – 240 с.

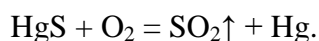
Лекция 39

ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ ЦИНКА (ЦИНК, КАДМИЙ, РТУТЬ)

39.1. Ртуть

Ртуть была известна за 300 лет до н.э. Аристотель называл ртуть «живым серебром». Это тяжёлая серебристая жидкость. Ртуть – единственный металл, находящийся в жидком состоянии при обычной температуре. Это мало активный металл. В земной коре ртуть встречается и в самородном виде, вкраплённой в горные породы, но главным образом в виде сульфида ртути – HgS (киноварь). Этот минерал имеет ярко-красный цвет и применяется в качестве красной краски.

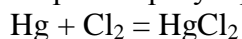
Из киновари металлическая ртуть получается простым обжигом при температуре 800⁰с в специальных печах:



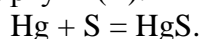
39.1.1. Химические свойства и применение ртути

Ртуть способна даже при обычной температуре растворять многие металлы, образуя с ними жидкие, тестообразные или твёрдые растворы – сплавы, называемые *амальгамами*. Золото и серебро легко образуют амальгамы со ртутью. Железо, никель, платина, марганец со ртутью амальгам не дают.

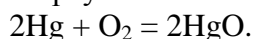
При пропускании газообразного хлора через нагретую ртуть образуется сулема:



Ртуть легко соединяется с серой. При растворении в фарфоровой чашечке смеси серы со ртутью получается чёрная масса сульфида ртути (II):



При обычной температуре ртуть на воздухе не окисляется. При длительном нагревании до 300⁰С ртуть окисляется и переходит в оксид ртути (II) – порошок жёлтого или красного цвета:



При 690⁰С и нормальном давлении оксид ртути (II) разлагается на ртуть и кислород.

Концентрированная серная кислота растворяет ртуть при нагревании:



При обычной температуре ртуть испаряется. Пары её очень ядовиты и вызывают тяжёлое отравление.

Применяется ртуть в термометрах, барометрах.

Вопросы для самоконтроля

1. Назовите области применения ртути и её соединений.
2. Какие Вы знаете важнейшие минералы ртути?
3. Что называют амальгамой?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Третьяков, Ю.Д.* Неорганическая химия. Химия элементов /Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 520 с.
2. *Гринвуд, Н.Н.* Химия элементов /Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бином, 2008. – 1267 с.
3. *Вольхин, В.В.* Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.

4. *Бабкина, С.С.* Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для бакалавров и специалистов /С.С. Бабкина, И.В. Росин, Л.Д. Томина. – М.: Юрайт, 2012. – 481 с.

Дополнительная

1. *Захарова, Т.В.* Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии /Т.В. Захарова, Г.В. Макушова, Л.Ф. Кожина. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 264 с.

2. *Лидин, Р.А.* Химические свойства неорганических веществ /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колос, 2006. – 480 с.

3. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: «Интеграл – Пресс, 2006. – 240 с.

Лекция 40

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ (МЕДЬ, СЕРЕБРО, ЗОЛОТО)

40.1. Элементы побочной подгруппы I группы

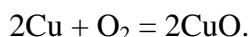
В состав побочной подгруппы I группы входят медь **Cu**, серебро **Ag** и золото **Au**, которые относятся к d-элементам. Внешний и предвнешний электронные уровни атомов можно представить формулой $(n-1)s^2d^{10}ns^1$. Предвнешний 18-электронный уровень атомов меди, серебра и золота не вполне стабилизирован и способен к частичной потере электронов. Поэтому эти металлы проявляют разные степени окисления: медь +1 и +2, серебро +1, золото +1 и +3.

40.2. Медь

Медь была известна ещё за 5000-6000 лет до н.э. Медь является пассивным металлом. В природе встречается как в самородном виде, так и в форме различных соединений: малахита $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, халькопирита, или медного колчедана CuFeS_2 , медной лазури $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, куприта Cu_2O , медного блеска Cu_2S .

Чистая медь – тягучий тугоплавкий и тяжёлый металл светло-розового цвета. Медь широко используется в промышленности. С металлами образует сплавы, важнейшими из которых являются бронзы, латуни, которые широко применяются в машиностроительной промышленности и электротехнике.

