

**5130**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
РЯЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РАДИОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Химия  
Основы строения вещества  
Окислительно-восстановительные реакции**

Методические указания к лабораторным работам

Рязань 2017

УДК 54

Химия. Основы строения вещества. Окислительно-восстановительные реакции: методические указания к лабораторным работам / Рязан. гос. радиотехн. ун-т; сост.: Ю.М. Стрючкова, Л.П. Ермакова, О.С. Штоль. Рязань, 2017. 32 с.

Содержат цель и необходимые теоретические сведения по темам: «Строение атома», «Ковалентная химическая связь», «Комплексные соединения», «Окислительно-восстановительные реакции». Тематика обусловлена необходимостью овладения студентами теоретическими знаниями, методикой выполнения теоретических и экспериментальных заданий по данным темам.

Предназначены для студентов направлений подготовки 09.03.02, 11.03.01, 11.03.02, 11.03.03, 12.03.01, 12.03.04, 13.03.02, 15.03.04, 15.03.06, 18.03.01, 27.03.01, 27.03.04.

Табл. 3. Ил. 5. Библиогр.: 7 назв.

*Строение атома, квантовые числа, последовательность заполнения электронами атомных орбиталей, химическая связь, метод молекулярных орбиталей, метод валентных связей, гибридизация валентных орбиталей, химия комплексных соединений, окислительно-восстановительные реакции*

Печатается по решению редакционно-издательского совета Рязанского государственного радиотехнического университета.

Рецензент: кафедра химической технологии Рязанского государственного радиотехнического университета (зав. кафедрой В.В. Коваленко)

Составители: Стрючкова Юлия Михайловна  
Ермакова Любовь Петровна  
Штоль Ольга Сергеевна

Редактор Р.К. Мангутова  
Корректор С.В. Макушина

Подписано в печать 24.04.17. Формат бумаги 60x84 1/16.

Бумага писчая. Печать трафаретная. Усл. печ. л. 2,0.

Тираж 50 экз. Заказ .

Рязанский государственный радиотехнический университет.

390005, Рязань, ул. Гагарина, 59/1.

Редакционно-издательский центр РГРТУ.

# Лабораторная работа № 1

## СТРОЕНИЕ АТОМА

### ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучить основные положения электронного строения атома и ионов.

### КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

В основе современной химии лежат теория строения атома и периодический закон, открытый Д.И. Менделеевым в 1869 г.

*Атом* – это мельчайшая частица химического элемента, которая электронейтральна и химически неделима. Атом состоит из элементарных частиц. Частица обозначается как *элементарная*, если не имеет структуры. Атом составляют *электроны* ( $e^-$ ), *протоны* ( $p^+$ ), *нейтроны* ( $n^0$ ) и элементарные ядерные частицы.

В центре атома выделяют *ядро*, которое имеет очень малый размер по отношению к объёму атома. При этом почти вся масса атома сосредоточена в его ядре, поэтому плотность ядра чрезвычайно велика. Ядро атома составляют протоны, нейтроны и элементарные ядерные частицы. Протоны и нейтроны обсуждаются как два вида элементарной ядерной частицы – *нуклон*. Протон и нейтрон имеют конечную массу, равную 1. Заряд протона равен +1, нейтрон не имеет заряда. Количество протонов и нейтронов обуславливает массу атома и называется *массовым числом*.

Ядро окружает электронная оболочка. Электрон – это стабильная элементарная частица с зарядом, равным -1, масса электрона исчезающе мала. Количество отрицательно заряженных электронов в атоме равно количеству положительно заряженных протонов в его ядре, поэтому атом электронейтрален.

Современная теория строения атома основана на законах квантовой механики, согласно которым электроны выступают одновременно как носители волновых и корпускулярных свойств (*корпускулярно-волновой дуализм*). Движение электрона рассматривают как волновой процесс. Согласно квантовой теории энергия распространяется и передается не непрерывно, а порциями – *квантами*, согласно уравнению Планка энергия равна:

$$E = h\nu, \quad (1)$$

где  $\nu$  – частота излучения;  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с (постоянная Планка).

В основе квантово-механической модели строения атома лежит

*волновое уравнение Шредингера.* Эрвин Шредингер вывел математическое описание поведения электрона в атоме, для этого в уравнение была введена волновая функция:

$$-(\hbar^2/8\pi^2 m_e) \nabla^2 \Psi + U\Psi = E\Psi, \quad (2)$$

где  $\Psi$  – волновая функция электрона (квадрат её модуля  $|\Psi^2|$  определяет вероятность нахождения рассматриваемой микрочастицы в заданной точке пространства, если речь идёт об электроне, то  $|\Psi^2|$  называют электронной плотностью);  $\hbar$  – постоянная Планка;  $m_e$  – масса электрона ( $m_e = 9,1095 \cdot 10^{-31}$  кг);  $U$  и  $E$  – соответственно потенциальная и полная энергия электрона;  $\nabla^2 \Psi$  – в общем виде оператор Лапласа функции  $\Psi$  [для трехмерных задач сумма вторых производных волновой функции электрона по координатам:  $\nabla^2 \Psi = \partial^2 \Psi / (\partial x^2 + \partial^2 \Psi / \partial y^2 + \partial^2 \Psi / \partial z^2)$ ].

Решая уравнение Шредингера, получают три безразмерные характеристики  $n$ ,  $l$  и  $m_l$ , которые называются квантовыми числами и определяют атомную орбиталь.

*Атомная орбиталь* – это часть околоядерного пространства, вероятность нахождения электрона в котором  $\geq 95$  % при заданном запасе энергии.

#### *Квантовые числа*

*Главное квантовое число  $n$*  характеризует потенциальную энергию электрона относительно ядра. Главное квантовое число принимает целочисленные значения от 1 до бесконечности и определяет энергетический уровень. Чем выше значение  $n$ , тем выше энергия. Совокупность орбиталей с одним и тем же значением  $n$  называют *квантовым слоем (энергетическим уровнем)*. Переходы электронов с одного энергетического уровня на другой сопровождаются выделением или поглощением квантов энергии. Главное квантовое число характеризует минимальную энергию электрона в пределах конкретного квантового слоя.

*Орбитальное (побочное) квантовое число  $l$*  характеризует кинетическую энергию электрона. Орбитальное квантовое число определяет форму орбитали и зависит от главного квантового числа, принимая следующие значения:  $l = 0, 1, \dots, (n - 1)$ , причем каждому значению главного квантового числа  $n$  соответствует  $n$  значений орбитального квантового числа  $l$ . Например, если  $n = 1$ , то  $l$  принимает только одно значение:  $l = 0$ ; при  $n = 2$  орбитальное квантовое число  $l$  принимает два значения: 0 и 1 и т. д. Каждому численному значению  $l$  соответствует определенная геометрическая форма орбиталей и приписывается буквенное обозначение ( $s, p, d, f, \dots$ ).  $s$ -орбитали соответствуют форма шара,  $p$ -орбитали – форма гантели,  $d$ - и  $f$ -орбитали – более сложные формы (рис. 1). Совокупность орбиталей с одними и теми же значени-

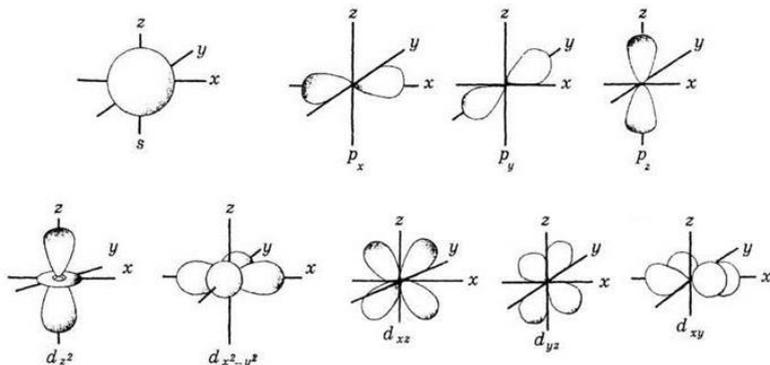


Рис. 1. Формы и расположение в пространстве атомных s-, p- и d-орбиталей.

ями  $n$  и  $l$  называют *энергетическим подуровнем*.

*Магнитное (ориентационное) квантовое число  $m_l$*  характеризует ориентацию орбитали в поле действия ядра атома. Магнитное квантовое число зависит от орбитального квантового числа и принимает целочисленные значения от  $-l$  до  $+l$ , включая ноль. Число его значений определяет число орбиталей на энергетическом подуровне и равно  $(2l+1)$ . Орбитали с одинаковой энергией называют *вырожденными*.

Для характеристики электрона в атоме вводят четвёртое квантовое число, которое называется спиновым. *Спиновое квантовое число  $m_s$*  характеризует движение электрона вокруг собственной оси. Оно принимает только два значения  $+1/2$  ( $\uparrow$ ) и  $-1/2$  ( $\downarrow$ ) в зависимости от одной из двух возможных ориентаций спина в магнитном поле.

