



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

**З.И. Костина
С.А. Крылова
И.В. Понурко**

СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛЕКЦИОННОГО КУРСА ПО ХИМИИ

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

Магнитогорск
2017

Рецензенты:

*Кандидат химических наук, доцент,
заведующий кафедрой химии и методики преподавания химии
Челябинского Государственного педагогического университета*
В.А. Сычев

*Кандидат химических наук, доцент кафедры ФМОФ
Магнитогорского государственного университета*
В.А. Дозоров

Костина З.И.

Справочные материалы для лекционного курса по химии [Электронный ресурс] : учебное пособие / Зинаида Ивановна Костина, Светлана Александровна Крылова, Ирина Витальевна Понурко ; ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Изд. 2-е, подгот. попеч. изд. 2013 г. – Электрон. текстовые дан. (0,83 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2017. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования : IBMPC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ; MS Windows XP и выше ; Adobe Reader 8.0 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод ; мышь. – Загл. с титул. экрана.

В пособии рассмотрены некоторые разделы современного курса химии для студентов вузов в виде справочных таблиц с пояснениями. Представлены краткие теоретические обоснования по отдельным темам, методики составления уравнений реакций и решения задач.

Пособие предназначено для студентов всех специальностей, изучающих общую и неорганическую химию в высших учебных заведениях, особенно полезно для самостоятельной работы.

УДК 541 (07)

© Костина З.И., Крылова С.А., Понурко И.В., 2013
© ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова», 2013

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	4
1.1. <i>Классификация сложных веществ</i>	4
2. РАСТВОРЫ.....	14
2.1. <i>Концентрация растворов</i>	14
2.2. <i>Реакции в растворах электролитов</i>	24
2.3. <i>Расчет pH в водных растворах различных веществ</i>	26
3. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ ОТ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ АТОМОВ	30
4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ (ОВР)	36
4.1. <i>Электронные и ионно-электронные уравнения ОВР</i>	36
4.2. <i>Вывод формул продуктов ОВР</i>	37
4.3. <i>Направление ОВР</i>	42
5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....	48
5.1. <i>Электрохимическая активность металлов</i>	48
5.2. <i>Электролиз расплавов и водных растворов электролитов</i>	52
5.3. <i>Коррозия металлов</i>	56
6. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ	57
7. ОБЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА	60
8. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	81
Приложение	82
Таблица 13 Некоторые свойства элементов I группы.....	82
Таблица 15 Некоторые свойства элементов II группы.....	83
Таблица 17 Некоторые свойства элементов III группы	84
Таблица 19 Некоторые свойства элементов IV группы	86
Таблица 21 Некоторые свойства элементов V группы	87
Таблица 23 Некоторые свойства элементов VI группы	88
Таблица 25 Некоторые свойства элементов VII группы	89
Таблица 27 Элементы VIII группы (VIIIА - главная подгруппа)	90
Таблица 29 Элементы VIII группы (VIIIБ – побочная подгруппа).....	91

ВВЕДЕНИЕ

В связи с переходом на уровневую систему и федеральные образовательные стандарты 3-го поколения высшего профессионального образования увеличилось число часов, отводимое на самостоятельное изучение некоторых разделов химии студентами младших курсов.

Материал учебного пособия, представленный в виде обобщенных таблиц с соответствующими пояснениями, предназначен в помощь студентам при самостоятельном изучении теоретического материала и решении задач по темам: «Основные классы неорганических соединений», «Растворы», «Строение атома», «Окислительно-восстановительные реакции», «Электрохимические свойства металлов», «Свойства элементов и их соединений» и др.

1. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Основной особенностью атомов химических элементов является их способность образовывать химические соединения. Для изучения свойств соединений вещества классифицируются по определенным признакам. Например, вещества делятся на простые (гомосоединения) и сложные (гетеросоединения).

Молекулы простых веществ состоят из атомов одного элемента. Например, Al, Fe, O₂, O₃, Cl, Cl₂ и т.п.

Молекулы сложных веществ состоят из атомов разных элементов. Например, Al₂O₃, H₂SO₄, KOH, NaCl и др.

Простые вещества подразделяют на неметаллы и металлы.

К неметаллам относятся:

				H	He
B	C	N	O	F	Ne
Si	P	S	Cl	Ar	
As	Se	Br	Kr		
	Te	I	Xe		
		At	Rn		

Все остальные элементы – металлы.

1.1. Классификация сложных веществ

Примем следующую классификацию сложных веществ:

- оксиды;
- гидроксиды (кислоты, основания, амфотерные гидроксиды);

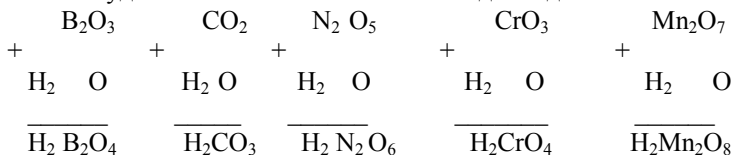
- соли.

Оксиды – бинарные соединения кислорода (в с.о.= -2) с другими элементами.

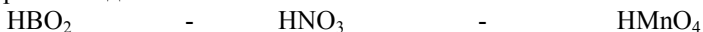
По характеру оксиды подразделяют на кислотные, основные, амфотерные и несолеобразующие (безразличные).

Кислотные оксиды – оксиды неметаллов в любой с.о. (кроме безразличных оксидов – см ниже) и металлов в с.о. **больше +4**.

Кислотным оксидам соответствуют кислоты. Формулу соответствующей кислоты удобно составить по схеме: оксид + вода:

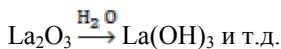
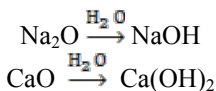


Сократим индексы:

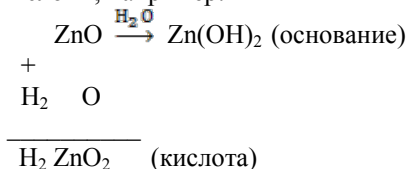


Основные оксиды – оксиды металлов в с.о.+1, +2, +3 (кроме амфотерных оксидов (см. табл.1),

Основным оксидам соответствуют основания. Формулы оснований составляем по схеме: катион металла в с.о. +n и гидроксогруппы (OH⁻) в количестве n. Например:



Амфотерные оксиды – оксиды металлов в с.о. +4 (все MeO₂), +3 и +2 (кроме основных). Амфотерным оксидам соответствуют одновременно и основания и кислоты, например:



Наибольшее затруднение вызывает у студентов запоминание формул амфотерных оксидов, которым одновременно соответствуют кислоты и основания, поэтому в табл. 1 приводятся формулы амфотерных оксидов и соответствующих им гидроксидов в обеих формах.

Таблица 1

Амфотерные оксиды и гидроксиды

с.о. метал- ла (Me)	Формулы оксидов	Гидроксиды		
		Диссоциация по типу основания	Молекулы	Диссоциация по типу кислот
+ 4	Все MeO ₂ (SnO ₂ , PbO ₂ , VO ₂ , TiO ₂ и др.)	$\text{Me}^{4+} + 4\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Me}(\text{OH})_4 \equiv \text{H}_4\text{MeO}_4 \leftrightarrow 4\text{H}^+ + \text{MeO}_4^{4-}$ ортоформа $\xrightarrow{-H_2O}$ $\text{H}_2\text{MeO}_3 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{MeO}_3^{2-}$ метаформа		
+ 3	Al ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , As ₂ O ₃ (искл. т.к. As – неметалл), Sb ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ (с преобладанием ос- новных свойств), Au ₂ O ₃ (неустой- чив)	$\text{Me}^{3+} + 3\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Me}(\text{OH})_3 \equiv \text{H}_3\text{MeO}_3 \leftrightarrow 3\text{H}^+ + \text{MeO}_3^{3-}$ ортоформа $\xrightarrow{-H_2O}$ $\text{HMeO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{MeO}_2^-$ метаформа		
+ 2	BeO, ZnO, SnO, PbO, CuO, (с преобладанием основных свойств)	$\text{Me}^{2+} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Me}(\text{OH})_2 \equiv \text{H}_2\text{MeO}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{MeO}_2^{2-}$		

Примечание: если формула какого-либо оксида отсутствует в табл. 1, то он либо кислотный, если с.о. металла $> +4$ и ему соответствует кислота, либо основной, если с.о. металла $< +4$ и ему соответствует основание. Поясним сказанное на примере оксидов и гидроксидов марганца в его различных степенях окисления (табл. 2).

Таблица 2

Влияние степени окисления металла на характер оксидов

С.о. Mn	+2	+3	+4	+6	+7
Формулы оксидов	MnO	Mn ₂ O ₃	MnO ₂	MnO ₃	Mn ₂ O ₇
Характер оксидов	осн.	осн.	амфотерный (см.табл.1)	кисл.	кисл.
Формулы гидроксидов	Mn(OH) ₂	Mn(OH) ₃	Mn(OH) ₄ и H ₄ MnO ₄ (H ₂ MnO ₃)	H ₂ MnO ₄	HMnO ₄

Несолеобразующие оксиды (безразличные или индифферентные)

- не обладают ни кислотными, ни основными свойствами. К ним относятся: N₂O, NO, NO₂, CO, SiO и некоторые другие.

Кислоты – сложные соединения, состоящие из катионов водорода (H⁺) и кислотных остатков.

Различают кислоты безкислородные (HCl, H₂S и др.) и кислородсодержащие (HNO₃, H₂SO₄ и др.). По числу катионов водорода в молекуле кислоты различают:

- одноосновные кислоты (HNO₃, HCl и др);
- двухосновные (H₂SO₄, H₂CO₃ и др.);
- трехосновные (H₃PO₄, и др.) и т.д.

В табл. 3 приведены формулы и названия важнейших кислот.

Основания – сложные соединения, состоящие из катионов металлов Meⁿ⁺ (исключение NH₄⁺ - катион аммония, выполняющего в соединениях роль одновалентного катиона металла) и гидроксоанионов OH⁻.

По числу гидроксоанионов в молекуле основания различают:

- однокислотные (KOH, NH₄OH и др.);
- двухкислотные (Ca(OH)₂ и др.) и т.д.

Амфотерные электролиты (амфолиты) - сложные соединения, содержащие в своем составе гидроксогруппы. Они обладают двойственной реакционной способностью: с кислотами взаимодействуют по типу основания, а с основаниями – по типу кислоты. Двойственную природу амфолитов можно объяснить тем, что в воде их молекулы диссоциируют

одновременно по типу кислоты (с отрывом катионов водорода), и по типу основания (с отрывом гидроксоанионов). Примеры диссоциации молекул амфолитов приведены в табл. 1.

Соли

В зависимости от состава различают средние, кислые и основные соли.

Средние соли - сложные соединения, состоящие из катионов металлов Me^{n+} (исключение NH_4^+ - катион аммония, выполняющего в соединениях роль одновалентного катиона металла) и кислотных остатков.

Средние соли рассматривают как продукты полной нейтрализации кислоты основанием или наоборот. Номенклатура (названия средних солей) приведена в табл. 3.

Кислые соли – сложные соединения, полученные при неполной нейтрализации многоосновных кислот основаниями (избыток кислоты), поэтому в составе кислотных остатков присутствуют атомы водорода.

В названиях кислых солей для многозарядных кислотных остатков приводится приставка **гидро-** с указанием числа незамещенных атомов водорода, если их больше 1.

Например,

K_3PO_4 – фосфат калия (средняя соль);

K_2HPO_4 – гидрофосфат калия;

KH_2PO_4 – дигидрофосфат калия.

Основные соли - сложные соединения, полученные при неполной нейтрализации многокислотных оснований кислотами (избыток основания).

В названиях основных солей многозарядных катионов металлов приводится приставка **гидроксо-** с указанием числа незамещенных гидроксогрупп, если их больше 1.

Например,

$Mg_3(PO_4)_2$ – фосфат магния (средняя соль);

$(MgOH)_3PO_4$ – гидроксофосфат магния;

$AlPO_4$ – фосфат алюминия;

$[Al(OH)_2]_3PO_4$ – дигидроксофосфат алюминия и т.д.

Если элемент в соединениях проявляет различные с.о., то после названия любого соединения элемента (оксиды, гидроксиды, соли) в круглых скобках римской цифрой указывают его с.о.

Например, $Cr_2(SO_4)_3$ – сульфат хрома (III); Mn_2O_7 – оксид марганца (VII), $Ti(OH)_4$ – гидроксид титана (IV) и т.д.

Таблица 3

Номенклатура (название) кислот и солей

Формулы кислот	Название кислоты	Кислотный остаток	Названия средних солей	Примеры формул солей
1	2	3	4	5
HF	фтороводородная (плавиковая)	F^-	фториды	KF
HCl	хлороводородная (соляная)	Cl^-	хлориды	KCl
HBr	бромоводородная	Br^-	бромиды	KBr
HI	иодоводородная	I^-	иодиды	KI
HCN	циановодородная (синильная)	CN^-	цианиды	KCN
HSCN	тиоциановодородная (родановодородная)	SCN^-	тиоцианаты (роданиды)	KSCN
H ₂ S	сероводородная	S^{2-}	сульфиды	K ₂ S
HNO ₂	<u>азотистая</u>	NO_2^-	<u>нитриты</u>	NaNO ₂
HNO ₃	<u>азотная</u>	NO_3^-	<u>нитраты</u>	NaNO ₃
HPO ₂	<u>метафосфористая</u>	PO_2^-	<u>метафосфиты</u>	NaPO ₂
H ₃ PO ₃	(орто)фосфористая	PO_3^{3-}	(орто)фосфиты	Na ₃ PO ₃
H ₃ PO ₄	(орто)фосфорная	PO_4^{3-}	(орто)фосфаты	Na ₃ PO ₄

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	<u>дифосфорная</u> (пирофосфорная)	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	дифосфаты (пирофосфаты)	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	<u>трифосфорная</u> (триполифосфорная)	$\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	трифосфаты (триполифосфаты)	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
H_2SO_3	<u>сернистая</u>	SO_3^{2-}	сульфиты	Na_2SO_3
H_2SO_4	серная	SO_4^{2-}	сульфаты	Na_2SO_4
HClO^{**}	<u>хлорноватистая</u>	ClO^-	<u>гипохлориты</u>	NaClO
HClO_2	<u>хлористая</u>	ClO_2^-	хлориты	NaClO_2
HClO_3	<u>хлорноватая</u>	ClO_3^-	хлораты	NaClO_3
HClO_4	<u>хлорная</u>	ClO_4^-	<u>перхлораты</u>	NaClO_4
HAsO_2	<u>метамышьяковистая</u>	AsO_2^-	<u>метаарсениты</u>	NaAsO_2
H_3AsO_3	(орто)мышьяковистая	AsO_3^{3-}	(орто)арсениты	Na_3AsO_3
HAsO_3	<u>метамышьяковая</u>	AsO_3^-	<u>метаарсенаты</u>	NaAsO_3
H_3AsO_4	(орто)мышьяковая	AsO_4^{3-}	(орто)арсенаты	Na_3AsO_4
H_3SbO_3	(орто)сурьмянистая	SbO_3^{3-}	(орто)антимониты	Na_3SbO_3
H_3SbO_4	(орто)сурьмяная	SbO_4^{3-}	(орто)антимонаты	Na_3SbO_4
H_2CO_3	<u>угольная</u>	CO_3^{2-}	карбонаты	Na_2CO_3

1	2	3	4	5
H_2SiO_3	<u>кремниевая</u>	SiO_3^{2-}	силика <u>ты</u>	Na_2SiO_3
HCH_3COO	<u>укусная</u>	CH_3COO^-	ацета <u>ты</u>	NaCH_3COO
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	<u>щавелевая</u>	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	оксала <u>ты</u>	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$
H_2CrO_4	<u>хромовая</u>	CrO_4^{2-}	хрома <u>ты</u>	K_2CrO_4
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	<u>двуххромовая</u>	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	<u>дихроматы</u>	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
H_2MnO_4	марганцовиста <u>я</u>	MnO_4^{2-}	манганат <u>ы</u>	K_2MnO_4
HMnO_4	марганцовая <u>я</u>	MnO_4^-	<u>перманганаты</u>	KMnO_4
H_2SnO_2	оловяниста <u>я</u>	SnO_2^{2-}	станни <u>ты</u>	K_2SnO_2
H_2SnO_3	оловянная <u>я</u>	SnO_2^{3-}	станна <u>ты</u>	K_2SnO_3
H_2PbO_2	свинцовиста <u>я</u>	PbO_2^{2-}	плюмби <u>ты</u>	K_2PbO_2
H_2PbO_3	свинцовая <u>я</u>	PbO_3^{2-}	плюмба <u>ты</u>	K_2PbO_3
H_2FeO_4	железна <u>я</u>	FeO_4^{2-}	фerra <u>ты</u>	K_2FeO_4

Пояснения к табл. 3

1. В табл.3 приведены современные названия кислот с русским произношением элементов, образующих кислоту, а для некоторых в скобках приведены традиционные названия, например, HCl – хлороводородная кислота (соляная) и т.п.

2. В названиях кислородсодержащих кислот окончание ... **истая** указывает, что степень окисления элемента, образующего кислоту, положительная, но ниже максимальной. Окончание ... **ая** указывает на высшую степень окисления элемента, образующего кислоту (обычно с.о. соответствует номеру группы в таблице элементов Д.И.Менделеева).

3. Приставка **мета**... перед названием кислоты указывает на метформу кислоты. Эта приставка **обязательна**. Приставка **орто**... перед названием кислоты указывает на ортоформу кислоты.

Часто, особенно в технических текстах, эта приставка может отсутствовать, т.е. она не обязательна. Например, в тексте приводится название – фосфорная кислота, что соответствует ортофосфорной кислоте H_3PO_4 и т.д.

Если в формуле кислоты число атомов элемента, образующего кислоту > 1 , то появляются приставки дву..., три ... и т.д.

4. В названиях солей приводятся латинские произношения кислотных остатков. Окончание ...**ид** - означает отсутствие кислорода в кислотном остатке, ...**ит** – указывает на наличие кислорода в кислотном остатке; ...**имт** – указывает на то, что степень окисления элемента положительна, но ниже максимальной; окончание ...**ат** - указывает на высшую степень окисления элемента в кислородсодержащем кислотном остатке.

Приставки **мета** ... (**орто**) – сохраняются от названия кислоты. Приставки, указывающие число атомов элемента в кислотном остатке, также сохраняются, только видоизменяется название при 2-х атомах элемента (**дву**... - для кислоты, **ди** ... - для соли).

5. Названия элементов, известных человечеству с давних пор, видоизменялись с течением времени (часто неоднократно), поэтому возможны несовпадения в русском названии кислоты и латинском названии соли.

Например,

HNO_3 – азотная кислота; KNO_3 - нитрат калия;

H_3AsO_4 : читается – аштриарсеникумочетыре;

- называется – мышьяковая кислота;

K_3AsO_4 – называется – арсенат калия;

H_3SbO_4 : читается – аштристибиумочетыре;

- называется – сурьянная кислота;

K_3SbO_4 – называется – антимонат калия и т.д.

В табл.3 указаны большинство кислот и солей, для которых известны эти различия.

Для кислот и солей, не указанных в табл. 3, наблюдается совпадение в названии элемента в кислоте и соли, например,

HAlO_2 – метаалюминиевая кислота;

KAlO_2 – метаалюминат калия ;

H_2MoO_4 – молибденовая кислота;

K_2MoO_4 – молибдат калия и т.д.

6. Для элементов, имеющих несколько степеней окисления, в названиях некоторых кислот и солей появляются дополнительные приставки, например, в названиях кислородсодержащих кислот хлора (аналогично брома и йода) ввели окончания и приставки:

С.о.	кислота	соль
+ 1	... ватистая	гипо ... ит
+ 3	... истая	... ит
+ 5	... ватая	... ат
+ 7	... ая	пер ... ат

7. В названиях кристаллогидратов ($\text{B} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) учитывается число молекул воды в составе молекулы кристаллогидрата, например,

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – додекагидрат сульфата хрома (III).

8. Для двойных солей приводят название обоих катионов, например, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – гексагидрат сульфата алюминия - калия.