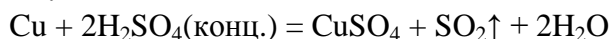
С кислородом при умеренном нагревании до 700°C медь образует **оксид меди (II)** – чёрный порошок:



При более высокой температуре оксид меди (II) разлагается на **оксид меди (I)** – красный порошок:



Медь растворяется только в кислотах – окислителях – азотной кислоте и концентрированной серной кислоте при кипячении:



Вопросы для самоконтроля

1. Определите количество вещества осадка гидроксида меди (II), образующегося при взаимодействии хлорида меди (II) и 10 г раствора гидроксида натрия с массовой долей 8%.

2. Кусочек меди массой 100 г требуется растворить в азотной кислоте. Рассчитать, в каком случае расход кислоты будет меньше: если взять разбавленную кислоту или концентрированную?

3. При восстановлении оксида меди (II) водородом образовалось 0,36 г воды. Сколько граммов водорода участвовало в реакции?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Третьяков, Ю.Д. Неорганическая химия. Химия элементов /Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 520 с.

2. Гринвуд, Н.Н. Химия элементов /Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бином, 2008. – 1267 с.

3. Вольхин, В.В. Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.

4. *Бабкина, С.С.* Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для бакалавров и специалистов /С.С. Бабкина, И.В. Росин, Л.Д. Томина. – М.: Юрайт, 2012. – 481 с.

Дополнительная

1. *Захарова, Т.В.* Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии /Т.В. Захарова, Г.В. Макушова, Л.Ф. Кожина. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 264 с.

2. *Лидин, Р.А.* Химические свойства неорганических веществ /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колос, 2006. – 480 с.

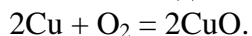
3. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: «Интеграл – Пресс, 2006. – 240 с.

Лекция 41

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ (МЕДЬ, СЕРЕБРО, ЗОЛОТО)

41.1. Соединения меди (II)

Оксид меди (II) получается при прокаливании меди на воздухе:



Он представляет собой чёрный тугоплавкий порошок, проявляет основные свойства, является сильным окислителем. Оксид меди (II) применяется для изготовления цветных стёкол.

Гидроксид меди (II) осаждается из растворов солей меди (II) при действии щелочей:



Гидроксид меди (II) – очень слабое основание. Является сильным окислителем. При нагревании его с формалином восстанавливается до оксида меди (I) кирпично-красного цвета.

Вопросы для самоконтроля

1. Определите объём водорода при н.у., который необходим для восстановления 128 г меди из оксида меди (II).

2. Масса железной пластинки, опущенная в раствор медного купороса, увеличилась на 0,8 г. Вычислить, сколько граммов меди выделилось на железной пластинке?

3. К раствору, содержащему 40 г сульфата меди (II), прибавили 12 г железных опилок. Рассчитайте, сколько сульфата меди (II) останется после реакции?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Третьяков, Ю.Д.* Неорганическая химия. Химия элементов /Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 520 с.

2. *Гринвуд, Н.Н.* Химия элементов /Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бином, 2008. – 1267 с.

3. *Вольхин, В.В.* Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.

4. *Бабкина, С.С.* Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для бакалавров и специалистов /С.С. Бабкина, И.В. Росин, Л.Д. Томина. – М.: Юрайт, 2012. – 481 с.

Дополнительная

1. *Захарова, Т.В.* Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии /Т.В. Захарова, Г.В. Макушова, Л.Ф. Кожина. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 264 с.

2. *Лидин, Р.А.* Химические свойства неорганических веществ /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колос, 2006. – 480 с.

3. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: «Интеграл – Пресс, 2006. – 240 с.

Лекция 42

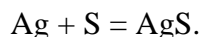
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ (МЕДЬ, СЕРЕБРО, ЗОЛОТО)

42.1. Серебро

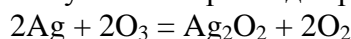
В природе серебро встречается в самородном виде и в соединениях: в виде серебряного блеска Ag_2S , рогового серебра AgCl .

Серебро представляет собой мягкий тугоплавкий металл белого цвета, лучше всех металлов проводит тепло и электрический ток.