Таким образом, электроны в атоме находятся на орбиталях (их количество определяет  $m_l$ ), орбитали составляют энергетические подуровни (определяемые значениями  $l$ ), которые в свою очередь составляют энергетические уровни, определяемые значениями  $n$  (табл. 1).

Таблица 1

*Квантовые числа, характеризующие атомные орбитали*

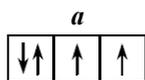
Энергетический уровень	Энергетический подуровень	Возможные значения $m_l$	Число орбиталей	
			На подуровне	На уровне
$n = 1$	s ( $l = 0$ )	0	1	1
$n = 2$	s ( $l = 0$ )	0	1	4
	p ( $l = 1$ )	-1, 0, 1	3	
$n = 3$	s ( $l = 0$ )	0	1	9
	p ( $l = 1$ )	-1, 0, 1	3	
	d ( $l = 2$ )	-2, -1, 0, 1, 2	5	

$n = 4$	$s (l = 0)$	0	1	16
	$p (l = 1)$	-1, 0, 1	3	
	$d (l = 2)$	-2, -1, 0, 1, 2	5	
	$f (l = 3)$	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7	

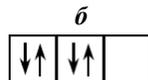
Если при описании строения атома водорода не возникает особых проблем – всего один электрон, который в основном состоянии должен занимать орбиталь с минимальной энергией, то при описании строения многоэлектронных атомов необходимо учитывать взаимодействие электрона не только с ядром, но и с другими электронами. Отсюда возникает проблема последовательности заполнения электронами различных подуровней в атоме. Эта последовательность определяется следующими закономерностями.

1. *Принцип Паули:* в атоме не может быть двух электронов, которые характеризуются четырьмя одинаковыми квантовыми числами. Электроны в атоме должны отличаться значением хотя бы одного квантового числа. Первые три квантовых числа ( $n$ ,  $l$  и  $m_l$ ) характеризуют орбиталь, на которой находится электрон. И если два электрона имеют одинаковый их набор, то это означает, что они находятся на одной и той же орбитали. Так как спиновое квантовое число может принимать только два значения, то, в соответствии с принципом Паули, на одной орбитали могут находиться только два электрона с противоположными по знаку значениями спина. Допускается заполнение  $\boxed{\uparrow\downarrow}$  и не допускается заполнение  $\boxed{\uparrow\uparrow}$  и  $\boxed{\downarrow\downarrow}$ .

2. *Правило Хунда:* суммарное спиновое квантовое число электронов данного подуровня должно быть максимальным, иными словами, на подуровне должно быть максимальное число неспаренных электронов. Согласно этому правилу энергетически выгодно, когда на орбитали находится один электрон. Поэтому орбитали данного подуровня заполняются сначала по одному, а затем по второму электрону; электроны с противоположными спинами на одной и той же орбитали образуют двухэлектронное облако и их суммарный спин равен нулю. Таким образом, правило Хунда определяет последовательность заполнения орбиталей электронами в пределах одного подуровня. Например, возможно следующее распределение электронов по орбитальям подуровня:



Суммарный спин равен 1



Суммарный спин равен 0

Но только конфигурация *a* соответствует устойчивому энергетическому состоянию. Поэтому в соответствии с правилом Хунда заполнение

орбиталей происходит по варианту **a**: сначала электроны занимают все свободные орбитали и только потом происходит их спаривание.

3. Основной принцип, которому подчиняются все процессы, как физические, так и химические, – это *принцип наименьшей энергии*. И распределение электронов по орбиталям относительно ядра подчиняется этому принципу: *электрон в первую очередь располагается в пределах энергетического подуровня с наименьшей энергией*. Для одноэлектронной системы этот принцип находит выражение в *правиле Клечковского*, иначе *правило  $n + l$* : заполнение орбиталей происходит в порядке увеличения суммы квантовых чисел  $n + l$ , если для нескольких орбиталей эта сумма одинакова, то в порядке увеличения числа  $n$ .

Таблица 2

Сумма значений главного и побочного квантового числа

$n$	1			2			3			4				
$l$	0 (s)	0 (s)	1 (p)	0 (s)	1 (p)	2 (d)	0 (s)	1 (p)	2 (d)	3 (f)				
$n+l$	1	2	3	3	4	5	4	5	6	7				

Согласно правилу Клечковского получаем следующую последовательность заполнения энергетических подуровней:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 4d < 4f.$$

Переход от  $1s$  к  $2s$ , от  $2s$  к  $2p$  – это реализация первой части правила  $n + l$ . Заполнение  $2p$  предшествует заполнению  $3s$  в соответствии со второй частью правила  $n + l$ .

Полученная последовательность называется идеальной схемой по той причине, что применима только для одноэлектронной системы, в такой системе находится только один электрон, и на этот электрон действует только одна сила со стороны ядра.

Не представляется возможным определить число квантовых слоёв в атоме элемента, но возможно определить число квантовых слоёв, на которых располагаются электроны. Если атом находится в устойчивом состоянии, то число квантовых слоёв равно номеру периода, в котором располагается элемент в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева. Например, если элемент располагается в пятом периоде, то электроны располагаются на пяти энергетических уровнях.

#### *Электронные формулы атомов*

Для написания электронных формул необходимо знать энергии орбиталей различных подуровней. Энергия орбитали зависит от величины заряда ядра атома: чем выше заряд ядра, тем меньше энергия конкретной орбитали. Для орбиталей всех видов данная тенденция реализуется, но в количественном выражении для орбиталей разных

видов по-разному. В меньшей степени на изменение заряда ядра реагирует орбиталь s-вида, в большей степени – орбитали d- и f-вида (рис. 2).

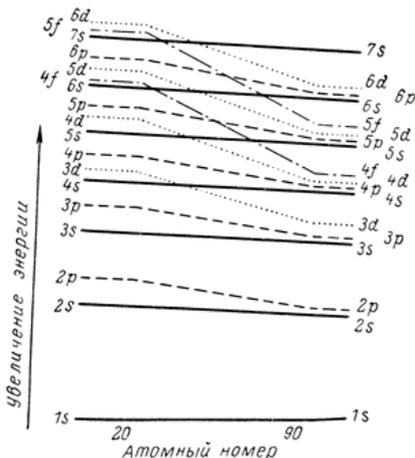
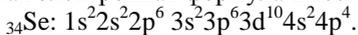


Рис. 2. Зависимость энергии орбитали от заряда ядра

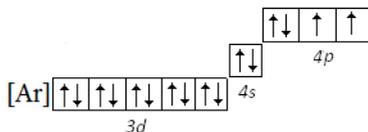
В соответствии с правилом  $n + l$  орбиталь 3d заполняется после орбитали 4s, в общем случае орбиталь  $ns$  заполняется перед орбиталью  $(n - 1)d$ . Реально энергия  $ns$ -орбитали ниже, чем энергия  $(n-1)d$ -орбитали только для элементов I и II групп главных подгрупп периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. Для всех элементов вставных декад (побочных подгрупп), а также для всех элементов с III по VIII групп главных подгрупп энергия  $ns$ -орбитали выше, чем энергия  $(n - 1)d$ -орбитали.

Электронная формула даёт информацию о порядке следования подуровней (s, p, d и f) в атоме конкретного элемента и о числе электронов на них (надстрочный индекс). Например, для атома селена развёрнутая электронная формула имеет вид:

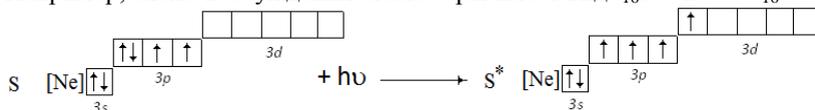


Часто применяют краткие электронные формулы. В них сначала записывают электронный «остов» – символ последнего элемента предыдущего периода периодической системы в квадратных скобках, затем записывают конфигурации электронов внешнего энергетического уровня – такие электроны называются *валентными*. Для селена краткая электронная формула имеет вид  ${}_{34}\text{Se}: [\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$ .

Графическое представление электронной конфигурации с помощью квантовых ячеек с учётом только валентных электронов имеет следующий вид (на примере атома Se):



Атомы в процессах возбуждения и отдачи или присоединения электронов. При подведении к нейтральному атому А определенного количества энергии атом переходит из основного состояния в возбужденное А\*. При этом пары валентных электронов разъединяются за счёт перехода на более высокие свободные подуровни данного уровня. Если переход электрона с одного подуровня на другой осуществляется в пределах одного квантового слоя, то он называется *валентным*. Например, схема возбуждения атома серы имеет вид:  ${}_{16}\text{S} + h\nu \rightarrow {}_{16}\text{S}^*$ .



Согласно спиновой теории валентности количество неспаренных электронов определяет *валентность* – свойство атома конкретного элемента образовывать связи с атомами других химических элементов.

*Ион* – это устойчивая одноатомная или многоатомная электрически заряженная частица, которая образуется в результате потери или присоединения электронов атомами, молекулами или радикалами. Заряд иона может быть положительным – в таком случае его называют *катионом* (при потере электронов), или отрицательным – в этом случае речь идет об *анионе* (при присоединении электронов).