9. Для смешанных солей приводят название кислотных остатков обеих кислот, например,

CaOCl_2 – гипохлорит – хлорид кальция (соль HClO и HCl).

10. Наибольшие затруднения вызывает номенклатура комплексных соединений, например, если комплексным является **анион**, то предлагается нижеуказанная последовательность в его названии:

- указывается число лигандов (греческие числительные: 1- моно (обычно не называется), 2- ди ..., 3- три, 4- тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта, 9 – нано, 10 – дека и т.д.);

- латинское название лиганда (обычно кислотные остатки – см. табл. 3 – или полярные молекулы: H_2O – аква, NH_3 – аммин и т.д.);

- соединительная буква «о», если название лиганда оканчивается на согласную букву;

- латинское название комплексообразователя (с окончанием ... ат) с указанием с.о. (в круглых скобках римской цифрой);

- название катиона внешней сферы комплекса в родительном падеже, например,

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - гексацианоферрат (II) (тетра) калия ;

$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ - гексанитритокобальтат (III) калия;

$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ - тетратиоцианатокобальтат (II) (ди) натрия;

$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ - диакватетрагидроксоалюминат (III) натрия;

$\text{H}_3[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]$ - дифосфатоферрат (III) (три) водорода.

Если комплексным является **катион**, то предлагается нижеследующая последовательность в его названии:

- указывается число анионов внешней сферы;

- латинское название анионов;

- число лигандов (греческие числительные);

- название лигандов;

- русское название комплексообразователя в родительном падеже с указанием его с.о., например,

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$ - (три)хлорид триакватриаммин хрома (III).

Если внутренняя сфера комплекса **нейтральна**, то в его формуле отсутствуют ионы внешней сферы, а название комплексообразователя указывается в именительном падеже, например,

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – гексагидрат трихлоротриаквахром (III) и т.д.

2. РАСТВОРЫ

2.1. Концентрация растворов

Для проведения расчетов, связанных со значениями величин концентраций растворов, особенно при пересчете концентраций, удобно пользоваться сводной табл. 4, в которой приведены формулы для расчета концентраций растворов разными способами и расчета масс растворенных веществ.

1. Обозначения:

m – масса;

V – вещество;

p – раствор.

2. Если в условии задачи указан неводный раствор, то в формуле для расчета C_m или χ берут соответствующие данные для неводного растворителя.

Табл. 4 может оказаться полезной при пересчете концентраций по разным способам. Следует обращать внимание на единицы измерения концентрации, которые подскажут Вам необходимые сведения для пересчета концентрации в другие единицы, например, для 0,1 М раствора H_2SO_4 (иначе в 1 дм^3 раствора содержится 0,1 моль H_2SO_4).

Таблица 4

Способы выражения концентраций растворов
и определение масс растворенных веществ

Название концентрации	Формула для расчета концентрации	Единица измерения	Формула для расчета массы растворенных веществ, г
Массовая доля (процентная концентрация)	$\omega = \frac{m(B)}{m(p)}$ $(\omega_{\%} = \frac{m(B)}{m(p)} \cdot 100)$	- %	$m(B) = \omega \cdot m(p)$ $(m(B) = m(p) \cdot \frac{\omega}{100})$
Молярная	$C_M = \frac{m(\epsilon)}{M(\epsilon) \cdot V(p)} = \frac{n(\epsilon)}{V(p)}$	$\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$	$m(B) = C \cdot M(B) \cdot V(p)$
Молярная концентрация эквивалента (нормальность)	$C_{\text{эк}} = \frac{m(\epsilon)}{M_{\text{эк}}(\epsilon) \cdot V(p)} = \frac{n_{\text{эк}}(\epsilon)}{V(p)}$ $f_{\text{эк}} = \frac{1}{\text{число кат(ан)} \cdot \text{с.о. кат(ан)}}$ (для реакции обмена)	$\frac{\text{моль} - \text{экв}}{\text{дм}^3}$	$m(B) = C_{\text{эк}} \cdot M(B) \cdot f_{\text{эк}} \times V(p)$
Моляльная	$C_m = \frac{n(\epsilon)}{m(H_2O)}$	$\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$	$m(B) = C_m \cdot M(B) \times m(H_2O)$
Молярная доля	$\chi = \frac{n(B)}{n(B) + n(H_2O)}$	-	$m(B) = n(B) \cdot M(B)$
Титр	$T = \frac{m(B)}{V(p)}$	$\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	$m(B) = T \cdot V(p)$

Данные для перевода концентраций

I этап. По условию задачи нужно дать ответ на следующие вопросы:

1. $M(v)$ – см. табл. Менделеева (г/моль).
2. ρ – плотность раствора (дана в условии) (г/см³) или определяется при помощи ареометра.
3. $f_{\text{эк}}$ – см. табл. 4.
4. $m(v)$ – дана в условии или рассчитывается по соответствующей формуле табл. 4 (г).
5. $n(v) = m(v)/M(v)$ или дана в условии (моль).
6. $m(p) = V(p) \cdot \rho$ или дана в условии
7. $V(p) = m(p)/\rho$ (см³)
8. $m(H_2O) = m(p) - m(v)$; $V(H_2O) = m(H_2O) (\text{г})$.
9. $n(H_2O) = m(H_2O)/18$ (моль).

II этап. Подставляя необходимые данные в соответствующие формулы по табл. 4, получим ответ.

ПРИМЕР 1. Рассчитать все концентрации для 0,5 М раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,02$ г/см³).

РЕШЕНИЕ. Ответим на девять вопросов I этапа.

1. $M(H_2SO_4) = 2 \cdot M(H) + M(S) + 4 \cdot M(O) = 2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98$ (г/моль).
2. $\rho = 1,02$ (г/см³) – дано в условии.
3. $f_{\text{эк}} = 1/(2 \cdot 1) = 1/2$.
4. $m(H_2SO_4) = C \cdot M(H_2SO_4) \cdot V(p) = 0,5 \cdot 98 \cdot 1 = 49$ (г).
5. $n(H_2SO_4) = 0,5$ (моль) – дано в условии.
6. $m(p) = 1000 \cdot 1,02 = 1020$ (г).
7. $V(p)$ дан в условии или принимаем $= 1 \text{ дм}^3 = 1000 \text{ см}^3$.
8. $m(H_2O) = 1020 - 49 = 971$ (г) = 0,971 кг.
9. $n(H_2O) = 0,971/18 \approx 54$ (моль).

Дальнейшее решение проводим по формулам табл. 4.

ПРИМЕР 2. Рассчитать объемы 85 % - ной H_3PO_4 ($\rho = 1,7$ г/см³) и H_2O , необходимых для приготовления 300 см³ (мл) 0,25 Н раствора H_3PO_4 .

РЕШЕНИЕ.

1. Рассчитаем $m(H_3PO_4)$ в 300 см³ (мл) 0,25 Н раствора (см. табл. 4):

- $$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = C_{\text{эк}} \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot f_{\text{эк}} \cdot V(p) = 0,25 \cdot 98 \cdot 1/3 \cdot 0,3 = 2,45 \text{ (г)}.$$
- Рассчитаем массу 85%-ного раствора H_3PO_4 , в которой содержится 2,45 г H_3PO_4 (по формуле для процентной концентрации, см. табл. 4):
 $m(p) = m(\text{H}_3\text{PO}_4) / \omega\% \cdot 100 = 2,45 / 85 \cdot 100 = 2,9 \text{ г}.$
 - Определим объем данной массы раствора:
 $V(\text{H}_3\text{PO}_4)^{\text{к}} = m(p) / \rho = 2,9 / 1,7 = 1,7 \text{ см}^3.$
 - Определим объем добавляемой воды:
 $V(\text{H}_2\text{O}) = V(p) - V(\text{H}_3\text{PO}_4)^{\text{к}} = 300 - 1,7 = 298,3 \text{ см}^3 \text{ (мл)}.$
 - Приготовим раствор, для чего в рассчитанный объем воды осторожно, по каплям (под тягой), добавим рассчитанный $V(\text{H}_3\text{PO}_4)^{\text{к}}$. Тщательно перемешаем.

Расчеты, связанные с приготовлением растворов из сухих веществ и растворителей (например, воды) не вызывают особых затруднений. Более громоздки расчеты, если приходится готовить раствор из двух других с различными концентрациями. Для подобных случаев рекомендуется разные способы выражения концентрации всех трех растворов привести к одной, наиболее удобной для Вас, и дальнейший расчет вести в соответствии с условиями поставленной перед Вами задачи.

Пример 3. Какой объем 3Н раствора хлорида меди (II) (пл. 1,15 г/см³) следует добавить к 100 см³ 0,6 М раствора (пл. 1,07 г/см³), чтобы получить 12%-ный (по массе) раствор CuCl_2 (пл. 1,11 г/см³)?

Решение. Для всех трех растворов приводятся различные способы выражения концентрации. Для решения подобных задач следует привести концентрации всех 3-х растворов к одному способу ее выражения ($C_{\text{н}}$, $C_{\text{м}}$ или $\omega\%$).

Т.к. в других подобных задачах будут указаны другие единицы выражения концентрации, то ниже приводятся 6 способов их решения.

1 способ. Определим молярные концентрации эквивалентов (нормальности) $C_{\text{н}}$ для всех трех растворов:

1-й раствор: $C_{\text{эк}}(1) = 3 \text{ моль-эк/дм}^3$ (известна из условия);

2-й раствор:

$$C_{\text{эк}}(2) = C_{\text{м}} / f_{\text{эк}} = 0,6 / 1/2 = 1,2 \text{ моль-эк/дм}^3;$$

3-й раствор:

$$C_{\text{эк}}(3) = \frac{m_3(\text{CuCl}_2)}{M(\text{CuCl}_2) \cdot f_{\text{эк}}} / V_{(p)} \text{ (формула из табл.4)}.$$

Примем: 3-й раствор 12%-ный, следовательно, в 100 г раствора содержится 12 г CuCl_2 , т.е. $m_3(\text{CuCl}_2) = 12\text{г}$;

$$V_{(p)} = \frac{100}{\rho} = \frac{100}{1,11} = 90 \text{ см}^3 = 0,09 \text{ дм}^3; \text{ тогда}$$

$$C_{\text{эк}}(3) = \frac{12}{134,5 \cdot \frac{1}{2}} / 0,09 = 1,98 \text{ моль-эк} / \text{дм}^3.$$

В формулу расчета $C_{\text{эк}}$ входит значение массы растворенного вещества. Обозначим:

m_1 – масса CuCl_2 в 1-м растворе (она неизвестна);

m_2 – масса CuCl_2 во 2-м растворе. Ее можно определить из условия задачи по формуле расчета значения C_M (см. табл. 4).

$$m_2 = C_M \cdot M(\text{CuCl}_2) \cdot V_{(p)} = 0,6 \cdot 134,5 \cdot 0,1 = 8,07 \text{ г}$$

m_3 – масса CuCl_2 в 3-м растворе:

$$m_3 = m_1 + m_2 = (m_1 + 8,07), \text{ г.}$$

Примем: $V_3 = V_1 + V_2$

Из формулы расчета $C_{\text{эк}}$ следует:

$$V_{(p)} = \frac{m(\text{CuCl}_2)}{M(\text{CuCl}_2) \cdot f_{\text{эк}} \cdot C_{\text{эк}}}.$$

Подставив значения соответствующих масс и значений $C_{\text{эк}}$, получим:

$$\frac{m_1 + 8,07}{134,5 \cdot \frac{1}{2} \cdot 1,98} = \frac{m_1}{134,5 \cdot \frac{1}{2} \cdot 3} + \frac{0,1}{(V_2 - \text{из усл.})}, \text{ отсюда } m_1 = 15,4 \text{ г.}$$

$$\text{Тогда } V_1 = \frac{15,4}{134,5 \cdot \frac{1}{2} \cdot 3} = 0,076 \text{ дм}^3 = 76 \text{ см}^3.$$

Ответ: для получения 12%-ного раствора CuCl_2 следует к 100 см^3 0,6 М раствора добавить 76 см^3 3Н раствора.

2 способ. Проводим аналогичные расчеты, используя значения молярных концентраций всех трех растворов.

3 способ. Определим массовые доли всех трех растворов по формуле из табл. 4:

1-й раствор:

$$\omega_1 = \frac{m_1(\text{CuCl}_2)}{m_1(p)} = \frac{3 \cdot 134,5 \cdot \frac{1}{2} \cdot 1}{1000 \cdot 1,15} = 0,175 \text{ (17,5\%);}$$

2-й раствор:

$$\omega_2 = \frac{0,6 \cdot 134,5 \cdot 1}{1000 \cdot 1,07} = 0,075 \text{ (7,51\%);}$$

3-й раствор: $\omega_3 = 0,12$ (12%) - известна из условия.

Объемы растворов определим из формулы:

$$V_{(p)} = \frac{m(p)}{\rho},$$

с учетом массовой доли:

$$V_{(p)} = \frac{m(B)}{\omega \cdot \rho}.$$

Для 1-го раствора: $m_1(\text{CuCl}_2)$ – неизвестна;

для 2-го раствора: $m_2(\text{CuCl}_2) = 8,07$ г (см. 1 способ);

для 3-го раствора: $m_3 + m_1 + m_2 = (m_1 + 8,07)$ г.

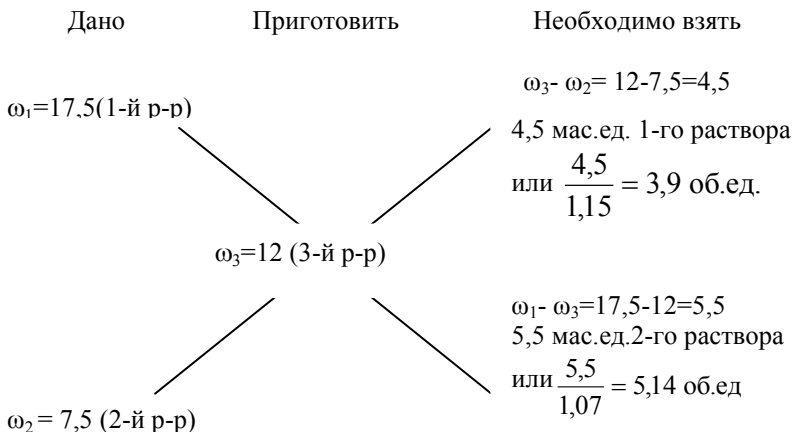
Исходя из того, что $V_3 = V_1 + V_2$, получим:

$$\frac{m_1 + 8,07}{0,12 \cdot 1,11} = \frac{m_1}{0,175 \cdot 1,15} + 100$$

$$(V_3) \quad (V_1) \quad (V_2), \text{ см}^3 \text{ из условия.}$$

Решая уравнение, получим $m_1 = 15,4$ г и далее (см. 1 способ), получим $V_1 = 76 \text{ см}^3$.

4 способ. Если известны процентные концентрации всех растворов, то правильность вышеуказанных расчетов можно оценить по правилу креста:



$$\omega_1 > \omega_3 > \omega_2$$

Составим пропорцию:
к $5,14 \text{ см}^3$ (2-го раствора) следует прибавить $3,9 \text{ см}^3$ (1-го раствора);

100 см^3 (2-го раствора по условию) - V_1 ,

отсюда $V_1 = \frac{100 \cdot 3,9}{5,14} = 76 \text{ см}^3$, что совпадает с вышеизложен-

ными расчетами по другим способам.

5 способ. Если концентрации всех растворов выразить через молярные концентрации (C_m), то в расчетах вместо формулы $V_3 = V_1 + V_2$, определяем массы растворителя (воды) из формулы:

$$C_m = \frac{m(B)}{M(B)} / m_{H_2O} \text{ (кг)},$$

отсюда $m_{H_2O} = \frac{m(B)}{M(B) \cdot C_m}$

и тогда $m_{H_2O}(3) = m_{H_2O}(1) + m_{H_2O}(2)$ или

$$\frac{m_1 + m_2}{M(B) \cdot C_m(3)} = \frac{m_1}{M(B) \cdot C_m(1)} + \frac{m_2}{M(B) \cdot C_m(2)}, \quad \text{далее } m_1 \text{ или } m_2$$

можно определить из условия задачи.

Проводим расчет по данным того же примера, принимая $m(B) = \omega\%$, $m(H_2O) = 100 - \omega\%$:

$$C_m(1) = \frac{17,5}{134,5} / 0,0825 = 1,58 \text{ моль / кг } H_2O;$$

$$C_m(2) = \frac{7,5}{134,5} / 0,0925 = 0,60 \text{ моль / кг } H_2O;$$

$$C_m(3) = \frac{12}{134,5} / 0,088 = 1,01 \text{ моль / кг } H_2O.$$

Из формул выразим массы воды и предположив, что $m_3(H_2O) = m_1(H_2O) + m_2(H_2O)$, получим:

$$\frac{m_1 + 8,07}{134,5 \cdot 1,01} = \frac{m_1}{134,5 \cdot 1,58} + \frac{8,07}{134,5 \cdot 0,60}, \text{ отсюда } m_1 = 15,4 \text{ г и}$$

далее по способу 1 получим $V(1) = 76 \text{ см}^3$.

6 способ. Приведем концентрации всех растворов к значениям титров по формулам:

$$T = \frac{m(B)}{V(p)} = \frac{\omega_1 \cdot \rho}{100} = \frac{C_{\text{эк}} \cdot M \cdot f_{\text{эк}}}{1000} = \frac{C \cdot M}{1000},$$

тогда:

для 1-го раствора:

$$T(1) = \frac{17,5 \cdot 1,15}{100} = \frac{3 \cdot 134,5 \cdot \frac{1}{2}}{1000} = \frac{1,5 \cdot 134,5}{1000} = 0,2013 \text{ г / см}^3;$$

для 2-го раствора: $T(2) = 0,08025 \text{ г/см}^3$;

для 3-го раствора: $T(3) = 0,13320 \text{ г/см}^3$.

Из формулы для T выразим $V(p), \text{ см}^3 = \frac{m(B)}{T}$, тогда, исходя из

того, что $V_3 = V_1 + V_2$, получим $\frac{m_1 + 8,07}{0,13320} = \frac{m_1}{0,20130} + 100$, отсюда :

$m_1 = 15,4 \text{ г}$ и далее в соответствии с 1-м способом $V_1 = 76 \text{ см}^3$.

Примечание. Если по условию задачи приходится смешивать какой-то раствор с сухим веществом, то в формуле: $V_3 = V_1 + V_2$ объем V_1 или V_2 принимаем равным нулю.

7 способ. Если в задаче приводится масса кристаллогидрата ($B \cdot nH_2O$) какого-либо вещества, то при расчете массы сухого вещества следует составить пропорцию:

$$M(B \cdot nH_2O) - M(B)$$

$$m(B \cdot nH_2O) - m(B), \quad \text{отсюда}$$

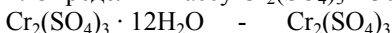
$$m(B) = \frac{m(B \cdot nH_2O) \cdot M(B)}{M(B \cdot nH_2O)}.$$

Масса кристаллогидрата входит в общую массу раствора.

Пример 4. В каком объеме 1%-ного раствора сульфата хрома (III) (пл. $1,01 \text{ г/см}^3$) необходимо растворить 30 г кристаллогидрата $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$, чтобы массовая доля $Cr_2(SO_4)_3$ в растворе повысилась до 8%?

Решение.

1. Определим массу $Cr_2(SO_4)_3$ в 30 г кристаллогидрата



$$M = 608 \text{ г/моль} \quad - \quad 392 \text{ г/моль}$$

$$30 \text{ г} \quad - \quad m [Cr_2(SO_4)_3]$$

$$m[Cr_2(SO_4)_3] = \frac{30 \cdot 392}{608} = 19,34 \text{ г.}$$

2. Обозначим: $m(p)$ – масса исходного раствора, тогда масса вещества в исходном растворе равна $m(p) \cdot 0,01$; масса вещества в конечном растворе равна $(m_1 \cdot 0,01 + 19,34) \text{ г}$; масса конечного раствора равна $(m(p) + 30) \text{ г}$.