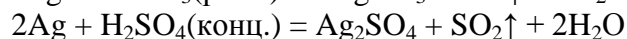
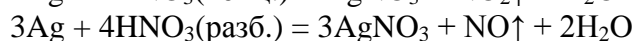
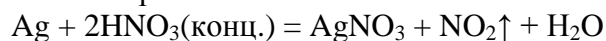
Ввиду мягкости серебро применяется в сплавах. Серебро имеет большое химическое сродство к сере:



Серебро – благородный металл; даже при прокаливании не окисляется кислородом, однако в атмосфере озона чернеет, потому что получается пероксид серебра:



Серебро растворяется только в кислотах-окислителях – в азотной кислоте и концентрированной серной кислоте при кипячении:



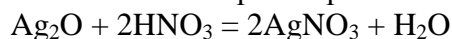
Серебро обладает бактерицидными свойствами, т.е. убивает различные микроорганизмы.

42.1.1. Оксид серебра

Чтобы получить **оксид серебра**, нужно на нитрат серебра подействовать щёлочью. При этом выделяется осадок чёрно-бурого цвета:



Оксид серебра проявляет основные свойства и растворяется в азотной кислоте:



Оксид серебра растворяется в нашатырном спирте, при этом получается бесцветный прозрачный раствор, называемый аммиачным раствором оксида серебра:

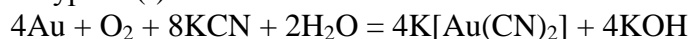


Этим раствором пользовались в зеркальном производстве.

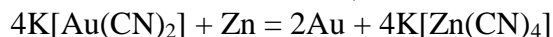
42.2. Золото

Природное золото представляет собой только изотоп ^{197}Au . Содержание его в литосфере составляет $5 \cdot 10^{-7}$ % (мас.). Золото залегает в самородном состоянии. Примеси золота содержатся в сульфидных рудах цинка, свинца и меди.

В присутствии кислорода золото растворяется в растворе цианида калия с образованием комплексной соли дицианоаурата (I) калия:



Из полученного раствора золото восстанавливают цинком:



Золото пластично, легко прокатывается в листы, вытягивается в проволоку, по электрической проводимости и теплопроводности уступает только серебру и меди.

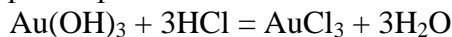
Золото – один из самых малоактивных металлов, на воздухе оно не изменяется даже при высоких температурах. Золото не растворяется в соляной, азотной и серной кислотах. Но в царской водке золото легко растворяется с получением комплексной золотохлористоводородной кислоты:



Также золото растворяется в селеновой кислоте H_2SeO_4 (играющей роль сильного окислителя), причём получается селенат золота $\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$.

В устойчивых соединениях золото проявляет степень окисления +3, хотя для него известна степень окисления +1. Например, хорошо изучены оксид золота (I) Au_2O и оксид золота (III) Au_2O_3 .

Оксид и гидроксид золота (III) нерастворимы в воде, проявляют амфотерные свойства. Например, гидроксид золота (III) растворяется в кислотах:



и в щелочах:



Хлорид золота (III) AuCl_3 – самая распространённая соль, применяемая при электролитическом золочении.

Сплавы золота с серебром и медью используют в электротехнике, зубоврачебном деле, при изготовлении ювелирных изделий.

Вопросы для самоконтроля

1. Какова химическая активность серебра по положению в электрохимическом ряду напряжений металлов?
2. С какими простыми веществами реагирует серебро?
3. Как из нитрата серебра можно получить оксид серебра (I).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Третьяков, Ю.Д.* Неорганическая химия. Химия элементов /Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 520 с.
2. *Гринвуд, Н.Н.* Химия элементов /Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бинум, 2008. – 1267 с.
3. *Вольхин, В.В.* Общая химия. Основной курс /В.В. Вольхин. – СПб: Лань, 2008. – 464 с.
4. *Бабкина, С.С.* Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для бакалавров и специалистов /С.С. Бабкина, И.В. Росин, Л.Д. Томина. – М.: Юрайт, 2012. – 481 с.

Дополнительная

1. *Захарова, Т.В.* Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии /Т.В. Захарова, Г.В. Макушова, Л.Ф. Кожина. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 264 с.
2. *Лидин, Р.А.* Химические свойства неорганических веществ /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Колос, 2006. – 480 с.
3. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии /Н.Л. Глинка. – М.: «Интеграл – Пресс, 2006. – 240 с.