### Порядок выполнения работы

Работа выполняется на двойном листе с указанием фамилии студента, номера группы и номера варианта с двумя элементами. Пример типового задания, а также пример его выполнения для одного из элементов (Б) приведены ниже:

### Контрольное задание по теме «Строение атома» (Выполняется отдельно для каждого элемента)

#### Вариант №

1. Определить тип элемента по таблице Д.И. Менделеева (принадлежность к s-, p-, d- или f-семейству):

А)  ${}_{8}\text{O}$

Б)  ${}_{26}\text{Fe}$

Ответ:  ${}_{26}\text{Fe}$ , железо, элемент d-типа, четвёртого периода, побочной подгруппы VIII группы.

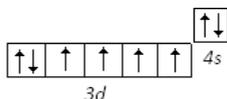
2. Написать развёрнутую и краткую электронную формулу элемента с учётом правила Клечковского, подчеркнув валентный электронный слой одной чертой.

Ответ:

развёрнутая электронная формула:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^6} 4s^2$ ;  
краткая электронная формула:  $[\text{Ar}] \underline{3d^6} 4s^2$ .

3. Показать графическое строение электронной оболочки валентного слоя атома.

Ответ:



4. Дать характеристику состояния электронов с помощью 4-х квантовых чисел в подчёркнутом подуровне по следующей схеме:

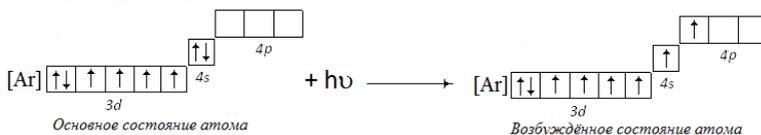
Квантовые числа	Электроны				
	$\bar{e}_1$	$\bar{e}_2$	$\bar{e}_3$	...	$\bar{e}_x$
Главное ( $n$ )					
Орбитальное ( $l$ )					
Магнитное ( $m_l$ )					
Спиновое ( $m_s$ )					

Ответ:

Квантовые числа	Электроны							
	$\bar{e}_1$	$\bar{e}_2$	$\bar{e}_3$	$\bar{e}_4$	$\bar{e}_5$	$\bar{e}_6$	$\bar{e}_7$	$\bar{e}_8$
Главное ( $n$ )	3	3	3	3	3	3	4	4
Орбитальное ( $l$ )	2	2	2	2	2	2	0	0
Магнитное ( $m_l$ )	-2	-1	0	1	2	-2	0	0
Спиновое ( $m_s$ )	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

5. Показать процесс первого возбуждения атома. Указать, является ли переход электрона в результате первого возбуждения конкретного атома валентным, объяснить, почему.

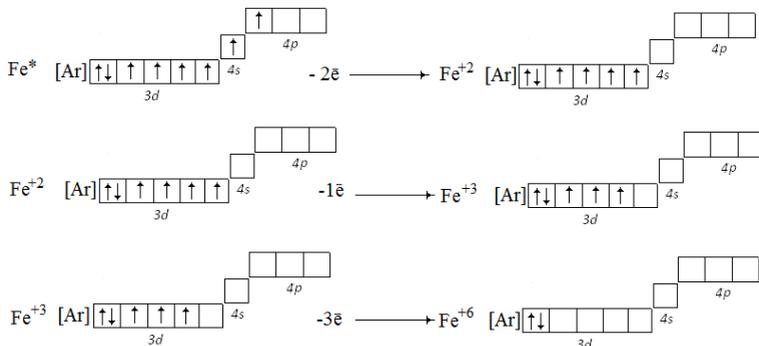
Ответ:  $\text{Fe} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^*$



Переход электрона в результате первого возбуждения атома железа является валентным, так как осуществляется в пределах одного квантового слоя: с 4s- на 4p-подуровень.

6. Показать процесс ионизации неспаренных электронов возбуждённого атома в виде уравнения реакции и графически. Указать наиболее характерные степени окисления данного элемента.

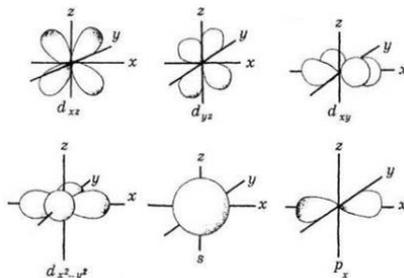
Ответ:  $\text{Fe}^* - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{+2} - 1\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{+3} - 3\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{+6}$ .



Характерные степени окисления +2, +3, +6. Примеры химических соединений:  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ .

7. Для валентных неспаренных электронов показать схему ориентации орбиталей, на которых они находятся, в пространстве.

Ответ:



### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Сколько электронов находится в атоме: а) Р; б) Ni; в) Хе; г) Cf?
2. Что понимают под атомной орбиталью?
3. Чему равно количество орбиталей в атоме, для которого главное квантовое число внешнего энергетического уровня равно четырём ( $n=4$ )?

- Какие значения имеют квантовые числа  $n$ ,  $l$  и  $m_l$  для следующих орбиталей: а) 2p; б) 3s; в) 3d; г) 4f? Определите максимальное количество электронов, которые могут находиться на этих подуровнях.
- Составьте развёрнутые и сокращённые электронные формулы для атомов следующих элементов: а) К; б) Са; в) Сu; г) Nd.
- Какие из перечисленных ниже обозначений атомных орбиталей не имеют смысла: а) 1d; б) 2p; в) 3f; г) 4f?
- В чём заключается принцип Паули?
- В чём заключается правило Хунда?
- В чём заключается правило Клечковского?
- Возможен ли валентный переход электрона при возбуждении атома кислорода? Почему?

## Лабораторная работа № 2

### КОВАЛЕНТНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

#### ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Закрепление основных представлений о ковалентной связи.

#### КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Среди известных электронных конфигураций выделяют те, которые обуславливают устойчивость атома, т.е. низшую химическую активность. Это конфигурация элементов главной подгруппы VIII группы –  $ns^2p^6$ . Особенность этих конфигураций в том, что в атоме отсутствуют электроны с некомпенсированным спином. Одна из причин, предполагающая образование связи, – это стремление атома приобрести устойчивую конфигурацию.

В межатомных взаимодействиях решающее значение имеют электроны, связанные в атоме наименее прочно, – *валентные электроны*. Они обуславливают возникновение химических связей между атомами.

*Химическая связь* – это образование устойчивого фрагмента (молекула, ион и т.п.) как результат полного перехода электрона от одного атома к другому или как результат перекрывания волновых функций, которые характеризуют орбитали валентного слоя, которое сопровождается уменьшением полной энергии системы.

Химическая связь характеризуется длиной и энергией. Под *длиной связи* понимают расстояние между центрами взаимодействующих атомов. Исторически под энергией связи понимали энергию, которая выделяется при образовании этой связи или затрачивается на разрыв этой связи. Это понятие является справедливым, только если молекула состоит из двух атомов и между этими атомами всего одна связь. Молекулы, состоящие из атомов только двух элементов, называются *бинарными*. Под *энергией связи* строже следует понимать часть от энергии атомизации, которая расходуется на разрыв конкретной связи. *Энергия атомизации* характеризует энергию, которая затрачивается для разложения одной молекулы на атомы.

*Ковалентная связь* – это химическая связь между атомами, осуществляемая обобществлением (перекрытием) пары валентных электронов. При этом электроны, обеспечивающие образование связи, называются *общей электронной парой*. Ковалентная связь является самым распространенным типом химической связи.

Для объяснения образования связи в молекуле используют несколько математических подходов. Наиболее употребляемыми являются *метод молекулярных орбиталей* и *метод валентных связей*.

*Основные положения метода молекулярных орбиталей (МО)*. Электроны в молекуле распределены по молекулярным орбиталям. Молекулярная орбиталь задается квантовыми числами, обозначаемыми греческими буквами  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ,  $\phi$  по аналогии с атомными орбиталями  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ . Предельная ёмкость молекулярной орбитали – два электрона. Молекулярные орбитали классифицируют на связывающие, разрыхляющие и несвязывающие. *Связывающей* называется орбиталь, которая имеет более низкий запас энергии, чем исходная атомная орбиталь. *Разрыхляющей* называется орбиталь с более высоким запасом энергии, чем исходная атомная орбиталь; разрыхляющие орбитали обозначаются звездочкой. *Несвязывающей* называется орбиталь с тем же запасом энергии, что и атомная орбиталь. Двум атомным орбиталям соответствуют две молекулярные орбитали: одна связывающая и одна разрыхляющая. С позиции метода МО молекулярная орбиталь обсуждается как линейная комбинация атомных орбиталей:

$$\psi_{AB} = a\psi_A \pm b\psi_B, \quad (3)$$

где  $\psi_{AB}$  – волновая функция электрона в молекуле АВ,  $\psi_A$  и  $\psi_B$  – волновые функции электронов соответственно в атомах А и В,  $a$  и  $b$  – коэффициенты, учитывающие вклад конкретной атомной орбитали в молекулярную. Очевидно, что в случае операции сложения образуются связывающие орбитали, а в случае операции вычитания образуются разрыхляющие орбитали. Операция сложения имеет место, если элек-

троны характеризуются противоположно направленными спинами; вычитания – если у электронов одинаково направленные спины. Операция сложения предполагает повышение плотности электронного облака в межъядерном пространстве, операция вычитания предполагает альтернативный вариант.