Для 8%-ного раствора получим соотношение:

$$0,08 = \frac{m(p) \cdot 0,01 + 19,34}{m(p) + 30}, \quad \text{отсюда } m(p) = 242 \text{ г.}$$

3. Определим объем исходного раствора:

$$V(p) = \frac{242}{1,01} = 240 \text{ см}^3.$$

Ответ: 240 см^3 .

8 способ. В некоторых задачах приходится учитывать влияние температуры на растворимость веществ. При охлаждении насыщенных растворов часть растворенного вещества выделяется из раствора в виде кристаллов, что приводит к уменьшению значения концентрации.

Пример 5. При охлаждении до 25°C насыщенного при 70°C раствора (пл. 1,30 г/см³) вещества В выделилось 48 г вещества и получился раствор объемом 50 см³ (пл. 1,34 г/см³). Растворимость вещества при 25°C составляет 40 г в 100 г воды. Определите растворимость вещества при 70°C (в массовых долях и в г на 100 г воды). По справочному графику «зависимость растворимости веществ от температуры» [2] назовите вещество В.

Решение.

1. Определим массу охлажденного раствора:

$$m(p) = V \cdot \rho = 50 \cdot 1,34 = 67 \text{ г.}$$

2. Определим массу вещества в растворе при 25°C, исходя из его растворимости:

в 140 г (р) - 40 г (В)

в 67 г (р) - m_1 (В), отсюда

$$m_1(B) = \frac{67 \cdot 40}{140} = 19,1 \text{ г.}$$

3. Обозначим выделившуюся при охлаждении массу В через m_2 , равную по условию 48 г.

4. Определим m_3 , т.е. массу вещества В при 70°C:

$$m_3 = m_1 + m_2 = 19,1 + 48 = 67,1 \text{ г.}$$

5. Определим массовую долю вещества В в насыщенном при 70°C растворе:

$$\omega = \frac{m(B)}{m(p)} = \frac{67,1}{67 + 48} = 0,583 \text{ (58,3\%).}$$

6. Определим растворимость вещества (В) при 70°C в г на 100 г воды по соотношению:

58,3 г (В) - 41,7 (100-58,3) г H₂O

m (В) - 100 г H₂O, отсюда m (В) = 140 г.

7. По графику растворимости определим, что в условии задачи вещество (В) - KNO₃.

Ответ: при 70°C $\omega = 0,583$ (58,3%);

растворимость = 140 г в 100 г H₂O;

вещество - KNO₃.

При упаривании растворов уменьшается их масса за счет испарения части растворителя, что приводит к увеличению концентрации растворов:

Пример 6. При упаривании 5%-ного (по массе) раствора (пл. 1,04 г/м³) хлорида алюминия испарилось 60 г воды и получился 1,8N раствор (пл. 1,08 г/см³). Определите объем исходного раствора.

Решение. Определим молярную концентрацию эквивалента (нормальность) исходного раствора, исходя из значения $\omega\%$:

$$C_{\text{эк}}(1) = \frac{5 \cdot 1,04}{133,5 \cdot \frac{1}{3}} / 0,1 = 1,17 \text{ моль} - \text{эк} / \text{дм}^3.$$

Обозначим: V_1 – объем исходного раствора;

V_2 – объем раствора после упаривания.

По условию задачи $V_2 = (V_1 - 60) \text{ см}^3$.

По закону эквивалентов для растворов

$$C_{\text{эк}}(1) \cdot V_1 = C_{\text{эк}}(2) \cdot (V_1 - 60)$$

$$1,17 \cdot V_1 = 1,8V_1 - 108, \text{ откуда } V_1 = 171 \text{ м}^3.$$

Ответ: Объем исходного раствора равен 171 см³.

2.2. Реакции в растворах электролитов

Известно, что реакции в растворах сводятся, главным образом, к реакциям между ионами. Для объяснения причины происходящей реакции обычно составляют краткие молекулярно-ионные уравнения, в которых *слабые* электролиты указывают в виде *молекул*, а сильные – в виде ионов.

В табл. 5 указаны сильные электролиты, которые при составлении молекулярно-ионных уравнений следует указывать в виде ионов, например,

H^+ - сильная кислота;

OH^- – сильное основание (щелочь);

Kt^{n+} или An^{m-} - растворимые соли.

Таблица 5

Сильные электролиты

Кислоты (H^+)	Щелочи (сильные основания) (OH^-)	Растворимые соли Kt^{n+} или An^{m-}
HCl HBr HI HNO ₃ H ₂ SO ₄ HClO ₄ HMnO ₄	LiOH NaOH KOH RbOH CsOH FrOH	$Kt^{n+} : Li^+$ Na^+ K^+ Rb^+ Cs^+ Fr^+
	Ca(OH) ₂ ; Sr(OH) ₂ ; Ba(OH) ₂ – услов- но сильные*	NH_4^+ – соли аммония
		$An^{m-} : NO_3^-$ – нитраты; CH_3COO^- – ацетаты. Растворимы также многие кислые соли и т.д.**

Пояснения к табл.5:

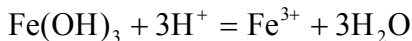
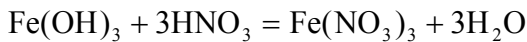
1. Если в молекулярном уравнении формула какой-либо кислоты или основания отсутствует в табл. 5, то при составлении молекулярно-ионного уравнения этот гидроксид записывают в виде молекулы.

2*. Щелочи Ca(OH)₂, Sr(OH)₂; Ba(OH)₂ отнесены к условно сильным по следующим соображениям: они имеют ограниченную растворимость в воде, но молекулы, перешедшие в раствор, диссоциируют на ионы практически нацело, поэтому в молекулярно-ионных уравнениях рекомендуется эти вещества записывать в виде ионов, если они указаны в левой части уравнения и – в виде молекул, если они указаны в правой части уравнения. Сравним: уксусная кислота имеет неограниченную растворимость в воде, но ее молекулы слабо диссоциируют на ионы, поэтому ее формула отсутствует в табл. 5. Следовательно, при составлении молекулярно-ионного уравнения ее указывают в виде молекулы (аналогично и для NH₄OH).

3**. В табл. 5 указано лишь небольшое число растворимых солей. Остальные растворимые соли указаны в соответствующих справочных

таблицах. Соль растворима в воде, если на пересечении соответствующего катиона (K^{n+}) и аниона (An^{m-}) указана буква «Р».

Пример 1. Пользуясь табл. 5, составьте краткое молекулярно-ионное уравнение реакции и сделайте вывод о причинах ее протекания:



Вывод: При добавлении любой сильной кислоты (H^+) к слабому электролиту $\text{Fe}(\text{OH})_3$ наблюдается разрыв химических связей в его молекулах и образование нового слабого электролита H_2O с более прочными химическими связями, что приводит к смещению равновесия и растворению осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с образованием растворимой соли $\text{Fe}(\text{III})$.

2.3. Расчет pH в водных растворах различных веществ

Для многих технологических процессов большое значение имеет уровень кислотности растворов.

В табл. 6 приведены формулы расчетов pH, которые нетрудно вывести самостоятельно, зная величины:

α – степень диссоциации вещества в растворе;

h – степень гидролиза соли;

K_K – константа диссоциации слабой кислоты;

K_o – константа диссоциации слабого основания;

K_r – константа гидролиза соли;

C_K – концентрация кислоты, моль/дм³;

C_o – концентрация основания, моль/дм³;

C_C – концентрация соли, моль/дм³;

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}; \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} = -\lg K_{\text{H}_2\text{O}} = 14. \text{ (при } 25^\circ\text{C)}$$

Таблица 6

Формулы расчета pH в растворах

№ п/п	Система	Формула
1	Сильная кислота	$pH = -\lg C_{H^+}$
2	Щелочь	$C_{OH^-} = C_O$; $pOH = -\lg C_{OH^-}$; $pH = 14 - pOH$ или $pH = 14 + \lg C_{OH^-}$
3	Слабая кислота	$C_{H^+} = C_K \cdot \alpha$ или $C_{H^+} = \sqrt{K_K \cdot C_K}$; $pH = -\lg C_{H^+}$
4	Слабое основание	$C_{OH^-} = C_O \cdot \alpha$ или $C_{OH^-} = \sqrt{K_O \cdot C_O}$; $pOH = -\lg C_{OH^-}$; $pH = 14 - pOH$
5	Буфер: слабая кислота + соль	$pH = pK_K - \lg \frac{C_K}{C_C}$
6	Буфер: слабое основание + соль	$pH = 14 - pK_O + \lg \frac{C_O}{C_C}$
7	Соль <u>слабой</u> кислоты и щелочи	$pH = 14 + \lg \sqrt{K_\Gamma \cdot C_C}$, где $K_\Gamma = \frac{K_{H_2O}}{K_K}$; или $pH = 14 + \lg C_C \cdot h$
8	Соль <u>слабого</u> основания и сильной кислоты	$pH = -\lg \sqrt{K_\Gamma \cdot C_C}$, где $K_\Gamma = \frac{K_{H_2O}}{K_O}$; или $pH = -\lg C_C \cdot h$
9	Соль <u>слабой</u> кислоты и <u>слабого</u> основания	$pH = -\lg \sqrt{K_\Gamma \cdot C_C}$, где $K_\Gamma = \frac{K_{H_2O}}{K_K \cdot K_O}$

В расчетах pH исходили из уравнения

$$K_{H_2O} = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 10^{-14}, \text{ отсюда } C_{H^+} = \frac{K_{H_2O}}{C_{OH^-}};$$

$$-\lg K_{H_2O} = -\lg C_{H^+} - \lg C_{OH^-} = -\lg 10^{-14};$$

$$pK_{H_2O} = pH + pOH = 14, \text{ отсюда } pH = 14 - pOH,$$

$$\text{или } pH = -\lg[H^+].$$

Пояснения к табл. 6

1. Для отдельно взятых систем №№ 1 - 9 несложно рассчитать величину pH по соответствующей формуле из табл. 6.

Пример 1. Определить pH 0,002 Н раствора HCl.

Решение. В формулах табл. 6 указаны молярные концентрации растворов, следовательно, все другие концентрации переводят в молярные в соответствии с формулами табл. 4:

$$C_{HCl} = C_{эк} \cdot f_{\gamma} = 0,002 \cdot 1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль / дм}^3.$$

Т.к. HCl – сильная кислота, т.е. $C_{H^+} = C_{HCl} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль / дм}^3$;

$$pH = -\lg 2 \cdot 10^{-3} = 2,7.$$

Пример 2. Определить pH 1%-ого раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,01 \text{ г/см}^3$).

$$\text{Решение. } C = \frac{1 \cdot 1,01}{98 \cdot 1 / 2} / 0,1 = 0,2 \text{ моль / дм}^3.$$

Т.к. H_2SO_4 – сильная кислота:



$$C_{H^+} = 2C_{H_2SO_4} = 4 \cdot 10^{-1} \text{ моль/дм}^3;$$

$$pH = -\lg 4 \cdot 10^{-1} = 0,4.$$

Пример 3. Определить pH 1 М раствора NH_4OH , если $K_{NH_4OH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Решение.

NH_4OH – слабое основание, следовательно,

$$C_{OH^-} = \sqrt{K_O \cdot C_O} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1} = 4,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль / дм}^3;$$

$$pOH = -\lg 4,25 \cdot 10^{-3} = 2,5;$$

$$pH = 14 - 2,5 = 11,5.$$

2. При разбавлении растворов уменьшается концентрация растворенных веществ, что приводит к изменению величин pH.

Пример 4. К 10 см^3 $0,005 \text{ М}$ раствора HBr прибавим 140 см^3 воды. Определить величину pH в исходном и разбавленном растворах HBr . На сколько единиц изменилась величина pH?

Решение. HBr – сильная кислота (см. табл. 5), следовательно,

$$pH_{(\text{нач})} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 5 \cdot 10^{-3} = 2,3.$$

При разбавлении

$$C'_{\text{HBr}} = \frac{C_{\text{HBr}} \cdot V_{(P), \text{исх}}}{V_{(P), \text{разб}}} = \frac{0,005 \cdot 10}{10 + 140} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

$$pH' = -\lg 3,3 \cdot 10^{-4} = 3,47$$

$$\Delta pH = 3,47 - 2,30 = 1,17.$$

Ответ: при разбавлении значение pH увеличилось на 1,17 единиц.

3. Если системы №№1-9 вступают в химическую реакцию друг с другом, то величина pH изменяется по сравнению с исходными значениями pH.

Пример 5. Определите pH раствора, полученного при сливании 10 см^3 $0,1 \text{ Н}$ раствора HCl с 20 см^3 $0,1 \text{ Н}$ раствора Ca(OH)_2 .

Решение. $2\text{HCl} + \text{Ca(OH)}_2 = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

По реакции: 2 моль(HCl) взаимодействует с 1 моль Ca(OH)_2 .

По условию имеем:

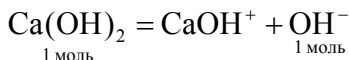
$$n(\text{HCl}) = c_{\text{эк}} \cdot f_{\text{эк}} \cdot V(\text{дм}^3) = 0,1 \cdot 1 \cdot 0,01 = 0,001 \text{ моль};$$

$$n[\text{Ca(OH)}_2] = 0,1 \cdot \frac{1}{2} \cdot 0,02 = 0,001 \text{ моль}.$$

В избытке Ca(OH)_2 , т.к. с 0,001 моль HCl реагирует 0,0005 моль Ca(OH)_2 (n_r).

$$n(\text{изб})[\text{Ca(OH)}_2] = n_{\text{нач}} - n_r = 0,001 - 0,0005 = 0,0005 \text{ моль}.$$

Определим pH по формуле для системы №2, считая, что Ca(OH)_2 диссоциирует по первой стадии:



$$\text{Тогда, } \text{pH} = 14 + \lg C_{\text{OH}^-} = 14 + \lg 1,7 \cdot 10^{-2} = 12,25.$$

Пример 6. Определить pH раствора, полученного при сливании 50 см³ 0,1 Н раствора НСН₃СОО (рК=4,75) с 10 см³ 0,1 Н раствора NaOH.

Решение. НСН₃СОО + NaOH = NaСН₃СОО + Н₂О.

По реакции: 1 моль НСН₃СОО взаимодействует с 1 моль NaOH.

По условию имеем:

$$n(\text{НСН}_3\text{СОО}) = 0,1 \cdot 1 \cdot 0,05 = 0,005 \text{ моль; (избыток)}$$

$$n(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 1 \cdot 0,01 = 0,001 \text{ моль}$$

$$n(\text{изб}) \text{НСН}_3\text{СОО} = 0,005 - 0,001 = 0,004 \text{ моль;}$$

$$C(\text{НСН}_3\text{СОО}) = 0,004 / (0,05 + 0,01) = 0,07 \text{ моль/дм}^3.$$

После завершения реакции получили систему 5 (см. табл. 6, в которой концентрация соли равна концентрации кислоты, вступившей в реакцию, или начальной концентрации вещества, взятом с недостатком. В данном случае:

$$n(\text{NaСН}_3\text{СОО}) = 0,001 \text{ моль;}$$

$$C(\text{NaСН}_3\text{СОО}) = 0,001 / (0,05 + 0,01) = 0,017 \text{ моль/дм}^3$$

$$\text{pH} = 4,75 - \lg \frac{0,070}{0,017} = 4,15.$$

3. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ ОТ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ АТОМОВ

При решении задач, связанных со строением атомов элементов, следует ознакомиться с теоретическим материалом по темам: «Строение атома», «Квантовые числа», «Периодический закон Д.И. Менделеева», «Химическая связь», а также при составлении электронных формул конкретных атомов помнить общую электронную формулу в порядке возрастания энергий электронных подуровней:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} \approx$$

$$\approx 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^{14} \approx 6d^{10} 7p^6 \dots, \text{ где цифры в строчке равны значению}$$

главных квантовых чисел n , которые определяют число электронных уровней (совпадает с № периода в табл. Д.И. Менделеева); s, p, d, f – обозначение электронных подуровней, их численные значения равны: $S=0$; $p=1$; $d=2$; $f=3$. Они характеризуют побочное (орбитальное) квантовое число l . Цифры над строчкой указывают число электронов в подуровне. Формулу легко запомнить по **правилу Клечковского**:

Электроны заполняют атом в порядке возрастания сумм двух квантовых чисел $n + l$. Значение l определяется численным значением s, p, d или f). При одинаковом значении сумм $n + l$ в первую очередь заполняется подуровень с меньшим значением n .

Примечание 1. При составлении электронной структуры конкретного атома допускается заполнять подуровни в порядке возрастания n , например, записывать не ... $4s^2 3d^5$, а ... $3d^5 4s^2$, что удобнее при анализе структуры внешнего слоя.

Примечание 2. Для некоторых элементов (Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ag, Pt, Au) наблюдается «проскок» («провал») одного электрона с внешнего S -подуровня на d -подуровень предвнешнего (предпоследнего) слоя, что следует учитывать при составлении электронных формул этих атомов, например, для ^{29}Cu :

(+29) ... $3d^{10} 4s^1$, (а не ... $3d^9 4s^2$, что было бы логичным в соответствии с общей электронной формулой).

В атоме ^{46}Pd наблюдается двойной «проскок» электронов:
(+46) ... $4d^{10} 5s^0$, (а не ... $4d^8 5s^2$).

В атомах f -элементов (лантаноиды, актиноиды) наблюдаются «проскоки» электронов с f – на d – подуровни и, наоборот, например, для

^{58}Ce (1-й лантаноид)
(+58) ... $4f^2 \dots 5d^0 6s^2$, (а не ... $4f^1 \dots 5d^1 6s^2$, что согласовывалось бы с электронной формулой

La : (+57) ... $5d^1 6s^2$).

Согласно **закону Д.И. Менделеева** в современной формулировке:

свойства элементов и их соединений периодически зависят от зарядов ядер атомов элементов,

число электронов в атоме равно положительному заряду ядра (числу протонов), поэтому для характеристики химических свойств элементов и их соединений удобнее учитывать электронные формулы атомов и ионов, т.к. в химических реакциях происходит перестройка внешних электронных слоев.

С точки зрения электронного строения атомов таблицы элементов Д.И. Менделеева можно разделить на электронные семейства:

s – электронное семейство: элементы главных подгрупп 1 - 2 -й групп (заполнение электронами s -подуровня внешнего слоя);

p – электронное семейство: элементы главных подгрупп 3 - 8 -й групп (заполнение электронами p- подуровня внешнего слоя);

d – электронное семейство: элементы побочных подгрупп 1-8-й групп (заполнение электронами d- подуровня предвнешнего слоя);

f – электронное семейство – аналоги лантана (лантаноиды) и аналоги актиния (актиноиды). В атомах f-элементов идет заполнение электронами f - подуровня в 3-ем снаружи электронном слое.

Зависимость свойств элементов и их соединений от электронного строения атомов рассмотрим на примере s-элемента (${}^4\text{Be}$); p-элемента (${}^{35}\text{Br}$); и d-элемента (${}^{26}\text{Fe}$), для этого нужно:

- составить электронные формулы;
- указать возможновалентные электроны;
- указать свойства элементов в свободном состоянии (металл, неметалл);
- составить электронно-графические формулы для валентных электронов в нормальном и возбужденных состояниях атома, и указать значения валентностей;
- указать возможные степени окисления элементов;
- для высшей положительной степени окисления составить формулу оксида и указать его свойства (кислотный, основной или амфотерный); составить формулу гидроксида и солей; привести названия всех соединений;
- для отрицательной степени окисления неметаллов составить формулу кислоты и ее солей, привести названия соединений.

Ответы на поставленные вопросы можно оформить в виде табл. 7.