Библиографический список

1. *Ахметов, Н.С.* Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 743 с.
2. *Балецкая, Л.Г.* Неорганическая химия /Л.Г. Балецкая. – М.: Изд-во «Феникс», 2010. – 320 с.
3. *Гринвуд.* Химия элементов /Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: Бином, 2008. – 1267 с.
4. *Захарова, Т.В.* Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии /Т.В. Захарова, Г.В. Макушова, Л.Ф. Кожина. – Саратов: Изд-во «Научная книга», 2008. – 264 с.
5. *Лидин, Р.А.* Химия /Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова. – М.: АСТПРЕСС ШКОЛА, 2007. – 512 с.
6. *Лидин, Р.А.* Неорганическая химия в реакциях /Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Дрофа, 2007. – 640 с.
7. *Третьяков, Ю.Д.* Неорганическая химия. Химия элементов /Ю.Д. Третьяков. – М.: Изд-во МГУ, ИКЦ «Академкнига», 2007. – 520 с.
8. *Хаханина, Т.И.* Неорганическая химия /Т.И. Хаханина. – М.: Высшее образование, 2008. – 288 с.

СОДЕРЖАНИЕ

...Введение	3
...Лекция 1. Основные понятия и законы химии	4
.....1.1. Предмет и задачи химии	4
.....1.2. Роль химии в промышленности и сельском хозяйстве	4
.....1.3. Атомно-молекулярное учение в химии	4
.....1.4. Химические элементы	5
.....1.5. Классификация веществ. Аллотропия	5
.....1.6. Относительная атомная масса. Относительная молекулярная масса	5
...Вопросы для самоконтроля	6
...Список литературы	6
...Лекция 2. Основные понятия и законы химии	7
.....2.1. Моль. Молярная масса	7
.....2.2. Закон сохранения массы вещества	7
.....2.3. Закон постоянства состава вещества	7
.....2.4. Эквивалент. Закон эквивалентов	8
.....2.5. Газовые законы. Закон Авогадро	8
...Вопросы для самоконтроля	9
...Список литературы	9
...Лекция 3. Строение атома и периодический закон химических элементов Д.И. Менделеева	10
.....3.1. Развитие представления о сложной структуре атома	10
.....3.2. Основные частицы, входящие в состав атома, их характеристика	10
.....3.3. Современная модель состояния электрона в атоме	11
.....3.4. Электронные формулы элементов. Правило Хунда	11
...Вопросы для самоконтроля	12
...Список литературы	12
.....Лекция 4. Строение атома и периодический закон химических элементов Д.И. Менделеева	13
.....4.1. Периодический закон химических элементов Д.И. Менделеева	13
.....4.2. Структура периодического закона химических элементов Д.И. Менделеева	13
...Вопросы для самоконтроля	15
...Список литературы	15
...Лекция 5. Химическая связь и строение молекул	16
.....5.1. Понятие химической связи и её характеристики	16
.....5.2. Ковалентная связь. Полярные и неполярные молекулы	16
...Вопросы для самоконтроля	18
...Список литературы	18
...Лекция 6. Химическая связь и строение молекул	19
.....6.1. Водородная связь	19
.....6.2. Ионная связь	19
.....6.3. Металлическая связь	20
...Вопросы для самоконтроля	21
...Список литературы	21
...Лекция 7. Окислительно-восстановительные реакции	22
.....7.1. Типы окислительно-восстановительных реакций	22
.....7.2. Степень окисления	23
...Вопросы для самоконтроля	23
...Список литературы	24
...Лекция 8. Окислительно-восстановительные реакции	25
.....8.1. Важнейшие окислители и восстановители	25