На рисунке 3 показана энергетическая диаграмма атомных и молекулярных уровней водорода. Вдоль вертикальной оси отложен уровень энергии атома водорода. Молекула  $H_2$  гомоядерна, так как образована атомами одного и того же элемента. Следовательно, и орбитали, принимающие участие в образовании связей, характеризуются одним и тем же запасом энергии. Экспериментально не представляется возможным определить направление вращения электрона, поэтому всегда обсуждается два варианта: 1) спины электронов параллельны; 2) электроны имеют противоположно направленные спины. В первом случае образуется разрыхляющая молекулярная орбиталь ( $\sigma^*$ ), во втором случае – связывающая молекулярная орбиталь ( $\sigma^{cb}$ ). Разница в энергиях атомной и связывающей молекулярной орбиталей такая же, как и разница в энергиях разрыхляющей молекулярной и атомной орбиталей. Индекс  $s-s$  означает, что в образовании данной молекулярной орбитали приняли участие атомные орбитали  $s$ -вида. В результате при перекрывании двух атомных орбиталей образовались две молекулярные орбитали: одна  $\sigma_{s-s}^{cb}$  и одна  $\sigma_{s-s}^*$ . Суммарно в образовании связи приняли участие два электрона, которые по принципу наименьшей энергии располагаются на связывающей молекулярной орбитали.

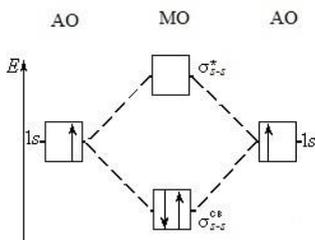


Рис. 3. Энергетическая диаграмма атомных и молекулярных уровней водорода

Электронная формула молекулы водорода имеет вид:  $H_2 \sigma_{s-s}^2$ .

Очевидно, что при участии в образовании связей орбиталей  $p$ -вида должно образовываться шесть молекулярных орбиталей: три связывающие и три разрыхляющие.

Возможность образования структурного фрагмента (молекул, ионов) с позиции метода МО определяет характеристика *порядок связи* ( $N$ ):

$$N = (n_1 - n_2)/2, \quad (4)$$

где  $n_1$  – количество электронов на связывающих орбиталях,  $n_2$  – количество электронов на разрыхляющих орбиталях. Если  $N > 0$ , то образование структурного фрагмента возможно, если  $N \leq 0$ , то образование структурного фрагмента невозможно. Таким образом, фрагмент образуется, если будет выигрыш в энергии при его образовании. Порядок связи больше нуля, если число электронов на связывающих орбиталях превышает число электронов на разрыхляющих орбиталях. Связывающая орбиталь имеет меньший запас энергии, чем атомная орбиталь, следовательно, большее количество электронов на связывающих орбиталях обуславливает выигрыш в энергии. Чем выше порядок связи, тем выше энергия связи и меньше длина связи. Согласно методу МО химическая связь может быть реализована не только парой, но и одним электроном, порядок связи в этом случае будет равен дробному числу.

*Основные положения метода валентных связей (ВС).* Метод ВС строится на предположении, что при образовании связи атом сохраняет свою индивидуальность, при этом некоторую деформацию претерпевают атомные орбитали, непосредственно принимающие участие в образовании связи. В классическом варианте метод ВС рассматривает образование локализованной связи. Как и в случае метода МО, по методу ВС электроны располагаются на молекулярных орбиталях, но идея построения молекулярной орбитали иная, чем по методу МО. По методу ВС молекулярная орбиталь рассматривается как линейная комбинация произведений волновых функций, характеризующих атомные орбитали. Пусть в образовании связи принимают участие один электрон от атома А и один электрон от атома В. Нельзя точно определить, на какой из атомных орбиталей находится конкретный электрон. Волновая функция будет записываться следующим образом:

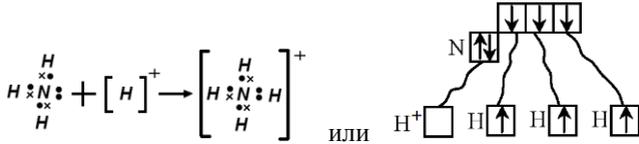
$$\Psi = \Psi_{eA(A)} \cdot \Psi_{eB(B)} \pm \Psi_{eB(A)} \cdot \Psi_{eA(B)}, \quad (5)$$

где  $\Psi$  – волновая функция электрона в молекуле,  $\Psi_{eA}$  и  $\Psi_{eB}$  – волновые функции электронов соответственно в атомах А и В.

В молекуле каждая пара атомов удерживается вместе при помощи одной или нескольких общих электронных пар; если атомы связаны между собой более чем одной связью, то такая связь называется *кратной*. При повышении кратности уменьшается длина и повышается энергия связи.

Общая электронная пара может образовываться по двум механизмам: обменному и донорно-акцепторному. По *обменному механизму* для образования связи каждый атом дает по одному неспаренному электрону в общую электронную пару:  $\mathbf{H} \cdot + \cdot \mathbf{H} \rightarrow \mathbf{H} : \mathbf{H}$ .

По донорно-акцепторному механизму один из атомов предоставляет свободную орбиталь – акцептор, второй атом предоставляет двухэлектронную орбиталь – донор. Рассмотрим образование связи с позиции метода ВС в ионе аммония  $\text{NH}_4^+$ :



В данном случае функцию донора реализует атом N, а ион  $\text{H}^+$  реализует функцию акцептора.

Характеристики связей не зависят от механизма образования общей электронной пары. Это обусловлено тем, что в момент образования связи электрон с орбитали донора переходит на орбиталь акцептора и в конечный момент работает обменный механизм образования общей пары электронов.

Согласно методу ВС различают  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -связи (рис. 4).

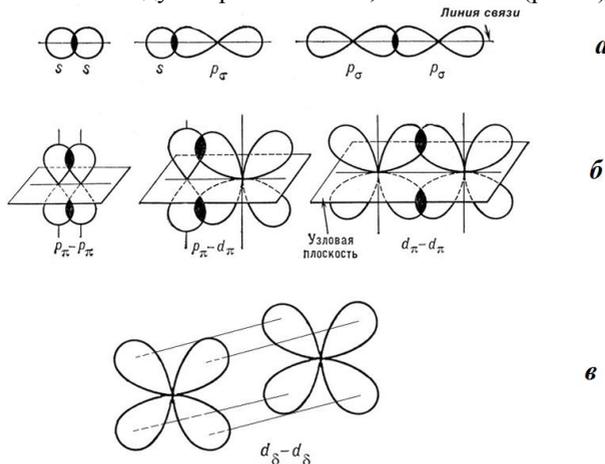


Рис. 4. Схемы перекрывания орбиталей при образовании  $\sigma$ -связи (а),  $\pi$ -связи (б) и  $\delta$ -связи (в).

Между атомами двух элементов максимально можно образовать одну  $\sigma$ - и две  $\pi$ -связи;  $\pi$ -связь всегда образуется после образования  $\sigma$ -связи.  $\sigma$ -связь реализуется в плоскости линии связи.  $\pi$ -связь реализуется в плоскости, перпендикулярной к плоскости линии связи.  $\delta$ -связь образуется при перекрывании орбиталей  $d$ -вида всеми четырьмя лепестками.

Связь может быть ковалентно насыщенной – в этом случае атом максимально реализует свои валентные возможности. Также связь мо-

жет быть *ковалентно ненасыщенной* – в таком случае атом не полностью реализует свои валентные возможности. Например, атом серы в молекуле  $\text{SO}_2$  не является ковалентно насыщенным, а в молекуле  $\text{SO}_3$  атом серы ковалентно насыщен.

*Направленность связи.* Молекула любого химического соединения имеет определенную форму. Это обусловлено строгой пространственной ориентацией структурных фрагментов молекулы относительно друг друга, а это, в свою очередь, возможно, если связь направленная. Одной из характеристик молекулы является *валентный угол* (*угол связи*) – это угол между двумя связями центрального атома.

Геометрию молекулы можно объяснить с помощью теории гибридизации валентных орбиталей. *Гибридная орбиталь* – результат смешения атомных орбиталей. *Гибридизация* – это процесс выравнивания характеристик орбиталей валентного слоя центрального атома в момент образования связи. Основное условие для возможности процесса гибридизации – орбитали валентного слоя должны незначительно отличаться одна от другой по энергии. В случае атомов элементов 2-го периода в процессе гибридизации принимают участие орбитали  $s$ - и  $p$ -вида. В случае атомов элементов больших периодов в процессе гибридизации принимают участие орбитали и  $d$ -вида. В момент образования связей происходит перекрывание между собой волновых функций орбиталей валентного слоя центрального атома, в результате образуются идентичные по характеристике гибридные орбитали. Форма и энергия гибридной орбитали отличаются от формы и энергии атомной орбитали.