Таблица 7

Зависимость свойств элементов и их соединений
от электронной структуры атомов на примере элементов №№ 4, 35, 26

Характеристики элементов и его соединений	Элементы		
	${}^4\text{Be}$ - бериллий	${}^{35}\text{Br}$ - бром	${}^{26}\text{Fe}$ - железо
Главное квантовое число $n=N$ периода	2	4	4
Максимально возможное число валентных электронов = N° группы	2	7	8
Подгруппа и электронное семейство	Главная – s- элемент	Главная – p- элемент	побочная – d – элемент
Электронная формула атома (валентные электроны)	$(+4) \dots 2S^2$	$(+35) \dots 4S^2 4p^5$	$(+26) \dots 3d^6 4S^2$
Характеристика элемента	металл, т.к. $\sum \bar{e}$ внешнего слоя не более n	неметалл, т.к. $\sum \bar{e}$ внешнего слоя $> n$	металл, т.е. $\sum \bar{e}$ внешнего слоя $< n$

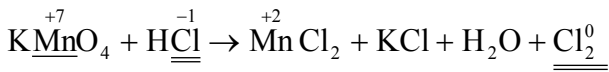
Электронно- графические формулы валентных электронов и валентность	Be: 2S $\uparrow\downarrow$ Вал. = 0 Be* 2S $\uparrow$ 2p $\uparrow$ — — Вал. = 2 (2S¹2p¹)	Br: 4p $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ 4S $\uparrow\downarrow$ Вал. = 1 Br*: 4d $\uparrow$ — — — — 4p $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ 4S $\uparrow\downarrow$ Вал. = 3 (4S²4p⁴4d¹) Br **: 4d $\uparrow\uparrow$ — — — — 4p $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ 4S $\uparrow\downarrow$ Вал. = 5 (4S²4p³4d²) Br ***: 4d $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ — — 4p $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ 4S $\uparrow$ Вал. = 7 (4S¹4p³4d³)	Fe: 3d $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ 4S $\uparrow\downarrow$ Валентность по методу валентных связей не определима, т.к. <u>неспаренные</u> d — $\bar{e}$ блокированы <u>спаренными</u> S — $\bar{e}$ внешнего слоя. Fe*: 3d $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ 4p $\uparrow$ — — 4S $\uparrow$ Вал.(max)=6(3d⁶ 4S¹ 4p¹)
---	---	---	--

Степени окисления (с.о.)	+2	-1; +1; +3; +5; +7	+2; +3;(+6)
Электронные формулы ионов в высшей с.о. (и отрицательной для не- металлов)	$\textcircled{+4} 1S^2$	-1: $\textcircled{+35} \dots 4S^2 4p^6$ +7: $\textcircled{+35} \dots (3d^{10}) 4S^0 4p^0$	+6: $\textcircled{+26} \dots 3d^2$
Кислота в отрицатель- ной с.о. и соли	-	HBr – KBr, NaBr и т.п.	-
Оксиды в высшей с.о. и их характер	BeO – амфотерный оксид бериллия (II)	Br ₂ O ₇ - `кислотный оксид брома (VII)	FeO ₃ – кислотный оксид Железа (VI)
Гидроксиды и соли	Be(OH) ₂ – гидроксид бериллия; BeCl ₂ – хлорид бериллия; H ₂ BeO ₂ – бериллиевая кислота; Na ₂ BeO ₂ - бериллат натрия	HBrO ₄ – бромная кислота; KBrO ₄ – пербромат калия	H ₂ FeO ₄ – железная кислота; K ₂ FeO ₄ – феррат калия

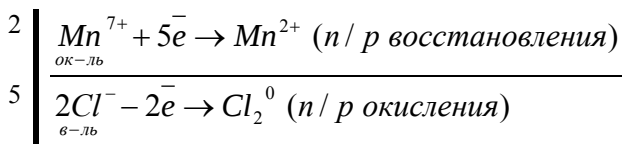
4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ (ОВР)

4.1. Электронные и ионно-электронные уравнения ОВР

Если дана схема ОВР с указанием формул исходных веществ и продуктов, то для подбора коэффициентов можно использовать электронные и электронно-ионные уравнения, например,



Электронное уравнение

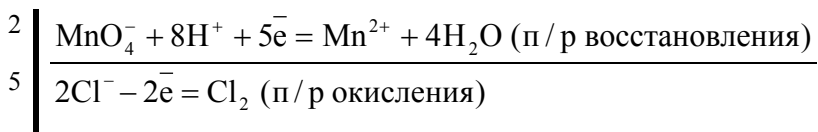


Подбор коэффициентов (2) - для марганца и (5) - для хлора основан на законе сохранения энергии, т.е. сумма электронов, отданных восстановителем, равна сумме электронов, принятых окислителем.

Ионно – электронные уравнения

При их составлении за основу берут не отдельный элемент из иона, а весь ион или молекулу. При этом сильные электролиты записывают в виде ионов, а слабые электролиты, нерастворимые вещества, газы и.п. – в виде молекул. В схеме полуреакций также отмечаются частицы, определяющие характер среды (H^+ , OH^- или H_2O).

Например, для вышеприведенной схемы ОВР:



Остальные коэффициенты в уравнении ОВР подбирают обычным способом, уравнивая по закону сохранения масс число атомов элементов в левой и правой частях уравнения.

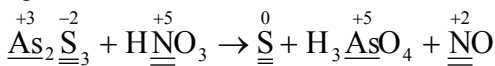
Молекулярное уравнение



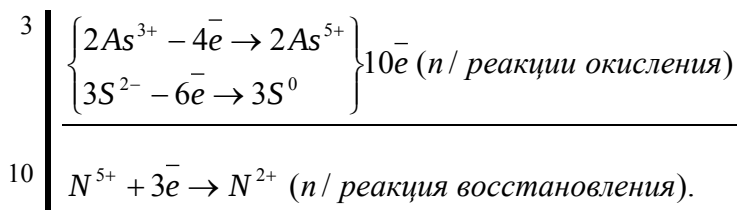
Правильность подбора коэффициентов можно проверить по совпадающей сумме атомов кислорода в левой и правой частях уравнения:

$$\Sigma \text{ат."O"}: 8=8$$

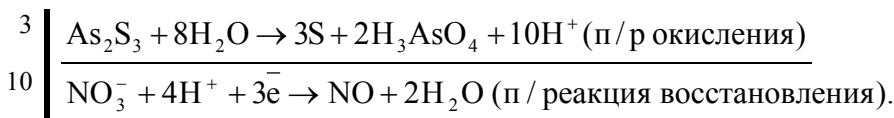
Если в ОВР участвует несколько окислителей или восстановителей, то в этом случае особенно важно учитывать при составлении электронных уравнений число атомов элементов в молекуле изменивших с.о., например,



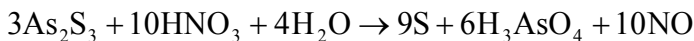
Электронное уравнение



Ионно – электронное уравнение



Молекулярное уравнение



$$\Sigma \text{ат."O"}: 34=34$$

4.2. Вывод формул продуктов ОВР

Если в схеме ОВР приводятся формулы только исходных веществ, то для составления формул продуктов реакции можно воспользоваться некоторыми простыми приемами:

1. Металлы главных подгрупп 1 ... 3 групп меняют с.о. от нуля до с.о. =№ группы (или наоборот).

2. Элементы главных подгрупп 4...7-й групп имеют несколько с.о.
Для четных групп: 0, +2, +4 и т.д. до № группы;

Для нечетных групп: 0, +3, +5 и т.д. до № группы, т.е. изменение
⊕ с.о.: Δ (с.о.) = две единицы.

Обычно в ОВР нулевая с.о. повышается до ближайшей ⊕ с.о. (до ⊕ 2 – для четных групп и ⊕ 3 – для нечетных групп).

Если металл находится в высшей с.о., то в ОВР он обычно восстанавливается на две единицы с.о.

Степень восстановления неметалла зависит от условия проведения ОВР, галогены обычно восстанавливаются от любой ⊕ с.о. до нуля и иногда до ⊖ с.о. (⊖ с.о. = № гр. – 8).

Азот имеет несколько с.о.: -3, +1, +2, +3, +4, +5 вероятность реализации которых зависит от условий реакции, например:

- при взаимодействии с металлами:

Me (тяжелый, неактивный: Cu, Pb и т.п.) + HNO₃ (конц) →
→ Me(NO₃)_n + H₂O + NO₂;

Me (тяжелый, неактивный: Cu, Pb и т.п.) + HNO₃ (разб.) →
→ Me(NO₃)_n + H₂O + NO;

Me (легкий, активный: Mg, Ca и т.п.) + HNO₃ → Me(NO₃)_n + H₂O +
+ N₂O;

Me (активный) + HNO₃ (очень разб.) → Me(NO₃)_n + H₂O + NH₄NO₃

- при разложении нитратов:

Нитрат активного Me (KNO₃ и т.п.) $\xrightarrow{T}$ Me(NO₃)_n + O₂

Нитраты среднеактивных металлов

$[Me(NO_3)_2 \dots Cu(NO_3)_2] \xrightarrow{T} Me_xO_y + NO_2 + O_2$

Нитраты Hg, Ag, Pt, Au $\xrightarrow{T}$ Me + NO₂ + O₂, в других ОВР нитраты переходят в нитриты и, наоборот.

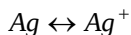
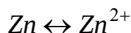
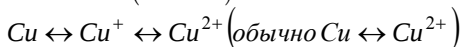
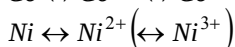
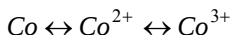
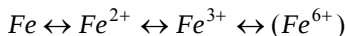
Другие неметаллы имеют меньше значений с.о.: ⊖ с.о. (№ гр. - 8), 0 и ⊕ с.о., как для металлов (см. выше).

3. Изменение степени окисления металлов побочных подгрупп не имеет четкой закономерности, поэтому их типичные с.о. следует запомнить, например,

$Ti \leftrightarrow Ti^{2+} \leftrightarrow Ti^{3+} \leftrightarrow Ti^{4+}$

$V \leftrightarrow V^{2+} \leftrightarrow V^{3+} \leftrightarrow V^{4+} \leftrightarrow V^{5+}$

$Cr \leftrightarrow (Cr^{2+})^* \leftrightarrow Cr^{3+} \leftrightarrow Cr^{6+}$



$(\Xi^{n+})^*$ - нетипичная с.о.

Особенно внимательно следует обращаться с соединениями марганца, т.к. формулы образующихся веществ зависят от среды.

В кислой среде:

- в полуреакции окисления соединения марганца в любой с.о. превращаются в соединения Mn(VII);

- в полуреакции восстановления соединения марганца в любой с.о. превращаются в соединения Mn(II).

В нейтральной среде:

Соединения марганца в любой с.о., как в полуреакции окисления, так и в полуреакции восстановления, переходят в соединение Mn(IV) в виде MnO₂ *: слабокислая и слабощелочная среда приравняется к нейтральной).

В щелочной среде:

Соединения марганца в любой с.о. как в полуреакции окисления, так и в полуреакции восстановления, переходят в соединения Mn(VI).

Чтобы правильно составить формулы продуктов реакции, следует проанализировать формулы веществ в левой части уравнения и определить, какие из указанных элементов могут изменить с.о.

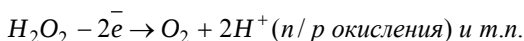
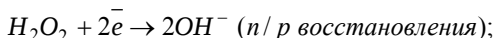
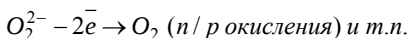
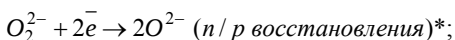
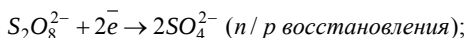
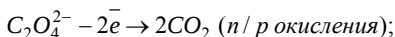
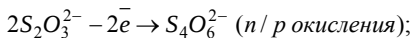
Если выбранный элемент находится в нижней с.о., то он проявляет только восстановительные свойства.

Если элемент находится в высшей с.о., то он проявляет только окислительные свойства.

Если оба элемента находятся в промежуточных с.о., то окислителем будет тот элемент, стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары, в которую он входит, будет выше, чем для другого элемента, входящего в окислительно-восстановительную пару с

меньшим значением стандартного потенциала (см. ниже табл. 8). Далее приступают к составлению электронного или ионно-электронного уравнения.

Следует помнить, что для некоторых анионов может быть составлено только ионно-электронное уравнение полуреакции окисления или восстановления, т.к. электронное уравнение может исказить смысл происходящего превращения. Например,



* - для растворимых солей пероксида водорода H_2O_2 .

Определив с.о. элемента в формуле продукта реакции, составляют его формулу в соответствии со схемой:

Для $\oplus$ с.о. :

оксид и его характер $\rightarrow$ гидроксид $\xrightarrow{\text{среда}}$ продукт:
(кисл., осн. или амф.)

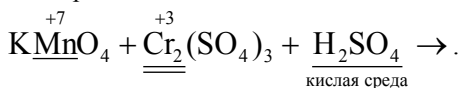
Для $\ominus$ с.о.: водородное $\xrightarrow{\text{среда}}$ продукт
соединение

Пример 1. Вывести формулы продуктов и подобрать коэффициенты в уравнении ОВР:



Решение:

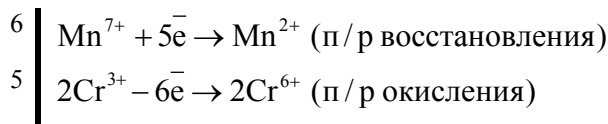
1. С учетом вышеизложенных рекомендаций и логического мышления приходим к выводу, что в данной ОВР с.о. могут изменить марганец и хром.



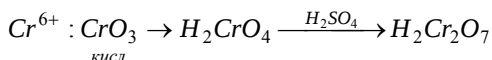
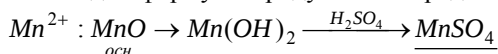
2. Марганец находится в высшей с.о., следовательно, KMnO_4 проявляет окислительные свойства. Среда кислая, следовательно, марганец может восстановиться до Mn(II) (см. выше).

Хром находится в с.о. $= +3$, следовательно, может окислиться до с.о. $+6$ (см. выше).

3. Составим электронное уравнение

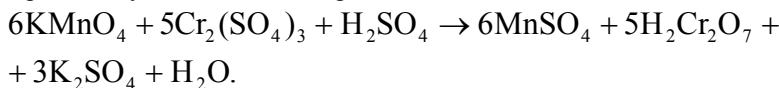


4. Выведем формулы продуктов по предложенной выше схеме:

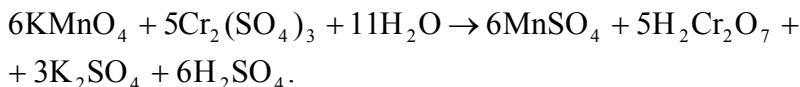


(см. свойства соединений хрома)

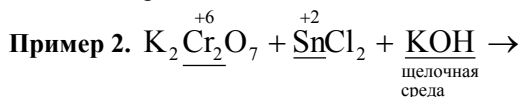
Остальные формулы продуктов выводим обычным способом с учетом среды и с учетом закона сохранения масс.



Далее, определяя сумму сульфат-анионов, замечаем, что в левой части их больше, чем в правой, следовательно, в ходе этой реакции должно выделяться дополнительное количество H_2SO_4 . В подобных случаях используют метод замены растворителя: в левой части H_2SO_4 заменяют на H_2O , в правой - H_2O на H_2SO_4 .

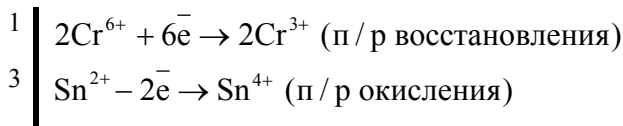


Проверка коэффициентов: $\sum \text{ат. «O»} : 95 = 95$. Если сумма атомов кислорода в левой части уравнения не равна сумме атомов кислорода в правой части, возвращаемся к п. 1.

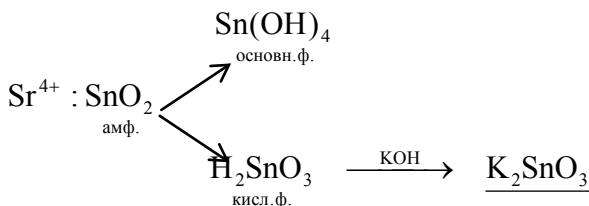
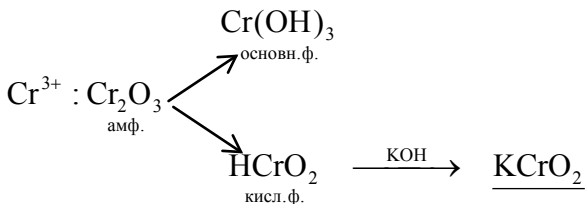


1. С учетом вышеизложенных рекомендаций приходим к выводу, что $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – окислитель, SnCl_2 – восстановитель.

2. Составим электронное уравнение:



3. Выведем формулы продуктов с учетом табл. 1:



Σат. «О»: 19=19

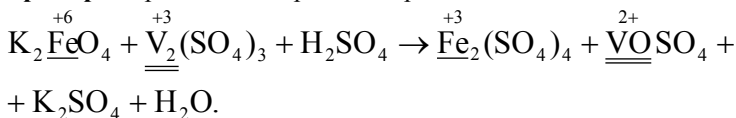
4.3. Направление ОВР

ОВР идет самопроизвольно, если разность потенциалов окислительно-восстановительных пар больше нуля, т.е.

$$\Delta\varphi(\text{ОВР}) = \varphi(\text{ок} - \text{ля}) - \varphi(\text{в} - \text{ля}) > 0.$$

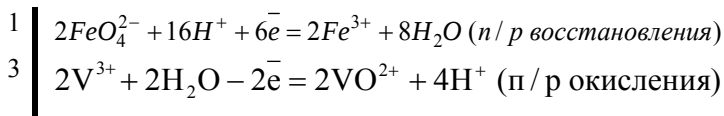
Значения потенциалов различных окислительно-восстановительных пар приведены в табл. 8. В табл.8 отсутствуют стандартные электродные потенциалы металлов, т.к. они указаны отдельно в разделе «Электрохимические процессы», в табл. 9 (см. ниже).