.....8.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса	25
...Вопросы для самоконтроля	26
...Список литературы	26
...Лекция 9. Энергетика химических процессов	27
.....9.1. Понятие химической термодинамики	27
.....9.2. Первое начало термодинамики	28
...Вопросы для самоконтроля	29
...Список литературы	29
...Лекция 10. Энергетика химических процессов	30
.....10.1. Термохимия. Закон Гесса	30
...Вопросы для самоконтроля	30
...Список литературы	30
...Лекция 11. Кинетика химических реакций	31
.....11.1. Скорость химической реакции	31
.....11.2. Зависимость скорости реакции от различных факторов	31
.....11.2.1. Влияние концентрации реагирующих веществ	31
.....11.2.2. Влияние температуры на скорость реакции	32
.....11.2.3. Влияние катализатора	32
.....11.3. Энергия активации	33
...Вопросы для самоконтроля	33
...Список литературы	33
...Лекция 12. Кинетика химических реакций	34
.....12.1. Необратимые и обратимые реакции	34
.....12.2. Химическое равновесие	34
.....12.3. Принцип Ле-Шателье	35
.....12.4. Молекулярность и порядок реакции	35
.....12.5. Цепные реакции	35
...Вопросы для самоконтроля	36
...Список литературы	36
...Лекция 13. Растворы	37
.....13.1. Дисперсные системы	37
.....13.2. Способы выражения концентрации раствора	37
.....13.3. Процесс растворения. Растворимость веществ	38
.....13.4. Теория растворов Д.И. Менделеева	39
...Вопросы для самоконтроля	40
...Список литературы	40
...Лекция 14. Растворы	41
.....14.1. Свойства растворов неэлектролитов	41
.....14.1.1 Осмос и осмотическое давление	41
.....14.1.2. Замерзание и кипение растворов	41
...Вопросы для самоконтроля	42
...Список литературы	42
...Лекция 15. Теория электролитической диссоциации	44
.....15.1. Теория электролитической диссоциации. Степень диссоциации	44
.....15.2. Теория кислот и оснований	45
.....15.2.1. Электролитическая теория	45
.....15.2.2. Протолитическая теория Бренстеда-Лоури	45
.....15.3. Ионообменные реакции	46
...Вопросы для самоконтроля	46
...Список литературы	46
...Лекция 16. Теория электролитической диссоциации	47
.....16.1. Кислоты, соли и основания в свете теории электролитической	

диссоциации	47
.....16.2. Константа кислотности и основности	47
...Вопросы для самоконтроля	48
...Список литературы	48
...Лекция 17. Ионное произведение воды. Водородный показатель	50
.....17.1. Водородный показатель	50
...Вопросы для самоконтроля	51
...Список литературы	51
...Лекция 18. Гидролиз солей	52
.....18.1. Понятие о гидролизе солей	52
.....18.1.1. Типы гидролиза солей	52
.....18.1.2. Примеры различного гидролиза	52
...Вопросы для самоконтроля	54
...Список литературы	54
...Лекция 19. Гидролиз солей	56
.....19.1. Степень гидролиза и константа гидролиза	56
.....19.2. Влияние разбавления	56
...Вопросы для самоконтроля	57
...Список литературы	57
...Лекция 20. Буферные растворы	58
.....20.1. Введение	58
.....20.2. Вычисления рН буферных растворов	58
...Вопросы для самоконтроля	59
...Список литературы	59
...Лекция 21. Комплексные соединения	61
.....21.1. Химия комплексных соединений	61
...Вопросы для самоконтроля	62
...Список литературы	62
...Лекция 22. Введение в химию элементов. Химия s-элементов	63
.....22.1 Водород	63
.....22.1.1 Вода и её свойства	64
.....22.2 Пероксид водорода и его окислительно-восстановительные свойства	64
...Вопросы для самоконтроля	65
...Список литературы	65
...Лекция 23. Введение в химию элементов. Химия s-элементов	66
.....23.1 Щелочные металлы и их важнейшие соединения	66
.....23.2 Щёлочноземельные металлы и их важнейшие соединения	67
.....23.2.1 Особенности свойств бериллия	67
.....23.2.2 Кальций	68
...Вопросы для самоконтроля	69
...Список литературы	69
...Лекция 24. Общая характеристика p-элементов IIIA и IVA подгрупп	70
.....24.1 Элементы IIIA подгруппы	70
.....24.1.1 Бор	70
.....24.1.2 Алюминий. Амфотерность алюминия	70
...Вопросы для самоконтроля	71
...Список литературы	71
...Лекция 25. Общая характеристика p-элементов IIIA и IVA подгрупп	73
.....25.1 p-элементы IIIA подгруппы	73
.....25.1.1 Углерод. Физические и химические свойства углерода	73
.....25.1.2 Кремний	73
...Вопросы для самоконтроля	74