Для атомов элементов 2-го периода периодической таблицы возможны три типа гибридизации:  $sp^3$ ,  $sp^2$  и  $sp$ . В случае  $sp^3$ -гибридизации образуются четыре эквивалентные орбитали. В случае  $sp^2$ -гибридизации образуются три эквивалентные орбитали и одна орбиталь  $p$ -вида. В случае  $sp$ -гибридизации образуются две тождественные орбитали и две  $p$ -орбитали не меняют своих характеристик. Тип гибридизации влияет на энергию гибридной орбитали. Энергия  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp$ -гибридных орбиталей ниже, чем энергия атомных орбиталей  $p$ -вида, но выше, чем энергия атомных орбиталей  $s$ -вида. Наибольшим запасом энергии характеризуется  $sp^3$ -орбиталь, наименьшим –  $sp$ -орбиталь. Это обусловлено изменением доли  $s$ -орбитали в гибридной. Доля  $s$ -орбитали максимальна в орбитали  $sp$  и минимальна в орбитали  $sp^3$ , так как в случае типа гибридизации  $sp$   $s$ -орбиталь равномерно распределена между двумя гибридными орбиталями, а в случае типа  $sp^3$  – между четырьмя. Энергия атомной орбитали  $s$ -вида меньше, чем энергия атомной орбитали  $p$ -вида, поэтому повышение вклада  $s$ -орбитали в

гибридную приводит к понижению энергии гибридной орбитали (рис. 5).

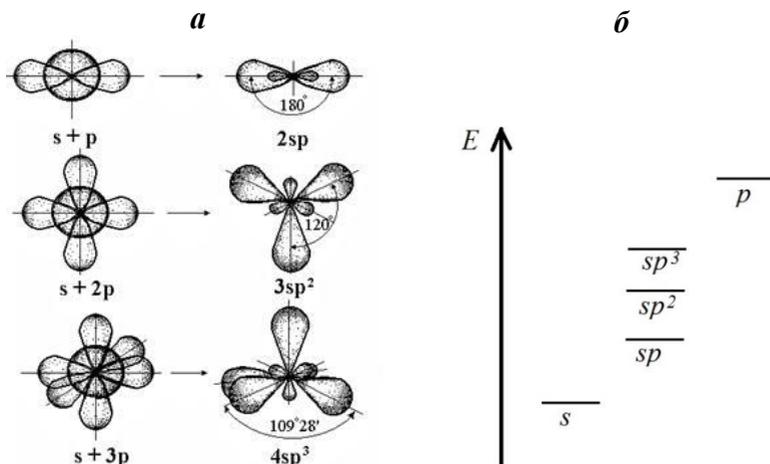


Рис. 5. Гибридизация валентных атомных орбиталей: *а* – типы гибридизации; *б* – схема распределения уровня энергии гибридных орбиталей по отношению к энергии атомных *s*- и *p*-орбиталей

Каждому типу гибридизации соответствует свой угол связи. Он постоянен для  $sp^2$ - и  $sp$ -типов – соответственно  $120^\circ$  (геометрия молекулы плоский треугольник) и  $180^\circ$  (молекула линейна). В случае  $sp^3$ -гибридизации величина угла связи приблизительно равна  $109^\circ 28'$ , при этом геометрия молекулы – правильный тетраэдр; в случае если  $sp^3$ -орбитали заполнены неразделенными электронными парами и количество  $\sigma$ -связей, образованных центральным атомом, меньше четырех, геометрия молекулы и величина угла связи будут другими.

Формально тип гибридизации рассчитывается по числу  $\sigma$ -связей, которые образует центральный атом, и числу неразделённых электронных пар на валентном слое центрального атома. Сумма 4 соответствует  $sp^3$ -типу, сумма 3 –  $sp^2$ -типу, сумма 2 –  $sp$ -типу.

Различают ковалентную неполярную и ковалентную полярную химическую связь. *Ковалентная неполярная* связь реализуется между атомами неметаллов с одинаковой относительной электроотрицательностью, общие электронные пары равномерно распределены между ядрами атомов. *Ковалентная полярная* связь реализуется между атомами разных химических элементов, которые отличаются значением относительной электроотрицательности не более чем на 2,2 условных единиц ЭО. В этом случае общие электронные пары смещены к атому с большей относительной электроотрицательностью.

## Порядок выполнения работы

Работа выполняется на двойном листе с указанием фамилии студента, номера группы и номера варианта. Пример типового задания и пример его выполнения приведены ниже:

### Контрольное задание по теме «Химическая связь»

#### Билет №

1. Определить тип химической связи в молекулах

А)  $\text{Cl}_2$

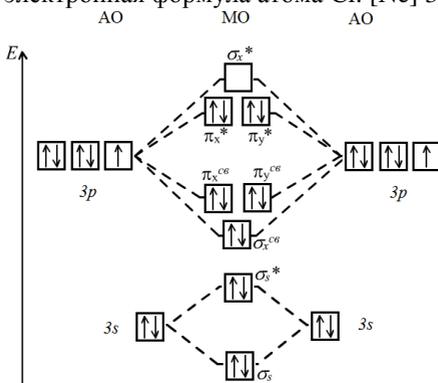
Б)  $\text{HCl}$

*Ответ:*  $\text{Cl}_2$ , хлор, связь в молекуле хлора ковалентная неполярная, так как реализована между двумя одинаковыми атомами с одинаковой относительной электроотрицательностью.

$\text{HCl}$ , хлороводород, связь в молекуле хлороводорода ковалентная полярная, так как реализована между атомами разных химических элементов с разной относительной электроотрицательностью (ЭО водорода 2,1; ЭО хлора 3,16); электронная плотность смещена в сторону хлора, так как его электроотрицательность больше, чем у водорода.

2. С позиции метода МО объяснить образование связи в молекуле А. Привести энергетическую диаграмму атомных и молекулярных уровней, рассчитать порядок связи.

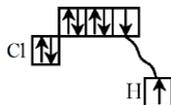
*Ответ:* краткая электронная формула атома Cl:  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$ .



$$N = (n_1 - n_2)/2 = (8 - 6)/2 = 1.$$

3. С позиции метода ВС объяснить образование связи в молекуле Б. По какому механизму образуется общая электронная пара в молекуле Б?

*Ответ:* электронная формула атома H:  $1s^1$ , краткая электронная формула атома Cl:  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$ .



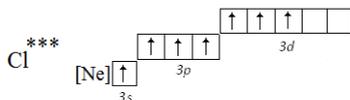
Общая электронная пара в молекуле HCl образуется по обменному механизму.

4. Является ли связь в молекуле Б кратной? Сколько  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в этой молекуле?

*Ответ:* связь в молекуле HCl не является кратной, между атомами хлора и водорода образуется одна  $\sigma$ -связь.

5. Является ли связь в молекуле Б ковалентно насыщенной?

*Ответ:* в молекуле HCl центральный атом хлора проявляет валентность, равную единице, так как образует только одну связь с атомом водорода. Максимальная валентность атома хлора равна семи, так как на последнем энергетическом уровне у хлора есть свободные 3d-орбитали, на которые при возбуждении возможен переход электронов с 3s- и 3p-подуровней. В третьем возбуждённом состоянии на внешнем квантовом слое атома хлора будет семь электронов:



Таким образом, атом хлора в молекуле хлороводорода не реализует свою максимальную валентность, поэтому связь в молекуле HCl ковалентно ненасыщенная.

6. Определить тип гибридизации валентных орбиталей центрального атома в молекуле Б.

*Ответ:* в молекуле хлороводорода центральный атом хлора образует одну  $\sigma$ -связь, кроме того, на валентном слое у него есть три неразделённые электронные пары, поэтому тип гибридизации  $sp^3$ .

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение химической связи.
2. Какую химическую связь называют ковалентной?
3. С позиции метода МО объясните, почему не существует фрагмент He<sub>2</sub>?
4. Приведите энергетическую схему строения молекулы O<sub>2</sub> согласно методу МО.
5. Какова кратность связи в молекуле N<sub>2</sub>?
6. Сколько  $\pi$ -связей имеется в молекуле CO?

7. В каком соединении ковалентная связь между атомами образуется по донорно-акцепторному механизму: а)  $\text{CCl}_4$ ; б)  $\text{CaCl}_2$ ; в)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; г)  $\text{KCl}$ ?
8. Укажите, в каких молекулах связь ковалентно насыщенная: а)  $\text{CO}$ ; б)  $\text{CO}_2$ ; в)  $\text{AlF}_3$ ; г)  $\text{H}_2$ ?
9. Угол связи в молекуле  $\text{BCl}_3$  равен  $120^\circ$ , определите тип гибридизации.
10. Какова пространственная структура молекулы при  $\text{sp}^3$ -гибридизации?

### Лабораторная работа № 3

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

### ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Познакомиться с комплексными соединениями, их строением, свойствами, методами получения, а также с областью применения комплексных соединений.

### КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

В химии большое развитие получил раздел, посвященный обширному классу особых соединений, под названием комплексные или координационные. В их основе лежат многоатомные образования – комплексы. *Сложные соединения, у которых имеются ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму, называются комплексными или координационными соединениями.*

Рассмотрим образование и химическую связь в комплексных ионах на следующем примере. При взаимодействии раствора аммиака и соли цинка (допустим,  $\text{ZnCl}_2$ ) вначале выпадает осадок гидроксида цинка, а при избытке аммиака осадок растворяется. Из раствора выделяется комплексное соединение –  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ . Оно состоит из комплексного катиона  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и простых анионов  $\text{Cl}^-$ . Образование комплекса можно объяснить донорно-акцепторным взаимодействием иона  $\text{Zn}^{2+}$  с молекулами аммиака  $\text{NH}_3$ . У иона  $\text{Zn}^{2+}$  свободны одна  $s$ - и три  $p$ -валентные орбитали. Поэтому ион может выступать в качестве акцептора четырех электронных пар. Молекула же  $\text{NH}_3$  имеет неподелённую электронную пару и, следовательно, может выступать в качестве донора электронной пары. В результате донорно-акцепторного

взаимодействия иона  $Zn^{2+}$  и молекул  $NH_3$  образуется комплексный ион  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ .

Строение молекул комплексных соединений рассматривается на основе координационной теории, предложенной в 1893 г. швейцарским химиком А. Вернером. Согласно этой теории молекулы комплексных соединений состоят из *внутренней* и *внешней сферы*. Во внутренней сфере присутствует *центральный атом*, или он же *ион-комплексобразователь*, с характерными для него зарядом и *координационным числом*, показывающим количество ионов или молекул, связанных с ионом-комплексобразователем и называемых *лигандами*. Типичными комплексобразователями считают те элементы, атомы или ионы которых образуют комплексы с несколькими различными лигандами. *Максимальная комплексобразующая способность* наблюдается у d-элементов VIII группы (элементы семейства железа и платины), а также у элементов побочных подгрупп I и II групп периодической системы. Заряд иона-комплексобразователя является основным фактором, влияющим на координационное число. Ниже представлены наиболее характерные координационные числа и заряды центрального иона.

Заряд центрального иона	1+	2+	3+	4+
Координационное число	2	4,6	6,4	8

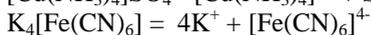
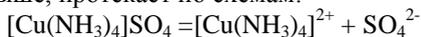
Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов его составных частей, т.е. комплексобразователя и лиганда. По величине он равен, но противоположен по знаку заряду внешней сферы. Например: у  $K_4[Fe(CN)_6]$  заряд внешней сферы  $4+$ , следовательно, заряд внутренней сферы равен  $4-$ .  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  состоит из 6 цианид-ионов с зарядом  $1-$  и иона железа. Определим его заряд:  $Z_{Fe} = (4-) - 6 \cdot (1-) = 2+$ . Теперь назовём соединение – гексацианоферрат(II) калия.

Лигандами могут быть кислотные остатки или ионы гидроксидов ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $CN^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $OH^-$  и др.) и нейтральные молекулы ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO$  и др.). По силе создаваемого ими поля лиганды располагаются в следующий ряд, называемый спектрохимическим:

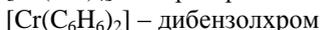
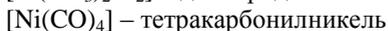
$CO, CN^-, NO_2^-, NH_3, H_2O, C_2O_4, OH^-, F^-, SCN^-, Cl^-, Br^-, I^-$ .

Внутренняя сфера в комплексных соединениях заключается в квадратные скобки, внешняя находится за пределами квадратных скобок. В целом молекула комплексного соединения (как и любого другого) электронейтральна. Если комплексный ион имеет отрицательный заряд, то внешняя сфера состоит из положительных ионов, компенсирующих этот заряд, и наоборот. Например, в соединении  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$  комплексный ион является катионом, а в соединении

$K_4[Fe(CN)_6]$  – анионом. Электролитическая диссоциация веществ, приведенных выше, протекает по схемам:



В приведенных примерах ионы  $Cu^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  являются комплексообразователями, молекулы  $NH_3$  и ионы  $CN^-$  – лигандами. Во внешней сфере находится в первом случае ион  $SO_4^{2-}$ , во втором – ионы  $K^+$ . Координационные числа у меди – 4, у железа – 6. *Нейтральные комплексы* образуются при одновременной координации вокруг положительного иона-комплексообразователя отрицательных ионов и молекул или только молекул. Например:



Электронейтральные комплексы, следовательно, являются комплексными соединениями без внешней сферы.

Комплексообразование сильно изменяет свойства исходных веществ. Например, взаимодействие *слабого* основания  $Cu(OH)_2$  с аммиаком приводит к образованию *сильного* комплексного основания  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ . Взаимодействие *средней* силы плавиковой кислоты  $HF$  с  $BF_3$  приводит к образованию *сильной* комплексной кислоты  $H[BF_4]$ .

*Диссоциация комплексных соединений* на комплексный ион и ион внешней сферы проходит практически нацело:

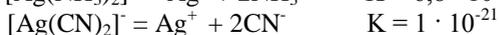


Поэтому комплексные кислоты, основания и соли обычно являются сильными электролитами.

*Комплексные же ионы* диссоциируют как слабые электролиты. Их диссоциация подчиняется закону действия масс и с количественной стороны характеризуется константой, которая носит название *константы нестойкости комплексного иона* (отношение произведения концентрации продуктов диссоциации комплексного иона к концентрации комплексного иона). Например:  $[Cu(NH_3)_4]^{2+} = Cu^{2+} + 4NH_3$ . Для данного случая по условиям равновесия:

$$K_H = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} \quad (6)$$

Чем больше константа нестойкости комплексного иона, тем менее устойчив комплекс.



Из этих данных следует, что аммиакат серебра менее прочный комплекс, чем цианистый комплекс серебра.

### ***Номенклатура комплексных соединений***

Название комплексных соединений, в целом, строится так же, как и названия соответствующих солей или других сложных соединений. Для сравнения приведем названия комплексных соединений и соответствующих «некомплексных аналогов»:  $K_2SO_4$  (сульфат калия) –  $K_3[Fe(CN)_6]$  (гексацианоферрат (III) калия);  $PCl_3O$  оксидтрихлорид фосфора) –  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  (дихлородиамминплатина (II));  $Cu(NO_3)_2$  (нитрат меди (II)) –  $[Cu(H_2O)_4](NO_3)_2$  (нитрат тетрааквамеди (II)).

В названии комплексного соединения первым указывают анион, независимо от того, внешняя это сфера или комплексный ион, затем указывают катион. При обозначении комплексного иона первыми называют лиганды, прибавляя к их латинскому названию окончание «о». Например:  $F^-$  – фторо,  $CN^-$  – циано,  $OH^-$  – гидроксо,  $NO_2^-$  – нитро,  $SO_4^{2-}$  – сульфато и т. д. Молекулы аммиака называют «аммин», воды – «аква». Число лигандов называют греческими числительными: 1 – обычно не называют, 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта. Далее называют комплексообразователь, используя корень его латинского названия с добавлением его окончания «ат», и римскими цифрами указывают в скобках его заряд. После обозначения внутренней сферы называют катионы внешней сферы:  $(NH_4)_2[Pt(OH)_2Cl_4]$  – тетрахлородигидроксоплатинат (IV) аммония,  $K[Fe(NH_3)_2(CN)_4]$  – тетрацианоdiamминферрат (III) калия.

Для *нейтральных* комплексов степень окисления комплексообразователя не приводят, так как она определяется из электронейтральности комплекса, например:  $[PtCl_4(NH_3)_2]$  – диамминтетрахлороплатина,  $[Co(NH_3)_3Cl_3]$  – трихлоротриамминкобальта.

### ***Комплексные соединения в природе и технике***

Комплексные соединения широко распространены в природе и технике. Так, гемоглобин крови образует комплекс с кислородом для доставки его к клеткам, является комплексным соединением и хлорофилл растений. Химические методы извлечения металлов из руд связаны с образованием комплексных соединений, широкое применение получили комплексы в аналитической химии в качестве индикаторов. Большое применение получили комплексные соединения в электрохимии, так как из обычной соли трудно получить качественное покрытие. Использование комплексных соединений позволяет существенно улучшить адгезию, получить прочные, мелкопористые осадки.

## Порядок выполнения работы

### Опыт 1. Соединения с комплексным анионом

а) *Получение комплексного соединения висмута (тетрайодовисмутата калия)*: налить в пробирку 5-6 капель 0,5 Н раствора нитрата висмута и прилить к нему по каплям 0,5 Н раствор йодида калия до выпадения тёмно-бурого осадка. Растворить образовавшийся осадок в избытке йодида калия. Каков цвет образовавшегося комплексного соединения?

*Запись данных опыта.* Учитывая, что состав комплексного соединения выражается эмпирической формулой  $K[BiI_4]$ , указать его координационную формулу. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций: образования йодида висмута, взаимодействия йодида висмута с избытком йодида калия. Написать уравнение электролитической диссоциации полученного комплексного соединения, его константу нестойкости.