Пример. Определить направление реакции

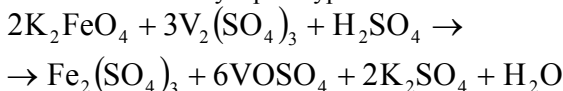


Решение

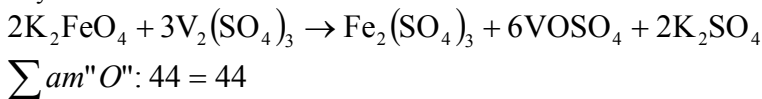
1. Для подбора коэффициентов составим ионно-электронные уравнения полуреакций при помощи табл. 8:



2. Составим молекулярное уравнение ОВР



При подсчете числа кислотных остатков SO_4^{2-} оказалось, что H_2SO_4 в левой части уравнения и H_2O - в правой можно не указывать, тогда получим



3. Определим направление реакции с учетом значений электродных потенциалов обеих ОВ пар:

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_{ОВР} &= \varphi(\text{ок} - \text{ля}) - \varphi(\text{в} - \text{ля}) = \varphi_{\frac{\text{FeO}_4^{2-}}{\text{Fe}^{3+}}}^0 - \varphi_{\frac{\text{VO}^{2+}}{\text{V}^{3+}}}^0 = 1,70 - 0,337 = \\ &= 1,3613\text{В} > 0 \end{aligned}$$

Вывод: реакция идет самопроизвольно в прямом направлении

Таблица 8

Стандартные электродные потенциалы φ° в водных растворах по отношению к нормальному водородному электроду

Элемент	Ионно-электронные полуреакции	φ° , В
As	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,56
	$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{\text{e}} = \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0,68
Br	$\text{Br}_2(\text{водный}) + 2\bar{\text{e}} = 2\text{Br}^-$	+1,087
	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,59
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{\text{e}} = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
	$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\bar{\text{e}} = \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,49
	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{\text{e}} = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61
C	$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	+0,19
	$\text{HCH}_3\text{COO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,12
	$2\text{CO}_2 + 2\bar{\text{e}} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-0,47
Cl	$\text{Cl}_2(\text{водн.}) + 2\bar{\text{e}} = 2\text{Cl}^-$	+1,395
	$\text{Cl}_2(\text{газ}) + 2\bar{\text{e}} = 2\text{Cl}^-$	+1,395
	$2\text{HOCl} + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{Cl}_2(\text{газ}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,63
	$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,494
	$2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\bar{\text{e}} = \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,63
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\bar{\text{e}} = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,38
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{\text{e}} = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,63
Co	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + \bar{\text{e}} = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	+0,10
	$\text{Co}(\text{OH})_3 + \bar{\text{e}} = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,17
Cr	$\text{Cr}^{3+} + \bar{\text{e}} = \text{Cr}^{2+}$	-0,407
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{\text{e}} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,333

Продолжение табл. 8

Элемент	Ионно-электронные полуреакции	φ^0 , В
Cu	$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} = \text{Cu}^+$	+0,153
	$\text{CuCl} + \bar{e} = \text{Cu} + \text{Cl}^-$	+0,137
F	$\text{F}_2 + 2\bar{e} = 2\text{F}^-$	+2,87
Fe	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,70
H	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	$\pm 0,000$
	$\text{H}_2 + 2\bar{e} = 2\text{H}^-$	-2,251
Hg	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,267
J	$\text{J}_2 + 2\bar{e} = 2\text{J}^-$	+0,536
	$\text{HJO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{J}^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
	$2\text{JO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} = \text{J}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,19
	$2\text{JO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} = \text{J}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,21
	$\text{JO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{J}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26
Mn	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,228
	$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,257
	$\text{MnO}_4^- + \bar{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,564
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,507
N	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$	-3,04
	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1,16
	$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	+0,10
	$\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	+0,42

Элемент	Ионно-электронные полуреакции	φ^0 , В
N	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \bar{\text{e}} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,004
	$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6\bar{\text{e}} = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,864
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
O	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{\text{e}} = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,228
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,682
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,776
	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{\text{e}} = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1,24
	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
P	$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\bar{\text{e}} = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,89
	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + \bar{\text{e}} = \text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,51
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,50
	$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{OH}^-$	-1,57
Pb	$\text{Pb}^{4+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Pb}^{2+}$	+1,694
	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,449
S	$\text{S} + 2\bar{\text{e}} = \text{S}^{2-}$	-0,48
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{\text{e}} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,449
Se	$\text{Se} + 2\bar{\text{e}} = \text{Se}^{2-}$	-0,92
	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_2\text{Se}$	-0,40
	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{\text{e}} = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,741
	$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+1,15

Элемент	Ионно-электронные полуреакции	φ^0 , В
Sn	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
	$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0,91
	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\bar{e} = \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,92
Te	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{Te}$	-0,72
	$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0,57
	$\text{TeO}_2(\kappa) + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,53
	$\text{H}_6\text{TeO}_6(\kappa) + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,02
V	$\text{V}^{3+} + \bar{e} = \text{V}^{2+}$	-0,255
	$\text{V}^{2+} + 2\bar{e} = \text{V}$	-1,175
	$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \bar{e} = \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,337
	$\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,958

5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

5.1. Электрохимическая активность металлов

При изучении разделов «Гальванический элемент», «Электролиз», «Коррозия металлов» постоянно приходится пользоваться справочной таблицей «Ряд напряжений металлов».

В табл.9 приводятся числовые значения потенциалов в порядке убывания электрохимической активности металлов по сравнению с потенциалом системы $2\text{H}^+ / \text{H}_2$, принятому равным нулю при стандартных условиях ($T=298\text{K}$, $C(\text{H}^+)=1$ моль/дм³; $P=1\text{атм}=760$ мм рт ст= $101,325$ кПа).

Пояснения к табл.9

1. Чем левее (или выше) указан символ металла, тем легче металл окисляется по схеме: $\text{Me} - \text{ne} \leftrightarrow \text{Me}^{n+}$ и тем труднее восстанавливается по схеме: $\text{Me}^{n+} + \text{ne} \leftrightarrow \text{Me}$, т.е. выше его восстановительная активность в окислительно-восстановительных реакциях. Подобные металлы можно получить лишь путем электролиза расплавов их соединений.

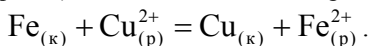
Активные металлы легко корродируют в любой агрессивной среде.

2. Металлы, указанные в табл. 9 до водорода, способны вытеснять его не только из кислот - неокислителей (HCl , HBr , HI , $\text{H}_2\text{SO}_4^{\text{разб}}$ и т.п.), но и при определенных условиях и из воды.

3. Металлы, указанные в табл. 9 после водорода, имеют низкую электрохимическую активность, т.е. с трудом окисляются до Me^{n+} , но легко восстанавливаются из Me^{n+} до свободного металла даже из растворов.

Подобные металлы иногда называют пассивными, т.к. они стойки против коррозии во многих агрессивных средах.

4. Более активные металлы (указанные левее) вытесняют менее активные (указанные правее) из их соединений, например,



5. Табл. 9 может быть использована при решении задач по электрохимии.

Таблица 9

Стандартные электродные потенциалы металлов. Ряд напряжений.

Металл	Li	Rb	K	Cs	Ca	Na	Mg	Al	Ti
Катион	Li^+	Rb^+	K^+	Cs^+	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Ti^{2+}
φ° , В	-3,05	-2,925	-2,924	-2,923	-2,866	-2,714	-2,369	-1,663	-1,630

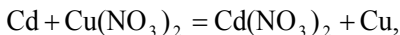
Металл	Mn	Cr	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	Fe
Катион	Mn^{2+}	Cr^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	Fe^{3+}
φ° , В	-1,179	-0,913	-0,763	-0,744	-0,440	-0,403	-0,277	-0,250	-0,136	-0,126	-0,037

Металл	(H)	Bi	Cu	Cu	2Hg	Ag	Hg	Pt	Au	Au
Катион	(H^+)	Bi^{3+}	Cu^{2+}	Cu^+	Hg_2^{2+}	Ag^+	Hg^{2+}	Pt^{2+}	Au^{3+}	Au^+
φ° , В	(0)	0,215	0,337	0,520	1,789	0,799	0,850	1,188	1,498	1,692

Пример 1. Рассчитайте, как изменится масса кадмиевой пластинки, если при погружении ее в раствор нитрата меди (II) масса растворенного вещества в нем уменьшилась на 5 г.

Решение

В ряду напряжений символ кадмия указан левее символа меди, следовательно, кадмий активнее меди, поэтому способен восстановить ионы меди (II). Уравнение протекающей реакции:



из которой следует, что масса кадмиевой пластинки уменьшится на массу окисленного кадмия: $\text{Cd} - 2\text{e}^- = \text{Cd}^{2+}$ и увеличится на массу восстановленной меди: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$.

Расчеты проведем по закону эквивалентов, в соответствии с которым число эквивалентов ($n_{\text{эк}}$) равно:

$$\begin{aligned} n_{\text{эк}}(\text{окисленного кадмия}) &= n_{\text{эк}}(\text{восстановленной меди}) = \\ &= n_{\text{эк}}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = m[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] / (M(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) \cdot f_{\text{эк}}) = 5 / (187,54 \cdot 1/2) \\ &= 0,054 \text{ моль-эк.} \end{aligned}$$

Расчет масс металлов проведем по формуле

$$m(\text{Me}) = n_{\text{эк}}(\text{Me}) \cdot M(\text{Me}) \cdot f_{\text{эк}}(\text{Me}).$$

В вышеприведенных формулах $f_{\text{эк}}$ – фактор эквивалентности, который в окислительно-восстановительных процессах рассчитывают по формуле $f_{\text{эк}} = 1/\Sigma \text{e}^-$,

Где Σe^- - число электронов, участвующих в окислении или восстановлении конкретных атомов, ионов или молекул.

В данной задаче $m(\text{восстановленной меди}) = n_{\text{эк}}(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) \cdot f_{\text{эк}}(\text{Cu}) = 0,054 \cdot 63,54 \cdot 1/2 = 1,716 \text{ г.}$

$m(\text{окисленного кадмия}) = n_{\text{эк}}(\text{Cd}) \cdot M(\text{Cd}) \cdot f_{\text{эк}}(\text{Cd}) = 0,054 \cdot 112,41 \cdot 1/2 = 3,035 \text{ г.}$

Изменение массы пластинки

$\Delta m = m(\text{восстановленной меди}) - m(\text{окисленного кадмия}) = 1,716 - 3,035 = -1,32 \text{ г.}$

Ответ: масса кадмиевой пластинки уменьшилась на 1,32 г.

Пример 2. Приведите схемы электродных процессов и уравнение токообразующей реакции при работе кадмий-платинового гальванического элемента. Определите начальное значение ЭДС, если начальные концентрации солей Cd^{2+} и Pt^{2+} составляли 1 моль/дм³.

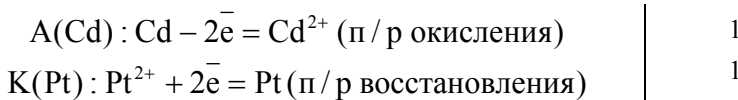
Определите ЭДС, когда концентрация солей изменится на 50%. Определите концентрации катионов металлов в катодном и анодном пространствах.

Решение

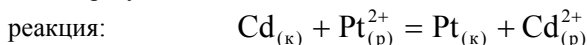
1. В соответствии с табл. 9 Cd - более активный металл, следовательно, он служит анодом, т.е. в его кристаллической решетке «концентрация» электронов выше по сравнению с платиной.

Краткая схема Cd – Pt гальванического элемента
 $\ominus \text{А Cd/Cd}^{2+} // \text{Pt}^{2+}/\text{Pt} \oplus \text{К}$

Схема электродных процессов



Токообразующая



$$\mathcal{E}_{\text{Cd-Pt}} = \varphi_{(\text{к})} - \varphi_{(\text{а})} = \varphi_{\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}}^{\circ} - \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} = 1,188 - (-0,403) = 1,591 \text{ В}$$

2. Как видно из токообразующей реакции, $\text{C}(\text{Cd}^{2+})$ увеличится, а $\text{C}(\text{Pt}^{2+})$ уменьшится:

$$\text{C}^1(\text{Cd}^{2+}) = \text{C}(\text{Cd}^{2+})_{\text{нач}} + 0,5 \cdot \text{C}(\text{Cd}^{2+})_{\text{нач}} = 1 + 0,5 = 1,5 \text{ моль / дм}^3$$

$$\text{C}^1(\text{Pt}^{2+}) = \text{C}(\text{Pt}^{2+})_{\text{нач}} - 0,5 \cdot \text{C}(\text{Pt}^{2+})_{\text{нач}} = 1 - 0,5 = 0,5 \text{ моль / дм}^3$$

Определим значения электродных потенциалов при этих концентрациях по уравнению Нернста:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} &= \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \text{C}(\text{Cd}^{2+}) = \\ &= -0,403 + \frac{0,059}{2} \lg 1,5 = -0,397 \text{ В.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}} &= \varphi_{\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \text{C}(\text{Pt}^{2+}) = \\ &= 1,118 + \frac{0,059}{2} \lg 5 \cdot 10^{-1} = 1,109 \text{ В.} \end{aligned}$$

$$\mathcal{E}DC_{Cd-Pt}' = 1,109 - (-0,397) = 1,50B.$$

Ответ: ЭДС(ст) = 1,59 В.

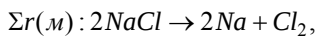
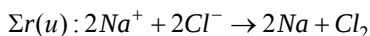
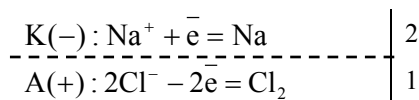
$$\mathcal{E}DC' = 1,50 B.$$

$$C'(Cd^{2+}) = 1,5 \text{ моль/дм}^3$$

$$C'(Pt^{2+}) = 0,5 \text{ моль/дм}^3$$

5.2. Электролиз расплавов и водных растворов электролитов

Составление элементарных электронных схем при электролизе расплавов индивидуальных веществ не вызывает затруднений, т.к. при прохождении постоянного тока через расплав на катоде восстанавливаются катионы одного вида, а на аноде окисляются анионы одного вида, например, при электролизе расплава NaCl на электродах проходят реакции:



Где $\Sigma r(u)$ - суммарное уравнение реакции в ионном виде;

$\Sigma r(m)$ - суммарное уравнение реакции в молекулярном виде.

Если электролизу подвергаются водные растворы электролитов, то электродные реакции усложняются, т.к. в них могут принимать участие не только ионы растворенного вещества, но и молекулы (ионы) воды.

Катодные процессы

Предпочтительный процесс на катоде зависит от активности металла, который образует катион растворенного вещества и потенциала восстановления водорода из молекул воды, т.к. на катоде прежде всего протекает реакция с наиболее положительным потенциалом.

В табл. 10 приведена последовательность катодных реакций при стандартных начальных условиях и с учетом практики восстановления различных металлов. Табл. 10 составлена с учетом табл. 9 (см. выше).

Таблица 10

Катодные процессы при электролизе водных растворов

Ряд напряжений	Li...Al...Ti* (Активные металлы)	Mn*...Zn...Cr...Co* (Металлы средней активности)	Ni*...Au (Пассивные металлы)
Катионы (Me ⁿ⁺)	Li ⁺ ...Al ³⁺ ...Ti ⁿ⁺	Mn ²⁺ ...Zn ²⁺ ...Cr ³⁺ ...Co ²⁺	Ni ²⁺ ...Au ⁿ⁺
Процесс на катоде	$2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$ (водородная деполяризация воды)	$\leftarrow \begin{pmatrix} \text{оба процесса} \\ \text{одновременно} \end{pmatrix} \rightarrow$	$Me^{n+} + n\bar{e} = Me$

Примечание. Обозначенные звездочками (*) границы деления металлов по активности не являются жесткими. Они могут быть смещены «влево» или «вправо» при изменении концентраций катионов Meⁿ⁺, плотности тока, температуры и т.д. В данной схеме приведены усредненные границы.

Анодные процессы

Различают аноды инертные, которые не участвуют в реакциях окисления и аноды активные (растворимые), которые участвуют в полуреакциях окисления.

В табл. 11 приведена последовательность анодных процессов на инертных анодах.

Таблица 11

Анодные процессы при электролизе водных растворов

Анион (молекула)	Анодный процесс	φ°, В
1	2	3
ОН ⁻ (щелочь)	$4OH^- - 4\bar{e} = O_2 + 2H_2O$	0,40
S ²⁻	$S^{2-} - 2\bar{e} = S$	0,48
J ⁻	$2J^- - 2\bar{e} = J_2$	0,54

1	2	3
Br^-	$2\text{Br}^- - 2\bar{e} = \text{Br}_2$	1,06
Cl^-	$2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2^*$	1,36
$\text{H}_2\text{O}(\text{OH}^-)$	$2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+^*$ (кислородная деполяризация воды)	$\geq \varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}$
Кислородсодержащие анионы в высшей с.о. элемента (SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} и т.п.), а также F^- не окисляются в водных растворах, т.к. потенциалы их окисления > потенциала окисления воды. **		

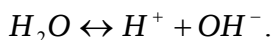
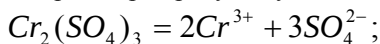
Примечание. Обозначенные звездочками (*) границы не являются жесткими и зависят не только от концентрации анионов, но и степени поляризации электродов, плотности тока и т.п. Например, при наличии в растворе Cl^- и малых плотностях тока на аноде выделяется не хлор, а кислород, при высоких плотностях тока окисляется хлор. Более точно таблицы того или иного анодного процесса можно установить при построении поляризационных кривых.

** Кислородсодержащие анионы в с.о. элемента < с.о. max, как правило, окисляются в водных растворах, например, SO_3^{2-} до SO_4^{2-} , NO_2^- до NO_3^- и т.п.

Пример. Какая масса (г) H_2SO_4 образуется около нерастворимого анода при электролизе раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, если на аноде выделяется кислород объемом 1,12 дм³ (н.у.)? Вычислите массу металла, выделившегося на катоде, если выход по току (ВТ) составил 60%.

Решение

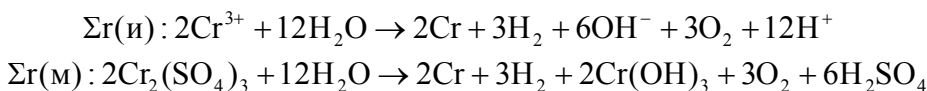
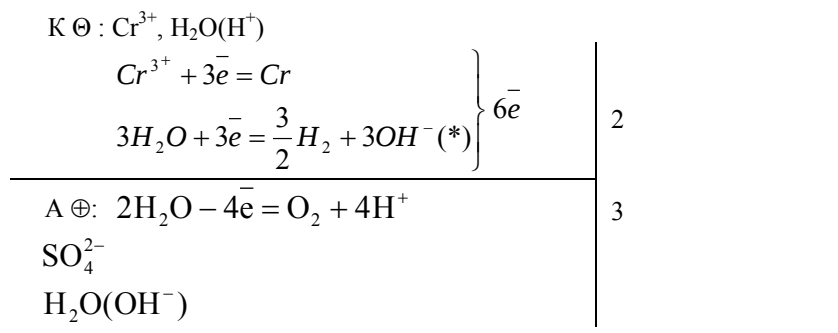
1. В растворе присутствуют ионы:



Хром – металл средней активности (см. табл.10), т.е. в катодных реакциях принимают участие и катионы соли и молекулы воды.

SO_4^{2-} - кислородсодержащие анионы с малой восстановительной активностью, т.е. в анодной реакции не участвуют (см. табл.11).

Составим схему электродных процессов:



Примечание (*). С учетом того, что заряд катиона $+3$, т.е. предполагается образование кроме металла гидроксида $\text{Cr}(\text{OH})_3$, удобнее взять $3\text{H}_2\text{O}$ для правильного подбора коэффициентов.

2. Определим количество O_2 :

$$n(\text{O}_2) = \frac{1,12}{22,4} = 0,05 \text{ моль.}$$

Определим число моль - эквивалентов O_2 :

$$f_{\text{эк}}(\text{O}_2) = \frac{1}{4}, \text{ следовательно, } n_{\text{эк}}(\text{O}) = 0,2 \text{ моль} - \text{эк.}$$

По закону эквивалентов на катоде восстановится $0,2$ моль-эк. веществ, но т.к. на катоде идут два процесса, то выход металла меньше теоретически возможного. С учетом ВТ

$$n_{\text{эк}}(\text{Cr}) = 0,2 \cdot 0,6 = 0,12 \text{ моль} - \text{эк.}$$

$$m(\text{Cr}) = n_{\text{эк}} \cdot M(\text{Cr}) \cdot f_{\text{эк}} = 0,12 \cdot 52 \cdot \frac{1}{3} = 2,08 \text{ г.}$$

3. Определим массу H_2SO_4 , образовавшейся в анодном пространстве.

По уравнению реакции составим соотношение:

$$3 \text{ моль } \text{O}_2 \quad - \quad 6 \text{ моль } \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$0,05 \text{ моль} \quad - \quad 0,1 \text{ моль}$$

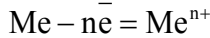
$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = n \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \cdot 98 = 9,8 \text{ г.}$$

$$\text{Ответ: } m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9,8 \text{ г}$$

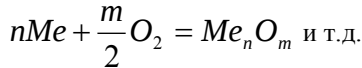
$$m(\text{Cr}) = 2,08 \text{ г.}$$

5.3. Коррозия металлов

Коррозионное разрушение металла можно представить в виде самопроизвольной полуреакции окисления:



Освободившиеся электроны тратятся на восстановление частиц агрессивной среды. Например, при высокотемпературной газовой коррозии – на восстановление кислорода по реакции



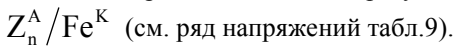
Коррозия металла в средах, имеющих ионную проводимость (кислоты, щелочи, растворы солей, влажный воздух и т.п.) называют электрохимической коррозией, в этом случае наблюдается анодное окисление металла по вышеуказанной схеме и катодное восстановление окислителя (O_x)



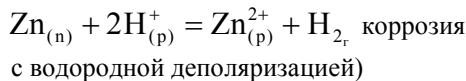
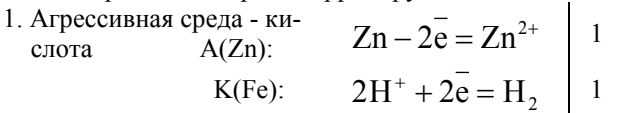
Причинами образования катодных участков на поверхности металла могут быть неоднородность сплава, наличие примесей в металле, пленок на его поверхности, нарушенные металлические покрытия и т.п. Катодные и анодные участки чередуются и имеют очень малые размеры, т.е. речь идет о микроанодах и микрокатадах, т.е. о коррозионных микроэлементах.