...Список литературы	74
...Лекция 26. Р-элементы VA подгруппы периодической системы химических элементов	75
.....14.1 Общая характеристика р-элементов VA подгруппы	75
.....14.1.1 Азот	75
.....14.1.2 Аммиак. Соли аммония	75
...Вопросы для самоконтроля	76
...Список литературы	76
...Лекция 27. р – элементы VA подгруппы периодической системы химических элементов	77
.....27.1 Оксиды азота	77
.....27.1.1 Азотная кислота и её соли	78
.....27.2 Фосфор	79
.....27.2.1 Оксиды фосфора, фосфорные кислоты	79
...Вопросы для самоконтроля	79
...Список литературы	80
...Лекция 28. р-элементы VIA подгруппы периодической системы химических элементов	81
.....28.1 Элементы VIA подгруппы	81
.....28.1.1 Кислород. Озон	81
...Вопросы для самоконтроля	82
...Список литературы	82
...Лекция 29. р-элементы VIA подгруппы периодической системы химических элементов	83
.....29.1 Сера и её важнейшие соединения	83
.....29.1.1 Сероводород	83
.....29.1.2 Оксид серы (IV) и сернистая кислота	83
.....29.1.3 Оксид серы (VI) и серная кислота	84
...Вопросы для самоконтроля	85
...Список литературы	85
...Лекция 30. р-элементы VIIA подгруппы периодической системы химических элементов. Галогены	86
.....30.1 Общие сведения о галогенах	86
.....30.2 Хлор	86
.....30.2.1 Хлороводород и соляная кислота	87
.....30.2.2 Кислородные соединения хлора	88
...Вопросы для самоконтроля	89
...Список литературы	89
...Лекция 31. р-элементы VIIA подгруппы периодической системы химических элементов. Галогены	90
.....31.1 Бром	90
.....31.1.1 Бромоводород и бромоводородная кислота	91
.....31.2 Йод	91
.....31.3 Фтор	91
.....31.3.1 Фтороводород и плавиковая кислота	92
...Вопросы для самоконтроля	92
...Список литературы	92
...Лекция 32. D-элементы VIIIВ подгруппы периодической системы химических элементов	94
.....32.1 Общая характеристика элементов VIIIВ подгруппы	94
.....32.2 Распространение в природе и получение металлов (железа, кобальта и никеля)	94
.....32.3 Физические и химические свойства железа, кобальта и никеля	94

...Лекция 33. D-элементы VIIIВ подгруппы периодической системы химических элементов	96
.....33.1 Соединения железа, кобальта и никеля	
.....33.2 Свойства соединений в степени окисления + 3	96
.....33.3 Применение железа, кобальта, никеля	97
...Вопросы для самоконтроля	97
...Список литературы	97
...Лекция 34. Марганец и его окислительно-восстановительные свойства	98
.....34.1 Распространение марганца в природе и его получение	98
.....34.2 Физические свойства марганца	98
.....34.3 Применение марганца	98
...Вопросы для контроля	98
...Список литературы	99
...Лекция 35. Марганец и его окислительно-восстановительные свойства	100
.....35.1 Соединения марганца	100
...Вопросы для самоконтроля	101
...Список литературы	101
...Лекция 36. Хром и его соединения	102
.....36.1 Подгруппа хрома	102
.....36.2 Хром	102
...Лекция 37. Хром и его соединения	104
.....37.1 Соединения хрома	104
...Вопросы для самоконтроля	104
...Список литературы	105
...Лекция 38. Элементы подгруппы цинка (цинк, кадмий, ртуть)	106
.....38.1 Общая характеристика элементов подгруппы цинка	106
.....38.2 Цинк	106
.....38.2.1 Химические свойства и применение цинка	106
.....38.2.2 Оксид и гидроксид цинка	106
...Вопросы для самоконтроля	107
...Список литературы	107
...Лекция 39. Элементы подгруппы цинка (цинк, кадмий, ртуть)	108
.....39.1 Ртуть	108
.....39.1.1 Химические свойства и применение ртути	108
...Вопросы для самоконтроля	108
...Список литературы	
...Лекция 40. Общая характеристика элементов подгруппы меди (медь, серебро, золото)	110
.....40.1 Элементы побочной подгруппы I группы	110
.....40.2 Медь	110
...Вопросы для самоконтроля	110
...Список литературы	110
...Лекция 41. Общая характеристика элементов подгруппы меди (медь, серебро, золото)	112
.....40.1 Соединения меди (II)	112
...Вопросы для самоконтроля	112
...Список литературы	112
...Лекция 42. Общая характеристика элементов подгруппы меди (медь, серебро, золото)	113
.....42.1 Серебро	113
.....42.1.1 Оксид серебра	113
.....42.2 Золото	
...Вопросы для самоконтроля	114

...Список литературы	114
...Библиографический список	115
...Содержание	116