б) *Получение тетрайодомеркурата калия*: в первую пробирку налить 3-5 капель раствора нитрата ртути (II) и добавить раствор йодида калия до полного растворения образующегося вначале оранжевого осадка йодида ртути (II). Затем добавить к этому раствору 2 капли раствора едкого натра. Наблюдаете ли вы образование осадка? Во вторую пробирку внести также 3-5 капель раствора нитрата ртути (II) и добавить к нему 2 капли раствора едкого натра. Что вы наблюдаете?

*Запись данных опыта.* Из какого раствора выпадает жёлтый осадок оксида ртути (II)? Почему в первой пробирке при действии щёлочи осадок не выпадает? Написать уравнения проведённых реакций: образования йодида ртути, взаимодействия йодида ртути с избытком йодида калия, взаимодействия нитрата ртути с едким натром, указать, что происходит при добавлении едкого натра к образовавшемуся раствору в первой пробирке. Написать уравнения электролитической диссоциации нитрата ртути (II) и полученной соли – тетрайодомеркурата калия  $K_2[HgI_4]$ .

в) *Получение гидроксокомплексов*: взять 3 чистые пробирки. Поместить в первую раствор соли цинка, во вторую раствор соли хрома (III), в третью раствор соли алюминия и добавить в каждую из них по каплям раствор щелочи до полного растворения образовавшихся вначале осадков.

*Запись данных опыта.* Написать уравнения образования гидроксидов и образования растворимых гидроксокомплексов, содержащих ионы  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ ,  $[Cr(OH)_6]^{3-}$ ,  $[Al(OH)_6]^{3-}$ . Зная, что гидроксиды

цинка, хрома и алюминия растворяются также в кислотах, указать их тип.

## **Опыт 2. Соединения с комплексным катионом**

а) *Получение комплексного основания никеля:* внести в пробирку 3-5 капель раствора сульфата никеля и такой же объём раствора едкого натра. Отметить образование гидроксида никеля (II). Отцентрифугировать раствор гидроксида никеля. Примечание: работать с центрифугой только в присутствии преподавателя!! Отделить жидкую фазу от твёрдой, отобрать осадок на кончике шпателя, поместить его в чистую пробирку и добавить 5-6 капель 25%-го раствора аммиака. Что происходит? Сравнить окраску сульфата никеля с окраской полученного раствора.

*Запись данных опыта.* Написать уравнения реакций: образования гидроксида никеля (II), взаимодействия гидроксида никеля с аммиаком и уравнение электролитической диссоциации образовавшегося комплексного основания, при условии, что координационное число никеля равно 6. Какое основание является более сильным – простое или комплексное? Ответ обосновать.

б) *Получение комплексного основания меди:* внести в пробирку 5-6 капель раствора  $\text{CuCl}_2$  и прибавить по каплям раствор аммиака до образования осадка, затем прилить избыток раствора аммиака до полного растворения осадка. Сравнить окраску ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с окраской полученного раствора.

*Запись данных опыта.* Написать уравнение реакции получения комплексного основания и его координационную формулу, учитывая, что координационное число меди равно 4. Какое основание является более сильным – простое или комплексное? Ответ обосновать. Написать уравнение электролитической диссоциации образовавшегося комплексного соединения.

## **Опыт 3. Соединения, содержащие в молекуле комплексные катион и анион**

*Получение комплексной соли:* внести в пробирку 4 капли раствора гексацианоферрата (II) калия и 5-6 капель раствора сульфата никеля до получения осадка. К полученному осадку гексацианоферрата (II) никеля добавить 25%-й раствор аммиака до полного растворения осадка, при этом наблюдать образование бледно-лиловых кристаллов комплексной соли  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

*Запись данных опыта.* Написать уравнения реакций: а) образования гексацианоферрата (II) никеля; б) взаимодействия гексациано-

феррата (II) никеля с аммиаком; в) общее уравнение взаимодействия сульфата никеля с избытком аммиака.

#### **Опыт 4. Различие между простыми и комплексными ионами железа**

а) В одну пробирку налейте 5-6 капель раствора  $\text{FeCl}_3$ , в другую столько же  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и подействуйте на них раствором щелочи. Где образуется осадок? Почему?

б) Таким же образом, как и в опыте «а» испытайте растворы обоих веществ, подействовав на каждый из них не раствором щелочи, а раствором роданистого калия. Где появляется красное окрашивание? Почему?

*Запись данных опыта.* Написать уравнения реакций образования гидроксида железа (III) и роданида железа. Написать уравнение электролитической диссоциации гексацианоферрата (III) калия и объяснить, почему он не реагирует со щёлочью и раствором роданистого калия. Существует ли возможность для протекания этих реакций? Как её осуществить? Каким образом можно разрушить гексацианоферрат (III) калия?

#### **Опыт 5. Исследование прочности комплексных ионов. Разрушение комплексов**

а) *Сравнение прочности комплексных ионов.* В две пробирки налить по 3-5 капель раствора нитрата серебра и добавить к нему такой же объём хлорида натрия. В первую пробирку добавить 25%-й раствор аммиака до полного растворения осадка. Осадок во второй пробирке растворить в 1 Н растворе тиосульфата натрия. В обе пробирки добавить по 2-3 капли раствора иодида калия и слегка встряхнуть их.

*Запись данных опыта.* Написать уравнения реакций: а) взаимодействия хлорида серебра с аммиаком; б) взаимодействия хлорида серебра с тиосульфатом натрия. При составлении уравнений учесть, что в обоих случаях получаются комплексные соединения серебра, координационное число которого равно двум. Написать уравнения электролитической диссоциации полученных комплексных соединений. На присутствие каких ионов в растворе комплексной соли указывает появление осадка йодида серебра? Объяснить его образование, пользуясь уравнением диссоциации соответствующего комплексного иона. Почему в другой пробирке осадок  $\text{AgI}$  не выпадает? Какой из полученных комплексов более прочен?

б) *Сравнительная устойчивость роданидного комплекса кобальта в воде и спирте.* Налить в пробирку 3-5 капель насыщенного раствора хлорида кобальта и добавить к нему несколько кристаллов на кончике шпателя роданида калия. Наблюдать появление лиловой окраски комплексного соединения. Разделить раствор на две пробирки: в одну из них добавить спирт, в другую – 10 капель воды. Как изменилась окраска в каждой пробирке?

*Запись данных опыта.* Написать уравнений реакций: образования комплексного соединения тетрароданокобальтата (II) калия, диссоциации комплексного иона и комплексного соединения. Где протекает полнее диссоциация комплексного иона: в воде или спирте? Чем это объясняется?

### **Опыт 6. Комплексные соединения в окислительно-восстановительных реакциях**

а) *Окисление гексацианоферрата (II) калия:* поместить в пробирку 4-5 капель раствора  $\text{KMnO}_4$ , подкислить его 2 Н раствором серной кислоты и добавить по каплям раствор гексацианоферрата (II) калия до изменения окраски раствора.

*Запись данных опыта.* Написать уравнение реакции, учитывая, что комплекс железа (II) переходит в комплекс железа (III) с тем же координационным числом, а перманганат калия в кислой среде восстанавливается до сульфата марганца. Записать уравнения электронно-баланса.

б) *Восстановление гексацианоферрата (III) калия:* в пробирку внести 8-10 капель 0,1 Н раствора йодида калия, 6-8 капель 2 Н раствора хлороводородной кислоты и 5-6 капель бензола. Отметить, что бензол остается бесцветным. Добавить шпателем кристаллы комплексной соли железа (III)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и перемешать раствор. По изменению окраски бензола убедиться в выделении свободного йода.

*Запись данных опыта.* Написать уравнения реакции взаимодействия гексацианоферрата (III) калия с йодидом калия, учитывая, что во время реакции  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  переходит в  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Кислоту в уравнение реакции не вводить. Указать окислитель и восстановитель.

### **Опыт 7. Обменные реакции в растворах комплексных соединений**

В пробирку с 5-6 каплями раствора сульфата меди добавить такой же объем комплексной соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Отметить цвет образовавшегося осадка гексацианоферрата меди.

*Запись данных опыта.* Написать молекулярное и ионное уравнение реакции.

### Указания для студентов

1. По окончании работы привести в порядок рабочее место, тщательно с ершиком вымыть пробирки и поставить их в штативе на стол, показать результаты работы преподавателю. Если у преподавателя есть замечания по опытам, то проделать их повторно.
2. К следующему занятию каждому студенту принести тетрадь с оформленной работой согласно табл. 3. Таблицу начертить в полный горизонтальный разворот тетради.