Следовательно, электрохимическая коррозия заключается в работе огромного числа микрогальванопар.

Схему электрохимической коррозии рассмотрим на примере гальванопары, образованной при контакте двух металлов $\text{Me}(\text{акт}) - \text{Me}(\text{неакт})$. В качестве агрессивной среды рассмотрим раствор кислоты и влажный воздух (атмосферная коррозия), например, при нарушении оцинкованного покрытия на железе образуется гальванопара:

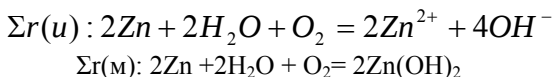


В агрессивной среде корродирует Zn



2. Агрессивная среда - влажный воздух (атмосферная коррозия)

$A(Zn) : Zn - 2\bar{e} = Zn^{2+}$	2
$K(Fe) : 2H_2O + O_2 + 4\bar{e} = 4OH^-$	1

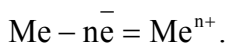


6. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Прежде чем изучать химические свойства индивидуальных металлов, следует ознакомиться с общими химическими свойствами, характерными для большинства металлов.

Причина общности как физических, так и химических свойств металлов лежит в общности строения их атомов и природы кристаллической решетки металлов.

Общей особенностью атомов металлов являются их большие, в сравнении с атомами неметаллов, размеры. Внешние электроны в атомах металлов находятся на значительном удалении от ядра и связаны с ним сравнительно слабо. По этой причине атомы металлов характеризуются низкими потенциалами ионизации и близким к нулю (или отрицательным) сродством к электрону. Следовательно, металлы в химических реакциях легко отдают валентные электроны, проявляя восстановительные свойства:



В табл.12 рассмотрены обобщенные схемы химических реакций металлов (или целых групп металлов) без конкретизации условий для реакции отдельного металла. Следует отметить, что химическая активность любого металла повышается при увеличении его степени дисперсности и повышении температуры.

При составлении уравнений реакций следует ориентироваться на химическую активность металлов, совпадающую, как правило, с их электрохимической активностью (см. табл. 9 – ряд напряжений металлов).

Таблица 12

Химические свойства металлов

Металл или группа металлов	Реагент	Тип продукта или схема реакции	Примечание
1	2	3	4
<i>1. Взаимодействие с неметаллами</i>			
	Галогены (Г) (F ₂ , Cl ₂ , Br ₂ , J ₂)	$Me^{+n} \Gamma_x^{-1}$ - галиды (фториды, хлориды, бромиды, иодиды) (CrCl ₂ , FeCl ₃ , NaCl и т.д.)	
	Кислород (О, О ₂ , О ₃)	$Me_x^{+n} O_y^{-2}$ - оксиды (Cr ₂ O ₃ , MnO ₂ и т.д.)	Известны пероксиды Na ₂ O ₂ , KO ₂ , BaO ₂ и др.
	Сера (S)	$Me_x^{+n} S_y^{-2}$ - сульфиды (MnS, Cr ₂ S ₃ и т.д.)	FeS ₂ (S ₂ ²⁻)
	Углерод (C)	$Me_x^{+n} C_y^{-4}$ - карбиды (Be ₂ C, Mg ₂ C, Na ₄ C, Al ₄ C ₃ и др.). Карбиды смешанного типа: Fe ₃ C, CaC ₂ , W ₂ C, WC и др.	
Активные металлы	Азот (N)	$Me_x^{+n} N_y^{-3}$ - нитриды (Na ₃ N, Mg ₃ N ₂ , AlN и др.)	
	Кремний (Si)	$Me_x^{+n} Si_y^{-4}$ - силициды (Mg ₂ Si, Fe ₄ Si ₃ , и др.)	Не взаимодействует с Zn, Ag, Sn, Pb, Au и др.
Активные металлы	Водород (H ₂)	$Me H_x^{+n -1}$ - гидриды (NaNH, CaH ₂ и др.)	AlH ₃ и др. – косвенный путь

2. Взаимодействие с водой

1	2	3	4
Металлы до водорода (см. ряд напряжений)	H ₂ O	$\text{Me} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Me}^{+n}(\text{OH})_n^{-1} + \text{H}_2$	Если Me(OH) _n - малорастворим, то скорость реакции невысока и зависит от температуры в значительной степени

3. Взаимодействие со щелочами

Металлы, образующие амфотерные оксиды и гидроксиды (см. табл.1)	Щелочи (OH ⁻)	$\text{Me} + \text{OH}_{(\kappa)}^{-} \xrightarrow{\text{сплавнение}} \text{метаметаллаты} + \text{H}_2$ (NaAlO₂ – метаалюминат Na и т.п.) $\text{Me} + \text{OH}_{(\text{конц})}^{-} \rightarrow (\text{орто}) \text{металлаты} + \text{H}_2$ (Na₃AlO₃-(орто)алюминат натрия) $\text{Me} + \text{OH}_{(\text{разб.})}^{-} \rightarrow \text{гидроксокомплексы} + \text{H}_2$ (Na[Al(OH)₄], Na₃[Al(OH)₆] и т.п.) $\text{Me} + \text{OH}_{(\text{очень разб.})}^{-} \rightarrow \text{аквагидроксокомплексы} + \text{H}_2$ (Na[Al(OH)₄](H₂O)₂ и т.п.)	
---	---------------------------	---	--

4. Взаимодействие с кислотами

1	2	3	4
Металлы до водорода в ряду напряжений	Кислоты-неокислители (HCl, HBr, HI, H ₂ SO ₄ (разб.), HCH ₃ COO и т.п.)	$Me + 2nH^+ \rightarrow Me^{n+} + nH_2$	
(кроме Au)	Кислоты - окислители (HNO ₃ , H ₂ SO ₄ (конц.), HClO ₄ , HMnO ₄ и т.п.)	Me + кислота → соль + H ₂ O + продукт восстановления элемента, образующего кислоту *	Fe, Cr, Al и некоторые др. не реагируют с HNO ₃ (конц.) «на холоду»
	Смеси кислот, например: HNO ₃ +HCl _(конц) (1:3 – царская водка)	$Au + HNO_3 + 7HCl \rightarrow H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$	

7. ОБЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Свойства конкретного элемента следует рассматривать во взаимосвязи его с другими элементами периодической системы Д.И.Менделеева. Для этого рекомендуется:

1. Составить сводную таблицу физических свойств для той группы элементов, в которой указан изучаемый элемент.
2. Выявить общую закономерность химических свойств элементов главной и побочной подгрупп рассматриваемой группы.
3. Изучить свойства конкретного элемента и его соединений.

Предлагаемую схему рассмотрим на примерах элементов I-VIII групп (Приложение, табл. 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29).

Пояснения к табл. 13 «Элементы I группы»

1. По электронной структуре:

- элементы главной подгруппы относятся к s-семейству;
- элементы побочной подгруппы относятся d-семейству.

2. Для элементов главной подгруппы: с увеличением числа электронных оболочек атома (увеличение номера периода) закономерно увеличивается атомный радиус и уменьшается значение энергии его ионизации, следовательно, в ряду $\text{Li} \dots \text{Fr}$ усиливаются металлические свойства элементов. Эти металлы являются наиболее активными по сравнению с остальными металлами, например, они легко окисляются, образуя оксиды (Li_2O), пероксиды (Na_2O_2) и даже надпероксиды (KO_2). Их оксиды и гидроксиды проявляют основные свойства. Из-за хорошей растворимости гидроксидов в воде их часто называют щелочами.

Для элементов побочной подгруппы сравнение этих характеристик, а также значения стандартных электродных потенциалов свидетельствует о том, что это малоактивные металлы (их символы в ряду напряжений указаны после водорода), химическая стойкость металлов возрастает от меди к золоту.

Сказанное выше подтверждается изменением электроотрицательностей атомов указанных элементов обеих подгрупп.

3. Сравнивая температуры плавления, кипения, физические состояния и плотности элементов, можно сделать вывод, что элементы I группы главной подгруппы – щелочные металлы – самые легкоплавкие по сравнению с другими металлами, их температуры плавления и кипения уменьшаются в ряду $\text{Li} \dots \text{Fr}$.

Элементы побочной подгруппы относятся к среднеплавким.

4. В атомах элементы I группы главной подгруппы во внешнем слое находится один s-электрон. Поэтому они одновалентны, а в соединениях имеют с.о., равную +1.

В атомах элементов побочной подгруппы наблюдается «прыжок» одного электрона с внешнего s-подуровня на предвнешний d-подуровень, поэтому вместо классической электронной формулы $\dots (n-1)d^9 ns^2$ они имеют формулу $\dots (n-1)d^{10} ns^1$. Строение внешнего слоя совпадает со строением внешнего слоя элементов главной подгруппы и поэтому они объединены в одну группу, а нахождение в разных подгруппах объясняется разным строением предвнешнего слоя.

Более сложное электронное строение элементов побочной подгруппы объясняет наличие у этих элементов других с.о. в соединениях, кроме +1.

5. Для подтверждения вышесказанного приведем некоторые химические свойства соединений элементов I группы (табл. 14).

Таблица 14

Некоторые химические свойства соединений элементов I группы

Элемент	Главная под- группа	Побочная подгруппа		
С.о.	+1	+1	+2	+3
Оксиды	Э ₂ O	Э ₂ O	CuO	Au ₂ O ₃
Гидроксиды	ЭОН	ЭОН	Cu(OH) ₂ H ₂ CuO ₂	Au(OH) ₃ H ₃ AuO ₃
Кислотно- основные свойства	Основные (щелочи)	основные	амфотерные	
Соли	Э ⁺	Э ⁺	Cu ²⁺ CuO ₂ ²⁻	Au ³⁺ Au(OH) ₄ ⁻
ОВ-свойства	-	Cu ⁺ , Au ⁺ в-ли	Ок-ли	
Комплексообразо- вание	-	Комплексообразователи		

Пояснения к табл. 15 «Элементы II группы»

1. По электронной структуре:

- элементы главной подгруппы относятся к s-семейству;
- элементы побочной подгруппы относятся d-семейству.

2. Для элементов главной подгруппы: с увеличением числа электронных оболочек атома (увеличение номера периода) закономерно увеличивается атомный радиус и уменьшается значение энергии его ионизации, следовательно, в ряду $\text{Be} \dots \text{Ra}$ усиливаются металлические свойства элементов. Эти металлы являются активными, хотя по сравнению с s-металлами I группы, они менее активны. Их оксиды и гидроксиды проявляют основные свойства, за исключением бериллия, оксид и гидроксид которого проявляют амфотерные свойства. Оксиды и гидроксиды бериллия и магния плохо растворимы в воде. Оксиды и гидроксиды элементов семейства кальция более растворимы в воде с образованием щелочей.

Элементы побочной подгруппы проявляют меньшую химическую активность по сравнению со щелочноземельными металлами (Ca , Sr , Ba).

3. Сравнивая температуры плавления, кипения, физические состояния и плотности элементов, можно отметить, что металлы главной подгруппы являются среднеплавкими, причем в ряду $\text{Be} \dots \text{Ra}$ темпера-

тура плавления закономерно снижается, но для температур кипения эта закономерность не соблюдается. По плотности все они, кроме радия, относятся к легким металлам.

Элементы побочной подгруппы относятся к легкоплавким, причем в ряду Zn, Cd, Hg температуры плавления и кипения снижаются. Следует отметить, что ртуть – единственный металл, который при стандартной температуре находится в жидком состоянии. Кадмий ковкий и пластичный, а цинк – хрупкий металл.

4. В атомах элементов II группы главной подгруппы во внешнем слое находится два s-электрона. Поэтому в нормальном состоянии эти атомы нуль-валентны. При возбуждении атомов один s-электрон внешнего слоя переходит на p-подуровень, что увеличивает валентность до двух ($ns^1 np^1$). Соответственно их с.о. в соединениях равна +2.

Атомы элементов побочной подгруппы имеют завершённый d-подуровень предвнешнего слоя, поэтому эти электроны не участвуют в образовании химической связи. Внешний слой этих атомов имеет такое же строение, как и атомы элементов главной подгруппы, то есть в нормальном состоянии эти атомы нуль-валентны. В возбужденном состоянии также двухвалентны ($ns^1 np^1$). Их максимальная с.о. в соединениях равна +2.

Объединение всех элементов в одну группу обусловлено одинаковым строением внешнего слоя, а нахождение в разных подгруппах объясняется разным строением предвнешнего слоя, хотя сравнивая свойства этих элементов, можно отметить сходств (физические и химические) между бериллием (главная подгруппа) и цинком (побочная подгруппа) и их соединений, даже более близкие, чем с их аналогами. Например, их оксиды и гидроксиды амфотерны, что нехарактерно для других элементов этой группы).

5. Для подтверждения вышесказанного приведем некоторые химические свойства соединений элементов II группы (табл. 16).

Таблица 16

Некоторые химические свойства соединений элементов II группы

Элемент	Главная подгруппа		Побочная подгруппа	
С.о.	+2		+1	+2
Оксиды	ЭО		Hg ₂ O	ЭО
Гидроксиды	Be(OH) ₂ H ₂ BeO ₂	Э(OH) ₂	Hg ₂ (OH) ₂	Э(OH) ₂ , H ₂ ZnO ₂
Кислотно-основные свойства	амфотерные	Основные (Ca(OH) ₂ Sr(OH) ₂ Ba(OH) ₂ – щелочи)	основный	основные, Zn(OH) ₂ - амотерные
Соли	Be ²⁺ BeO ₂ ²⁻	Э ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Э ²⁺ и ZnO ₂ ²⁻
ОВ-свойства	-		о-ль, в-ль	Hg ₂ ²⁺ - ок-ль
Комплексообразование	-		Комплексообразователи	

Пояснения к табл. 17 «Элементы III группы»

1. По электронной структуре:

- элементы главной подгруппы относятся к р-семейству;
- элементы побочной подгруппы относятся d- и f-семействам.

2. Для элементов главной подгруппы: с увеличением числа электронных оболочек атома (увеличение номера периода) закономерно увеличивается атомный радиус и уменьшается значение энергии его ионизации, следовательно, в ряду В ... Тl усиливаются металлические и ослабевают неметаллические свойства элементов. Только первый представитель группы – бор - неметалл. Оксид и гидроксиды бора проявляют кислотные свойства. Оксид и гидроксиды алюминия и галлия проявляют амфотерные свойства, а остальные – основные.

р-металлы III группы относят к активным (в ряду напряжений – левее водорода).

d- металлы III группы по активности уступают лишь щелочным и щелочноземельным металлам.

3. Металлы III группы можно отнести к легкоплавким и среднеплавким, а температура плавления галлия близка к комнатной температуре.

4. В атомах элементов III группы главной подгруппы во внешнем слое находится по два s- и одному p-электрону. Поэтому в нормальном состоянии эти атомы одновалентны. При возбуждении атомов один s-электрон внешнего слоя переходит на p-подуровень, что увеличивает валентность до трех ($ns^1 np^2$). Соответственно их с.о. в соединениях равна +3.

Атомы элементов побочной подгруппы имеют по два электрона во внешнем s-подуровне и по 1 электрону в предвнешнем d-подуровне. В нормальном состоянии их валентность определить затруднительно, т.к. неспаренный d-электрон предвнешнего слоя «блокирован» спаренными s-электронами внешнего слоя.

В возбужденном состоянии – один s- электрон внешнего слоя переходит в p- подуровень и валентность увеличивается до трех: $(n-1)d^1 ns^1 np^1$). Соответственно их с.о. в соединениях равна +3.

Побочная подгруппа III группы имеет особенность: она включает в себя два f-семейства:

- лантаноиды - аналоги лантана с №58 (Ce-церий)...№71 (Lu – лютеций), в атомах которых идет застройка электронами f-подуровня третьего снаружи слоя. Заполнение электронами глубинных слоев с одновременным увеличением заряда ядра приводит к уменьшению радиусов атомов и ионов, например, в ряду $La^{3+} \dots Lu^{3+}$ радиус закономерно снижается от 1,22 до 0,99 Å. Это явление получило название «лантаноидное сжатие»;

- актиноиды – аналоги актиния с №90 (Th-торий)... №103 (Lr – лоуренсий), в атомах которых идет застройка электронами 5f-подуровня, что также приводит к уменьшению радиусов атомов и ионов, например, в ряду As... Lr радиус снижается от 1,20 до 0,94 Å. Это явление получило название «актиноидное сжатие».

Из-за сложной электронной структуры лантаноидов и актиноидов в их атомах в большинстве случаев наблюдается «проскок» электронов с d- на f-подуровень.

Элементы III группы обеих подгрупп объединены в одну группу по общему числу валентных электронов, а нахождение в разных подгруппах объясняется разным строением внешних и предвнешних слоев. Лантаноиды и актиноиды вынесены за пределы таблицы, т.к. их символы трудно разместить в одной клетке с лантаном или актинием.

5. Для подтверждения вышесказанного приведем некоторые химические свойства соединений элементов III группы (табл. 18).

Некоторые химические свойства соединений элементов III группы

Элемент	Бор	Остальные элементы
С.о.	+3	
Оксиды	$\text{Э}_2\text{O}_3$	
Гидроксиды	H_3BO_3	$\overline{\text{Э}(\text{OH})_3}$ $\text{H}_3\text{ЭO}_3$ (для Al, Ga, Y)
Кислотно-основные свойства	кислотные	Основные и амфотерные (для Al, Ga, Y)
Соли	BO_3^{3-}	Э^{3+} и ЭO_3^{3-} (для Al, Ga, Y)
ОВ-свойства	-	-
Комплексообразование	Кислотные остатки-лиганды	Комплексообразователи в гидроксокомплексах (для Al, Ga, Y)

Пояснения к табл. 19 «Элементы IV группы»

1. По электронной структуре:

- элементы главной подгруппы относятся к p-семейству;
- элементы побочной подгруппы относятся d-семейству.

2. Для элементов главной подгруппы: с увеличением числа электронных оболочек атома (увеличение номера периода) закономерно увеличивается атомный радиус и уменьшается значение энергии его ионизации, следовательно, в ряду C ...Pb снижаются неметаллические и усиливаются металлические свойства элементов, а соответственно ослабевают кислотные свойства их оксидов и гидроксидов и усиливаются их основные свойства, например, неметаллы углерод и кремний образуют кислотные оксиды, которым соответствуют кислоты, а элементы семейства германия образуют амфотерные оксиды и гидроксиды с возрастанием основных свойств в ряду Ge...Pb.

3. Сравнивая температуры плавления, кипения, физические состояния и плотности элементов, можно сделать вывод, что с усложнением электронной структуры атомов указанных элементов наблюдается упорядочение их кристаллических решеток. Например, первый представитель IV группы – углерод – неметалл имеет невысокую плотность, а последний – свинец – довольно тяжелый металл. В ряду C ...Pb температуры плавления и кипения закономерно снижаются.

Элементы побочной подгруппы можно отнести к тугоплавким, причем в ряду Ti, Zr, Hf температуры плавления и кипения и плотности закономерно увеличиваются. Металлы побочной подгруппы по активности близки к алюминию.

4. В атомах элементов IV группы главной подгруппы во внешнем слое находится по два s- и p-электронов. Поэтому в нормальном состоянии эти атомы двухвалентны. При возбуждении атомов один s-электрон внешнего слоя переходит на p-подуровень, что увеличивает валентность до четырех ($ns^1 np^3$). Соответственно их с.о. в соединениях равны +2 и +4.

Атомы элементов побочной подгруппы имеют по два электрона во внешнем s-подуровне и по 2 электрона в предвнешнем d-подуровне. В нормальном состоянии их валентность определить затруднительно, т.к. неспаренные d-электроны предвнешнего слоя «блокированы» спаренными s-электронами внешнего слоя.

В возбужденном состоянии – один s-электрон внешнего слоя переходит в p-подуровень и валентность увеличивается до четырех: $(n-1)d^2 ns^1 np^1$. Соответственно их высшая с.о. в соединениях равна +4.

5. Для подтверждения вышесказанного приведем некоторые химические свойства соединений элементов IV главной подгруппы и для титана (табл. 20).

Таблица 20

Некоторые химические свойства соединений элементов IV группы

Элемент	Главная подгруппа		Побочная подгруппа		
С.о.	+2	+4	+2	+3	+4
Оксиды	ЭО	ЭО ₂	TiO	Ti ₂ O ₃	ЭО ₂
Гидроксиды	Э (ОН) ₂ ≡Н ₂ ЭО ₂ (кроме С и Si)	H ₂ CO ₃ H ₂ SiO ₃ , Остальные: Э(ОН) ₄ ≡Н ₄ ЭО ₄	Ti(ОН) ₂	Ti (ОН) ₃	Э(ОН) ₄ ≡Н ₄ ЭО ₄
Кислотно-основные свойства	амфотерные	Для С и Si – кислотные, ост.- амфотерные	основ- ные	основ- ные	амфо- терные
Соли	Э ²⁺ ЭО ₂ ²⁻	CO ₃ ²⁻ , SiO ₃ ²⁻ , для ост. Э ⁴⁺ и ЭО ₄ ⁴⁻	Ti ²⁺	Ti ³⁺	Э ⁴⁺ и ЭО ₄ ⁴⁻
ОВ-свойства	В-ли	О-ли	В-ль	о-ль, в-ль	О-ли
Комплексообразование	Слабовыражены		Комплексообразователи		

Пояснения к табл. 21 «Элементы V группы»

1. По электронной структуре:

- элементы главной подгруппы относятся к р-семейству;
- элементы побочной подгруппы относятся d-семейству.

2. Для элементов главной подгруппы: с увеличением числа электронных оболочек атома (увеличение номера периода) закономерно увеличивается атомный радиус и уменьшается значение энергии его ионизации. Следовательно, в ряду N ...Bi снижаются неметаллические и усиливаются металлические свойства элементов. Соответственно ослабевают кислотные свойства их оксидов и гидроксидов и усиливаются их основные свойства, например, неметаллы азот, фосфор и мышьяк образуют

кислотные оксиды, которым соответствуют кислоты. Элементы сурьма и висмут относятся к металлам, их оксиды в высшей с.о.+5 и соответствующие им гидроксиды проявляют кислотные свойства. Оксид и гидроксид Sb (III) проявляет амфотерные свойства, а оксид и гидроксид Bi (III) – основные свойства.

3. Сравнивая температуры плавления, кипения, физические состояния и плотности элементов, можно сделать вывод, что с усложнением электронной структуры атомов указанных элементов наблюдается упорядочение их кристаллических решеток. Например, первый представитель V группы – азот – при стандартных условиях – газ, остальные – твердые, а сурьма и висмут – блестящие металлы. Плотность в указанном ряду закономерно возрастает и висмут можно отнести уже к довольно тяжелым металлам.

Элементы побочной подгруппы можно отнести к тугоплавким, причем в ряду V, Nb, Ta температуры плавления и кипения и плотности закономерно увеличиваются, а тантал относится уже к высокотугоплавким металлам.

4. В атомах элементов V группы главной подгруппы во внешнем слое находится по два s- и три p-электронов. Поэтому в нормальном состоянии эти атомы трехвалентны. При возбуждении атомов один s-электрон внешнего слоя переходит на d-подуровень, что увеличивает валентность до пяти ($ns^1 np^3 nd^1$), кроме азота, атом которого не переходит в возбужденное состояние, т.к. во внешнем слое (втором) отсутствуют свободные орбитали.

Для элементов главной подгруппы, в связи со сложным строением внешнего слоя известны отрицательные с.о.= -3 и две положительные с.о. = +3; +5, а для азота, кроме того, известны и другие положительные с.о.=+1;+2;+4.

Атомы элементов побочной подгруппы – ванадий и тантал – имеют по два электрона во внешнем s-подуровне и по 3 электрона в предвнешнем d-подуровне. В нормальном состоянии их валентность определить затруднительно, т.к. неспаренные d-электроны предвнешнего слоя «блокированы» спаренными s-электронами внешнего слоя.

В возбужденном состоянии – один s- электрон внешнего слоя переходит в p- подуровень внешнего слоя и валентность увеличивается до пяти: $(n-1) d^3 ns^1 np^1$. Соответственно их высшая с.о. в соединениях равна +5.

В электронной структуре атома ниобия наблюдается «проскок» одного электрона с внешнего s-подуровня на предвнешний d-подуровень, поэтому его валентность равна пяти ($4d^4 5s^1$).

Объединение всех элементов в одну группу обусловлено одинаковым числом максимально возможных валентных электронов, а

нахождение в разных подгруппах объясняется разным строением внешних и предвнешних электронных слоев, хотя можно отметить сходство свойств по числу разнообразия с.о. для ванадия (побочная подгруппа) и элементов главной подгруппы.

5. Для подтверждения вышесказанного сравним химические свойства соединений элементов главной и побочной подгрупп на примере азота и ванадия (табл. 22).

Таблица 22

Закономерности свойств соединений элементов V группы
на примере азота и ванадия

Элемент	Азот						Ванадий			
С.о.	-3	+1	+2	+3	+4	+5	+2	+3	+4	+5
Оксиды (водородные соединения)	NH ₃	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₅	VO	V ₂ O ₃	VO ₂	V ₂ O ₅
Гидроксиды	NH ₄ OH	-	-	HNO ₂	-	HNO ₃	V(OH) ₂	V(OH) ₃	V(OH) ₄ VO(OH) ₂ H ₄ VO ₄	HVO ₃
Кислотные свойства	основные	-	-	кислотные	-	кислотные	основные	основные	амфотерные	кислотные
Соли	NH ₄ ⁺	-	-	NO ₂ ⁻	-	NO ₃ ⁻	V ²⁺	V ³⁺	V ⁴⁺ VO ²⁺ VO ₄ ⁴⁻ и др.	VO ₃ ⁻
Обсвойства	в-ль	в-ль о-ль	в-ль о-ль	в-ль о-ль	о-ль в-ль	о-ль	в-ль	в-ль о-ль	о-ль в-ль	о-ль
Комплексообразование	HN ₃ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ -лиганды						Комплексообразователи			

Пояснения к табл. 23 «Элементы VI группы»

1. По электронной структуре:

- элементы главной подгруппы относятся к р-семейству;
- элементы побочной подгруппы относятся d-семейству.

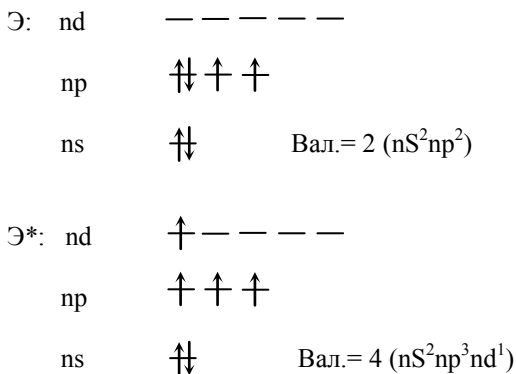
2. Для элементов главной подгруппы: с увеличением числа электронных оболочек атома (увеличение номера периода) закономерно увеличивается атомный радиус и уменьшается значение энергии его ионизации, следовательно, в ряду O ...Po убывают неметаллические свойства элементов, а последний представитель – полоний – относится к металлам.

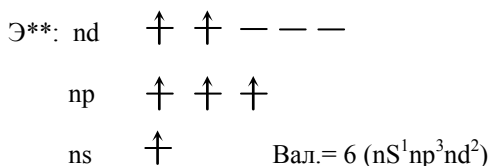
Для элементов побочной подгруппы сравнение этих характеристик, а также значения стандартных электродных потенциалов свидетельствует о том, что это металлы средней активности, убывающей от хрома к вольфраму.

Сказанное выше подтверждается изменением электроотрицательностей атомов указанных элементов обеих подгрупп.

3. Сравнивая температуры плавления, кипения, физические состояния и плотности элементов, можно сделать вывод, что с усложнением электронной структуры атомов указанных элементов наблюдается упорядочение их кристаллических решеток. Например, первый представитель VI группы – кислород – газ при обычных условиях, а последний – вольфрам – не только самый тяжелый по сравнению с другими элементами VI группы, но и самый тугоплавкий по сравнению с элементами всей периодической системы.

4. Элементы VI группы главной подгруппы имеют большое число возможно валентных электронов ($nS^2 np^4$), поэтому для них известно по несколько валентностей (кроме двухвалентного кислорода:





5. Элементы VI группы побочной подгруппы также имеют по шесть возможных валентных электронов, но по методу валентных связей, как и для других d –элементов, для них можно указать только высшую валентность, равную шести. При этом возможное число с.о. для этих элементов даже больше, чем для элементов главной подгруппы.

6. Анализируя сведения, представленные в табл. 23, можно сделать выводы:

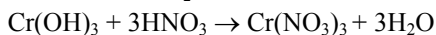
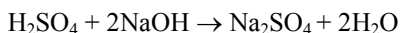
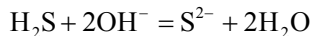
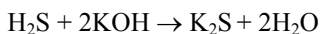
-деление элементов VI группы на подгруппы обусловлено их свойствами в свободном состоянии (главная – неметаллы, побочная – металлы);

-объединение обеих подгрупп в одну группу обусловлено общностью свойств их соединений в высшей степени окисления, например, в с.о.+6 свойства соединений серы (главная подгруппа), больше схожи с соединениями хрома (побочная подгруппа), чем со своими аналогами.

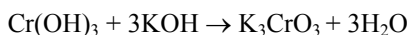
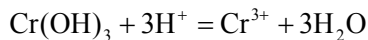
В табл. 24 приведены свойства соединений элементов VI группы на примере соединений серы и хрома.

Указанные в табл. 24 свойства соединений, подтвердим уравнениями реакции:

1. Кислотно – основные свойства



осн.



кисл.

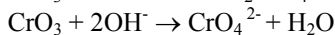
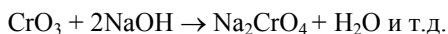
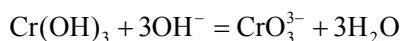
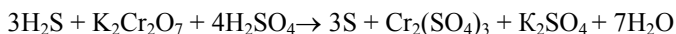


Таблица 24

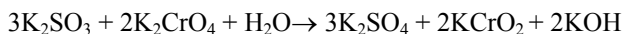
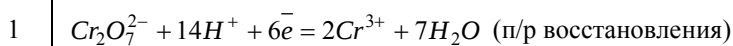
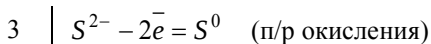
Закономерности свойств соединений элементов VI группы
на примере серы и хрома

Элемент С.о.	Сера			Хром		
	-2	+4	+6	(+2)	+3	+6
Оксиды (или водородные соединения)	H ₂ S	SO ₂	SO ₃	CrO	Cr ₂ O ₃	CrO ₃
Гидроксиды	-	H ₂ SO ₃	H ₂ SO ₄	Cr(OH) ₂	Cr(OH) ₃ H ₃ CrO ₃	H ₂ CrO ₄ H ₂ Cr ₂ O ₇
Кислотно-основные свойства	кислот- ные	кислот- ные	кислот- ные	основ- ные	Амфо- терные	кислот- ные
Соли	K ₂ S и др.	K ₂ SO ₃ и др.	K ₂ SO ₄ и др.	CrSO ₄ и др.	Cr ₂ (SO ₄) ₃ K ₃ CrO ₃ и др.	K ₂ CrO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇ и др.
О-В свойства	в-ль	в-ль о-ль	H ₂ SO ₄ (конц.) о-ль	в-ль	в-ль о-ль	о-ль
Комплексообразующие свойства	Кислотные остатки – лиганды			Комплексообразователи		

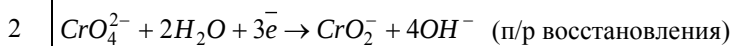
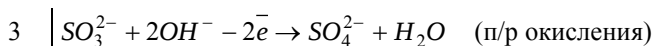
2. Окислительно-восстановительные свойства

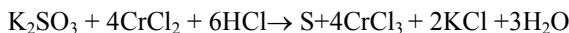


в-ль ОК-ль

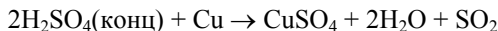
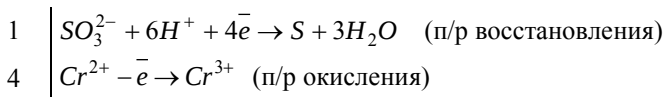


в-ль ОК-ль

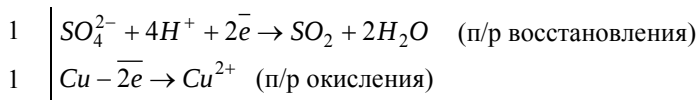




ОК-ЛЬ В-ЛЬ

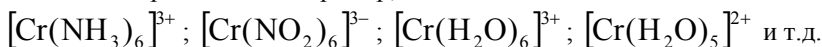


ОК-ЛЬ В-ЛЬ

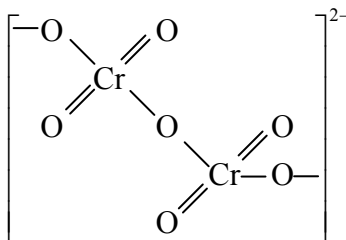


3. Комплексообразующие свойства

Хром - d – металл со сложной структурой внешних электронных облаков, поэтому в комплексах его катионы обычно выполняют роль комплексообразователя например,



Анион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ можно рассматривать как комплексный

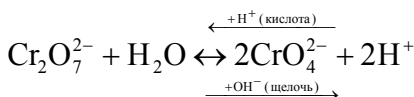


Этот комплексный анион устойчив лишь в кислых средах. В щелочных средах он переходит в хромат-ион, но в кислой среде вновь образуется:

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (переход дихромат – иона в хромат – ион);

$2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (переход хромат – иона в дихромат – ион).

В общем виде оба уравнения можно представить как равновесную систему: переход дихромат- иона в хромат – ион и обратно:



Анионы серосодержащих кислот, как и кислотные остатки других кислот, в комплексах являются лигандами, например, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ и т.д.

Пояснения к табл. 25 «Элементы VII группы»

1. По электронной структуре:

- элементы главной подгруппы относятся к р-семейству;
- элементы побочной подгруппы относятся d-семейству.

2. Для элементов главной подгруппы: с увеличением числа электронных оболочек атома (увеличение номера периода) закономерно увеличивается атомный радиус и уменьшается значение энергии его ионизации, следовательно, в ряду F ...At убывают неметаллические свойства элементов.

Для элементов побочной подгруппы сравнение этих характеристик, а также значения стандартных электродных потенциалов свидетельствует о том, что это металлы средней активности, убывающей от марганца к рению.

Сказанное выше подтверждается изменением электроотрицательностей атомов указанных элементов обеих подгрупп.

3. Сравнивая температуры плавления, кипения, физические состояния и плотности элементов, можно сделать вывод, что с усложнением электронной структуры атомов указанных элементов наблюдается упорядочение их кристаллических решеток. Например, первые два представителя главной подгруппы VII группы – фтор и хлор при стандартных условиях - газы, бром – жидкость, а остальные находятся в кристаллическом состоянии.

Элементы побочной подгруппы довольно тугоплавкие металлы, для которых температуры плавления и кипения закономерно возрастают от марганца к рению, причем последний представитель особо тугоплавков.

Плотность этих металлов также закономерно увеличивается от марганца к рению, причем последний относится к особо тяжелым металлам.

4. Элементы VII группы главной подгруппы имеют большое число возможно валентных электронов ($nS^2 np^5$), поэтому для них известно по несколько валентностей (кроме фтора):

В нормальном состоянии их атомов валентность равна 1 (по одному неспаренному электрону). При постепенном возбуждении атомов можно получить валентности: 3, 5, 7.

Соответственно для этих элементов известно множество степеней окисления: -1, +1, +3, +5, +7.

Атомы элементов побочной подгруппы имеют по два электрона во внешнем s-подуровне и по 5 электронов в предвнешнем d-подуровне. В нормальном состоянии их валентность определить затруднительно, т.к. неспаренные d-электроны предвнешнего слоя «блокированы» спаренными s-электронами внешнего слоя.

В возбужденном состоянии – один s- электрон внешнего слоя переходит в p- подуровень внешнего слоя и валентность увеличивается до семи: $(n-1) d^5 ns^1 np^1$. Соответственно их высшая с.о. в соединениях равна +7.

Объединение всех элементов в одну группу обусловлено одинаковым строением внешнего электронного слоя (ns^2) и одинаковым числом максимально возможных валентных электронов. Кроме того, свойства элемента побочной подгруппы - марганца и главной подгруппы – хлора – в высшей с.о.+7 более схожи между собой, чем хлора со своими аналогами, для которых с.о.+7 малохарактерно. Например:

- Cl_2O_7 – Mn_2O_7 – кислотные оксиды;
- $HClO_4$ – $HMnO_4$ – сильные кислоты;
- $KClO_4$ - $KMnO_4$ - сильные окислители;

и другие сходства.

Нахождение в разных подгруппах объясняется разным строением предвнешних электронных слоев, а также обусловлено их свойствами в свободном состоянии (главная – неметаллы, побочная – металлы).

5. Для подтверждения вышесказанного сравним химические свойства соединений элементов главной и побочной подгрупп на примере хлора и марганца для наиболее характерных с.о. (табл. 26).

Таблица 26

Закономерности свойств соединений элементов VII группы
на примере хлора и марганца

Элемент	Хлор					Марганец			
С.о.	-1	+1	+3	+5	+7	+2	+4	+6	+7
Оксиды (или водородные соединения)	HCl	Cl ₂ O	Cl ₂ O ₃	Cl ₂ O ₅	Cl ₂ O ₇	MnO	MnO ₂	MnO ₃	Mn ₂ O ₇
Гидроксиды	-	HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄	Mn(OH) ₂	Mn(OH) ₄ H ₄ MnO ₄	H ₂ MnO ₄	HMnO ₄
Кислотно-основные свойства	кислотные					основные	амфотерные	кислотные	
Соли	Cl ⁻	ClO ⁻	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	Mn ²⁺	Mn ⁴⁺ MnO ₄ ⁴⁻	MnO ₄ ²⁻	MnO ₄ ⁻
ОВ-свойства	в-ль	в-ль о-ль	о-ль в-ль	о-ль в-ль	о-ль	в-ль	о-ль в-ль	о-ль в-ль	ок-ль
Комплексообразование	Кислотные остатки – лиганды					Комплексообразователи			

Пояснения к табл. 27, 29 «Элементы VIII группы»

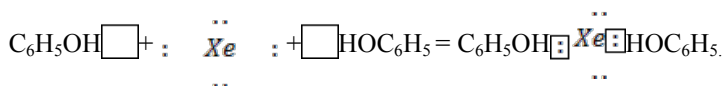
1. По электронной структуре:

- элементы главной подгруппы относятся к р-семейству;
- элементы побочной подгруппы относятся d-семейству.

2. Элементы VIII группы главной подгруппы гелий...радон занимают особое положение среди других элементов, т.к. имеют завершённую электронную структуру атомов, что обуславливает их особую химическую инертность, поэтому их часто называют инертными или благородными газами.

Проблема инертных газов в химии возникла в 1894 году, когда Рэлей и Рамзай открыли аргон. В 1868 г. Локлер и Жанссен установили на Солнце неизвестный на Земле гелий. Менделеев вначале не считал его за элемент, т.к. он абсолютно химически инертен. Но после открытия неона Менделеев предложил все указанные выше элементы объединить в главную подгруппу VIII группы.

До середины XX века невозможность образования ионных соединений данных элементов объяснялась завершённостью внешних электронных слоев. Тем не менее, атомы инертных элементов могут вступать в реакции за счёт донорно-акцепторной связи. Атомы инертных элементов являются донорами, т.к. имеют неподеленные пары электронов, которые могут поставлять на свободные орбитали акцептора. Например:



В 1936 г. ученый Никитин Б.А. выделил гексагидраты благородных газов $\text{Э} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, стойкость которых увеличивается с увеличением атомных масс элементов.

Затем были получены и другие соединения с фенолом, толуолом, ацетоном, SO_2 , H_2S и др., обладающими дипольными моментами и имеющими свободные орбитали.

В 1962 г. Бартлетт синтезировал первое ионное соединение ксенона – $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$.

Образование ионных соединений инертных газов можно объяснить следующим образом:

- в периодах слева направо величина энергии ионизации возрастает, достигая максимального значения в атомах инертных газов, но если сравнить эту величину с атомами других элементов, то можно обнару-

жить, что только в атомах гелия и неона энергия ионизации больше, чем для всех других элементов;

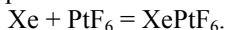
- для аргона - энергия ионизации меньше, чем атома фтора (соответственно, 15,76 эВ – 17,42 эВ.);

- для атома криптона - эта величина меньше, чем для атома азота (соответственно, 14,00 эВ – 14,53 эВ);

- для атома ксенона (12,13 эВ) - меньше, чем для атома кислорода (13,61 эВ);

- для радона (10,75 эВ) - меньше, чем для атома брома (11,84 эВ).

Например, возможно образование ионной связи в реакции:



Для инертных газов получено множество других соединений ионного типа.

В последнее время химия инертных газов находит все большее развитие.

Элементы побочной подгруппы VIII группы отличаются от других побочных подгрупп тем, что в каждом периоде находится по три элемента, которые принято называть триадами (семействами):

- IV период - триада железа (Fe, Co, Ni);

- V период – триада рутения (Ru, Rh, Pd);

- VI период – триада осмия (Os, Ir, Pt).

Триады рутения и осмия обычно называют платиновыми металлами. В их атомах часто наблюдается «проскок» одного электрона с внешнего s-подуровня на предвнешний d-подуровень (Ru, Rh, Pt), а в атоме Pd наблюдается двойной «проскок», что следует учитывать при определении валентностей этих элементов.

Сложное электронное строение обуславливает различные с.о. этих элементов в соединениях (от +2 до +8) в соответствии с элементом.

3. Для элементов побочной подгруппы можно сделать вывод по температурам плавления и кипения, что металлы триады железа среднеплавкие, другие триады – тугоплавкие. Сравнивая температуры плавления указанных металлов триад, можно отметить интересную особенность: в вертикальном ряду (Os – Ru – Fe) и горизонтальном (Fe – Co – Ni) температура плавления снижается от осмия к никелю.

Металлы триады железа можно отнести к среднеплотным, а металлы для других триад – к тяжелым металлам, причем осмий - самый тяжелый металл по сравнению со всеми элементами периодической системы.

4. Объединение всех элементов в одну группу обусловлено одинаковым числом возможно валентных электронов (8, кроме гелия). Кроме того, высшую с.о. +8 имеет только ксенон (главная подгруппа) и осмий (побочная подгруппа). Например, получены соединения XeO_4 , OsO_4 и другие.

Нахождение в разных подгруппах объясняется разным строением предвнешних и внешних электронных слоев, а также обусловлено их свойствами в свободном состоянии (главная – инертные газы, побочная – металлы).

5. Для обоснования вышесказанного приведем некоторые химические свойства элементов триады железа (табл. 28).

Таблица 28

Некоторые свойства соединений элементов VIII группы
на примере триады железа

Элемент	Fe, Co, Ni		
С.о.	+2	+3	+6
Оксиды	ЭО	Э ₂ O ₃	FeO ₃
Гидроксиды	Э(OH) ₂	Э(OH) ₃	H ₂ FeO ₄
Кислотно-основные свойства	основные	Fe(OH) ₃ – амфотерный с преобладанием основных свойств	кислотные
Соли	Э ²⁺	Fe ³⁺ (Co, Ni (III)) – известны только в комплексах	FeO ₄ ²⁻
ОВ-свойства	в-ль	О-ли и в-ль Fe ³⁺	о-ль
Комплексообразование	Комплексообразователи		

Свойства элемента и его соединений

Для лучшего усвоения практического материала по конкретному элементу предлагается следующий план:

1. Природные соединения элемента
2. Выделение элемента в свободном состоянии из его соединения.
3. Применение элемента в основных областях науки, техники и жизнедеятельности.
4. Физические свойства элемента.
5. Химические свойства элемента (см. таблицы).
6. Соединения элемента.

6.1. Если элемент имеет несколько степеней окисления, то рекомендуется рассматривать соединения в порядке возрастания степеней окисления.

6.2. Среди свойств соединений общего плана следует выделить соединения, имеющие практическую ценность, а также указать токсикологические свойства наиболее опасных соединений и меры осторожности при обращении с этими веществами. Указать ПДК в воздухе, воде, почве и т.д.

8. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2007.
2. Коровин Н.В. Общая химия. Учебник. М.: Высшая школа, 2006.
3. Вольхин В.В. Общая химия: Учебное пособие в 3-х кн.- СПб.: Лань, 2008.
4. Будяк У.И. Общая химия +CD: Учебное пособие. 3-е изд., перераб. и доп. - СПб.: Лань, 2011.-384 с.
5. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учебник. М.: Высшая школа, 2002.
6. Глинка Н.Л. «Общая химия». М.: «Интеграл-пресс», 2002.
7. Краткий справочник физико-химических величин под ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М., М.: «Высшая школа», 2002.

Приложение

Таблица 13

Некоторые свойства элементов I группы

Подгруппа	Главная подгруппа						Побочная подгруппа		
Элементы	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr	Cu	Ag	Au
Валентные $\bar{e}$	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$7s^1$	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$5d^{10}6s^1$
$r_{ат}, \text{Å}$	1,55	1,89	2,36	2,48	2,68	2,80	1,28	1,44	1,44
$I, \text{эВ}$	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	3,98	7,73	7,57	9,23
ОЭО	0,98	0,93	0,80	0,82	0,79	0,70	1,90	1,90	2,30
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	180,54	97,81	63,50	38,89	28,4	27,00	1083	961,93	1064,43
$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	1342	882,9	771	686	669,3	677	2567	2162	2808
Состояние, ст. у.	Металлы с сильным блеском						Цветные металлы		
$\rho, \text{г/см}^3$	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90	2,2	8,96	10,5	19,32
$\phi_{ме}^0, \text{В}$	-3,04	-2,71	-2,92	-2,92	-2,92	-	0,34 (+2)	0,80	1,69 (+1)
В природе, ат. %	0,02	2	1,1	0,004	$9 \cdot 10^{-5}$	-	0,03	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-8}$
С. о.	+1	+1	+1	+1	+1	+1	(+1), +2	+1	+1, +3

Таблица 15

Некоторые свойства элементов II группы

Подгруппа	Главная подгруппа					Побочная подгруппа		
Элементы	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Zn	Cd	Hg
Валентные $\bar{e}$	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$5d^{10}6s^2$
$r_{ат}, \text{\AA}$	1,13	1,6	1,97	2,15	2,21	1,39	1,56	1,6
I, эВ	9,32	7,64	6,11	5,69	5,21	9,39	8,99	10,44
ОЭО	1,5	1,2	1,04	0,99	0,8	1,6	1,46	1,44
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	1280	651	850	777	717	419	321	-39
$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	2970	1103	1490	1357	1634	913	770	357
Состояние, ст.у.	кристаллическое (металл)					Кристаллическое (металл)		жидкое (металл)
$\rho, \text{г/см}^3$	1,85	1,74	1,55	2,6	3,5	7,14	8,65	13,546
$\phi_{мс}^0, \text{В}$	-1,7	-2,37	-2,86	-2,89	-2,9	-0,76	-0,40	0,79
В природе, ат. %	10^{-3}	1,4	1,5	$8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-9}$	10^{-3}	$8 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$
С. о.	+ 2	+ 2	+ 2	+ 2	+ 2	+ 2	+ 2	+ 2

Таблица 17

Некоторые свойства элементов III группы

Подгруппа	Главная подгруппа					Побочная подгруппа			
Элементы	B	Al	Ga	In	Tl	Sc	Y	La*	Ac**
Валентные $\bar{e}$	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$4s^2$	$5s^2 5p^1$	$6s^2 6p^1$	$3d^1 4s^2$	$4d^1 5s^2$	$5d^1 6s^2$	$6d^1 7s^2$
$r_{ат}, \text{\AA}$	1,17	1,82	1,81	2,00	2,08	2,09	2,27	2,74	2,03
$I, \text{эВ}$	8,298	5,986	6,00	5,785	6,106	6,56	6,38	5,614	5,7
ОЭО	2,04	1,61	1,70	1,78	1,80	1,36	1,22	1,20	1,10
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	2079	660,37	29,78	156,61	303,5	1541	1522	918	1050
$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	4000	2519	2204	2080	1457	2830	3338	3464	3200
Состояние, ст.у.	кристалл.	кристаллическое (металл)							
$\rho, \text{г/см}^3$	2,34	2,7	5,907	7,31	11,85	3	4,47	6,7	10,07
$\varphi_{ме}^0, \text{В}$	-	-1,66	-0,56	-0,34	-0,357	-2,08	1,15	-2,52	2,60
В природе, ат. %	$6 \cdot 10^{-4}$	6,6	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-15}$
С. о.	+3,-3	+3	+3	+3	+1,+3	+3	+3	+3	+3

Лантаноиды*															
Элементы	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Валентные $\bar{e}$	$5d^1$ $6s^2$	$4f^1$ $5d^1$ $6s^2$	$4f^3$ $6s^2$	$4f^4$ $6s^2$	$4f^5$ $6s^2$	$4f^6$ $6s^2$	$4f^7$ $6s^2$	$4f^7$ $5d^1$ $6s^2$	$4f^9$ $6s^2$	$4f^{10}$ $6s^2$	$4f^{11}$ $6s^2$	$4f^{12}$ $6s^2$	$4f^{13}$ $6s^2$	$4f^{14}$ $6s^2$	$4f^{14}$ $5d^1$ $6s^2$
$r_{ион}$ (Me^{3+}), $\text{\AA}$	1,22	1,18	1,16	1,15	-	1,13	1,13	1,11	1,09	1,07	1,05	1,04	1,04	1,00	0,99
	“Лантаноидное сжатие”														
С.о.	+3	+3, +4	+3, +4	+3	+3	+2, +3	+2, +3	+3	+3, +4	+3	+3	+3	+2, +3	+2, +3	+3

Актиноиды**															
Элементы	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Валентные $\bar{e}$	$6d^1$ $7s^2$	$6d^2$ $7s^2$	$5f^2$ $6d^1$ $7s^2$	$5f^3$ $6d^1$ $7s^2$	$5f^4$ $6d^1$ $7s^2$	$5f^6$ $7s^2$	$5f^7$ $7s^2$	$5f^7$ $6d^1$ $7s^2$	$5f^8$ $7s^2$	$5f^{10}$ $7s^2$	$5f^{11}$ $7s^2$	$5f^{12}$ $7s^2$	$5f^{13}$ $7s^2$	$5f^{14}$ $7s^2$	$5f^{14}$ $6d^1$ $7s^2$
$r_{ион}$ (Me^{3+}) $\text{\AA}$	1,20	1,11	1,08	1,05	1,04	1,03	1,02	1,01	1,00	0,99	0,98	0,97	0,96	0,95	0,94
«Актиноидное сжатие»															
С.о.	+3	+ 4	+ 4, +5	+3, +4, +5, +6			+3	+3, +4	+3	-	-	-	-	-	-

Таблица 19

Некоторые свойства элементов IV группы

Подгруппа	Главная подгруппа					Побочная подгруппа		
Элементы	C	Si	Ge	Sn	Pb	Ti	Zr	Hf
Валентные $\bar{e}$	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$	$3d^2 4s^2$	$4d^2 5s^2$	$5d^2 6s^2$
$r_{ат}, \text{Å}$	0,91	1,46	1,52	1,72	1,81	2,00	2,16	2,16
$I, \text{эВ}$	11,27	8,16	7,88	7,33	7,44	6,83	6,84	7,00
ОЭО	2,55	1,90	2,00	2,00	2,10	1,54	1,40	1,30
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	3825	1410	937,4	231,9	327,5	1668	1852	2227
$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	4827	3265	2830	2602	1740	3287	4377	4602
Состояние , ст.у.	кристаллическое		кристаллическое (металл)			кристаллическое (металл)		
$\rho, \text{г/см}^3$	2,62	2,33	5,32	7,30	11,34	4,50	6,40	13,20
$\phi_{ме}^0, \text{В}$	-	-	0,00	+0,14	-0,13	-1,63	-1,54	-1,70
В природе, ат. %	0,14	16,7	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,2	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$
С. о.	+4,+2, -4	+4,+2	+4,+2	+4,+2	+4,+2	+4,+3, +2	+4	+4

Таблица 21

Некоторые свойства элементов V группы

Подгруппа	Главная подгруппа (A)					Побочная (B)		
Элементы	N	P	As	Sb	Bi	V	Nb	Ta
Валентные $\bar{e}$	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$	$3d^3 4s^2$	$4d^4 5s^1$	$5d^3 6s^2$
$r_{\text{ат}}, \text{\AA}$	0,71	1,30	1,48	1,61	1,82	1,22	1,34	1,34
$I, \text{эВ}$	14,53	10,49	9,82	8,64	7,30	6,74	6,88	7,88
ОЭО	3,0	2,2	2,1	2,2	2,0	1,6	1,6	1,5
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	-210	44	814	630	271	1910	2500	3204
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	-196	280	1610	1380	1450	3000	3330	5900
Состояние, ст.у.	газ	кристаллическое		кристаллическое (металл)				
$\rho, \text{г/см}^3$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	1,8	5,7	6,7	9,8	6,11	8,57	16,6
$\varphi_{\text{ме}}^0, \text{В}$	-	-	-	0,24	0,2	-1,5	-1,1	-
В природе, ат. %	0,25	0,05	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
С. о.	$\pm 3, 1, 2, 4, 5$	$\pm 3, +5$	$\pm 3, +5$	$\pm 3, +5$	$\pm 3, +5$	$+2, +3, +4, +5$	+5	+5

Таблица 23

Некоторые свойства элементов VI группы

Подгруппа	Главная подгруппа (A)					Побочная подгруппа (B)		
Элементы	O	S	Se	Te	Po	Cr	Mo	W
Валентные $\bar{e}$	$2S^2 2p^4$	$3S^2 3p^4$	$4S^2 4p^4$	$5S^2 5p^4$	$6S^2 6p^4$	$3d^5 4S^1$	$4d^5 5S^1$	$5d^4 6S^2$
$r_{\text{ат.}}, \text{\AA}$	0,66	1,04	1,60	1,70	-	1,27	1,39	1,40
I, эВ	13,6	10,36	9,75	9,01	8,43	6,76	7,78	7,86
ОЭО	3,50	2,60	2,50	2,10	-	1,60	1,80	1,70
$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	-218,8	119,3	221	449,8	254	1903	2620	3370
$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	-183,0	444,6	685	990	952	2475	4800	5930
Состояние, ст.у.	газ	кристаллическое			кристаллическое (металл)			
$\rho, \text{г/см}^3$	$1,4 \cdot 10^{-3}$ (н.у.)	2,1	4,8	6,2	9,3	7,2	10,2	19,3
$\phi_{\text{ме.}}^0, \text{В}$	-	-	-	-	-	-0,91(+2)	-0,2(+3)	-0,09(+6)
В природе, ат. %	58	0,03	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-15}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
С. о.	-2, (-1,2)	-2,4,6	-2,4,6	-2,4,6	2,4	3,6,(2)	6,(5,4,3,2)	6,(5,4,3,2)

Таблица 25

Некоторые свойства элементов VII группы

Подгруппа	Главная					Побочная		
Элементы	F	Cl	Br	I	At	Mn	Tc	Re
Валентные $\bar{e}$	$2S^2 2p^5$	$3S^2 3p^5$	$4S^2 4p^5$	$5S^2 5p^5$	$6S^2 6p^5$	$3d^5 4s^2$	$4d^5 5s^2$	$5d^5 6s^2$
$r_{ат}, \text{Å}$	0,66	0,99	1,14	1,33	-	1,26	1,36	1,37
$I, \text{эВ}$	17,42	13,01	11,24	10,45	$\approx 3,2$	7,43	7,25	7,90
ОЭО	4,00	3,10	2,90	2,60	2,30	1,60	2,00	2,10
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	-219,6	-101,0	-7,3	-113,6	227,0	1244	2200	3190
$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	-188,1	34,1	59,2	185,5	3,17	2120	4600	5640
Состояние, ст.у.	газ		жидкое	кристаллическое		кристаллическое (металл)		
$\rho, \text{г/см}^3$	1,11	1,56	3,92	4,84	-	7,44	11,5	21,0
$\varphi_{ме}^0, \text{В}$	-	-	-	-	-	-1,18	-	0,30
В природе, ат. %	0,02	0,02	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$	10^{-9}	0,03		$9 \cdot 10^{-9}$
С.о.	-1	-1,+1, +3,+5, +7	-1,+1, +3,+5, (+7)	-1,+1, +3,+5, (+7)	-	+2,+3, +4,+6, +7, (+5,+1)	+7,(+4)	+7

Таблица 27

Элементы VIII группы (VIIIА - главная подгруппа)

Элементы	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Валентные $\bar{e}$	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$4s^2 4p^6$	$5s^2 5p^6$	$6s^2 6p^6$
$r_{ат}, \text{Å}$	1,22	1,60	1,92	1,98	1,18	2,20
I, эВ	24,59	21,56	15,76	14,00	12,13	10,75
ОЭО	-	-	-	-	-	-
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	-271,4	-248,6	- 189,3	-157,37	-111,85	-71,0
$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	-268,9	-246,0	-185,9	-153,22	-108,12	-61,9
Состояние, ст.у.	благородные газы					
$\rho, \text{г/см}^3$	0,18	1,9	1,78	3,71	5,85	9,73
$\phi_{ме}^0, \text{В}$	-	-	-	-	-	-
В природе, ат. %	0,0005	0,0016	0,93	10^{-4}	10^{-5}	10^{-12}

Таблица 29

Элементы VIII группы (VIIIБ – побочная подгруппа)

Элементы	Fe	Co	Ni	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Валентные $\bar{e}$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^1$	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10} 5s^0$	$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s^2$	$5d^9 6s^1$
$r_{ат.}, \text{Å}$	1,20	1,24	1,27	1,24	1,25	1,28	1,25	1,26	1,29
I, эВ	7,89	7,86	7,63	7,50	7,70	8,33	8,70	9,20	8,96
ОЭО	1,85	1,95	1,95	2,10	2,20	2,15	2,20	2,20	2,20
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	1539	1495	1456	1960	1966	1555	2500	2454	1774
$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	2740	2900	2730	2700	2500	2200	5300	4800	4130
Состояние, ст.у.	кристаллическое (блестящие белые металлы с сильным металлическим блеском)								
$\rho, \text{г/см}^3$	7,9	8,7	8,9	12,4	12,4	12,0	22,7	22,6	21,5
$\phi_{ме}^0, \text{В}$	-0,44 (+2) -0,04 (+3)	-0,28 (+2)	-0,23 (+2)	–	–	0,99 (+2)	0,85 (до Os)	1,15 (+3)	1,2 (+2)
В природе, ат. %	2,0	0,001	0,03	$9 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-8}$
С.о.	+3+2(+6)	+2; +3	+2(+3)	+6	+3	+2; +4	+8; +6	+3; +4	+2; +4

Учебное текстовое электронное издание

**Костина Зинаида Ивановна
Крылова Светлана Александровна
Понурко Ирина Витальевна**

**СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ЛЕКЦИОННОГО КУРСА ПО ХИМИИ**

Учебное пособие

0,83 Мб

1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2017 год
ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»
Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»
Кафедра физической химии и химической технологии
Центр электронных образовательных ресурсов и
дистанционных образовательных технологий
e-mail: ceor_dot@mail.ru