Таблица 3

#### *Форма заполнения таблицы экспериментальных результатов*

№ опыта	Название опытов и уравнения реакций	Наблюдение	Выводы	Названия веществ

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Из чего состоит комплексное соединение?
2. Что называется координационным числом центрального иона и от каких факторов зависит его значение?
3. Как определить степень окисления иона-комплексобразователя?
4. Каковы заряды комплексных частиц и координационное число кобальта (III) в соединениях  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{C}_2\text{O}_4\text{Cl}]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{Cl}]$ .
5. Какова степень окисления центральных ионов – хрома, родия и иридия в соединениях  $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $(\text{NH}_4)_5[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_4]$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]$ ? Приведите их названия.
6. Напишите уравнения диссоциации комплексных ионов, а также выразите их константы нестойкости в растворах следующих соединений:  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;  $\text{Cs}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ;  $\text{Ba}[\text{BF}_5]$ ;  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ .
7. Определите степень окисления и координационное число комплексобразователя в следующих соединениях, приведите их названия:
  - а)  $\text{Na}_2[\text{FeNO}(\text{CN})_5]$ ,
  - б)  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ,
  - в)  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2$ ,
  - г)  $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$ .

## Лабораторная работа № 4

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

#### ЦЕЛЬ РАБОТЫ

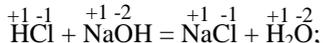
Знакомство с окислительно-восстановительными реакциями и методикой их составления.

#### КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Реакции можно разделить на два типа:

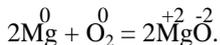
- 1) реакции, протекающие без изменения степени окисления, т.е. степень окисления всех элементов в молекулах исходных веществ будет равна степени окисления этих элементов и в молекулах продуктов реакций.

Например:



- 2) реакции, которые протекают с изменением степени окисления, степень окисления всех или некоторых элементов в молекулах исходных веществ не равны степени окисления этих элементов в молекулах продуктов реакций.

Например:



Таким образом, *окислительно-восстановительные реакции (ОВР)* – это химические реакции, в ходе протекания которых степень окисления элементов изменяется.

*Степень окисления (СО)* – заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что соединение состоит из ионов.

Любая ОВР – это совокупность процессов отдачи и присоединения электронов. Процесс отдачи электронов – *окисление* (степень окисления повышается). Присоединение электронов – *восстановление* (степень окисления понижается). Частицы, которые отдают электроны, – *восстановители*. Частицы, принимающие электроны, – *окислители*. Т.е. восстановитель участвует в процессе окисления, он окисляется.

ется. А окислитель участвует в процессе восстановления, он восстанавливается.

Чтобы определить степень окисления, используют следующие правила:

- 1) СО в простом веществе равна нулю
- 2) алгебраическая сумма степеней окисления элементов в нейтральной молекуле равна нулю, а в сложном ионе равна заряду иона
- 3) во всех соединениях (кроме гидридов металлов) водород, калий и натрия имеют степень окисления +1
- 4) кислород во всех соединениях кроме пероксида водорода имеет степень окисления -2.

Определим степень окисления каждого элемента в перманганате калия ( $\text{KMnO}_4$ ), используя правила определения степени окисления; известно, что калий имеет СО +1, а кислород -2; степень окисления марганца нам неизвестна. Вычислим её, обозначив за  $x$ . Получаем  $+1 + x + (-2) \cdot 4 = 0$ . Отсюда находим  $x$ . Он равен +7.

Определим СО всех атомов в ионе  $(\text{AsO}_4)^{3-}$ . В данном случае алгебраическая сумма степеней окисления будет равна не нулю, а заряду иона, т.е. -3. Определим СО As, зная что СО кислорода -2. Составим уравнение:  $x + (-2) \cdot 4 = -3$ .  $x = +5$ . Следовательно, СО As = +5.

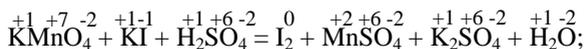
Определим СО всех элементов в  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – сульфат аммония. СО водорода и кислорода нам известна. Серы и азота – нет. Следовательно, будем рассматривать сульфат аммония не как единую молекулу, а как объединение двух ионов:  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Заряды ионов нам известны. В каждом из них содержится лишь один атом с неизвестной СО. Вывод: если в молекуле содержится несколько атомов с неизвестной СО, нужно разделить молекулу на несколько частей.

### **Составление уравнений ОВР методом электронного баланса**

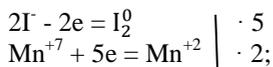
Принцип этого метода в том, что число электронов, принятых окислителем, должно быть равно количеству электронов, отданных восстановителю. Рассмотрим пример

$\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (реакция записана без коэффициентов):

- 1) расставим степени окисления каждого элемента, пользуясь правилами определения СО

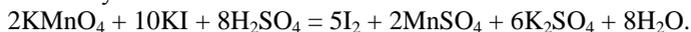


- 2) находим элементы, которые меняют свою СО. В данном примере это Mn, его СО уменьшается. И  $\text{I}_2$ , его СО повысилась;
- 3) составляем схемы процессов окисления и восстановления:



- 4) найдем наименьшее общее кратное для 2 и 5 (10), умножаем первую строку на 5, вторую на 2. Таким образом, получаем основные коэффициенты для уравнения реакции;
- 5) подставляем основные коэффициенты в уравнение реакции (в его левую и правую часть):
 
$$2\text{KMnO}_4 + 10\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{I}_2 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O};$$
- 6) далее находим остальные коэффициенты, помня, что количество атомов водорода уравнивается в последнюю очередь;
- 7) на правильность расстановки коэффициентов должно указывать равенство количества атомов кислорода в обеих частях уравнения.

Окончательно получаем:



### Порядок выполнения работы

#### Опыт 1. Влияние pH среды на окислительно-восстановительные реакции

В три пробирки налить по 5 капель раствора перманганата калия. В первую прилить 2 капли раствора серной кислоты и добавить несколько кристаллов сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Во вторую пробирку добавить 2 капли воды и также несколько кристаллов сульфита натрия. В третью – раствор КОН (3 капли), сульфит натрия (несколько кристаллов).

Отметить изменение окраски растворов в каждой пробирке. Составить уравнение ОВР, объяснить результаты опыта. При объяснении учитывать, что фиолетовая окраска характерна для ионов  $\text{MnO}_4^-$ , бесцветная – для ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , зеленая – для  $\text{MnO}_4^{2-}$ , бурый цвет имеют осадки  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ .

#### Опыт 2. Восстановительные свойства йодида калия

В пробирку внести 4 капли хлорида меди (II) и 3 капли соляной кислоты. Добавить одну каплю раствора йодида калия. Реакционную смесь подогреть.

Отметить окраску раствора, объяснить свои наблюдения, написать ОВР.

В результате реакции происходит восстановление хлорида меди (II) в йодид меди (I) за счет окисления йодид-иона до свободного йода.

### **Опыт 3. Окислительные свойства соединений хрома (VI)**

В пробирку внести 5 капель дихромата калия, 2 капли серной кислоты и 4 капли йодида калия. Отметить изменение окраски раствора, написать ОВР.

### **Опыт 4. Окислительные свойства азотной кислоты**

*1. Взаимодействие разбавленной азотной кислоты с медью и железом.*

Взять две пробирки. В одну положить кусочек железа, в другую кусочек меди. В обе пробирки добавить 5 капель разбавленной азотной кислоты, подогреть.

Описать свои наблюдения. В обоих случаях реакция идет с образованием бесцветного газа NO и нитратов железа (III) и меди. Написать уравнение взаимодействия разбавленной азотной кислоты с железом и медью.

*2. Взаимодействие концентрированной азотной кислоты с железом и медью.*

В две пробирки внести по кусочку меди и железа, дальше проводить опыт в вытяжном шкафу. В каждую из пробирок добавить по 5 капель концентрированной азотной кислоты.

Описать свои наблюдения и написать уравнение реакции учитывая, что в обоих случаях азотная кислота восстанавливается до NO<sub>2</sub>.

### **Указания для студентов**

1. По окончании работы привести в порядок рабочее место, тщательно с ершиком вымыть пробирки и поставить их в штативе на стол, показать результаты работы преподавателю. Если у преподавателя есть замечания по опытам, то переделать их повторно.
2. К следующему занятию каждому студенту принести тетрадь с оформленной работой согласно табл. 3 (см. лабораторную работу № 3, с. 27).

### **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Какие реакции относят к окислительно-восстановительным?
2. Какие процессы называют окислением и восстановлением?
3. Определить степень окисления в следующих соединениях: K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, MnO<sub>2</sub>, Mn(ON)<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.
4. Подобрать коэффициенты в следующих ОВР:  
а)  $\text{Vi}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} = \text{KCl} + \text{KViO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,

- б)  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} = \text{ZnSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
в)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{AsH}_3 = \text{As} + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
г)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HCl} = \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
д)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$ .

### Библиографический список

1. Коровин Н.В. Общая химия: учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования. – М.: Издательский центр «Академия», 2013. – 496 с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия: учебное пособие. – М.: КноРус, 2016. – 752 с.
3. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник. – СПб.: Лань, 2014. – 752 с.
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия: учебник. – М.: Либроком, 2015. – 592 с.
5. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. В 2-х т. Т. 1 – Пер. с англ. Р.В. Ничипорук, А.А. Молодых. – М.: Мир, 2014. – 540 с.
6. Гельфман М.И., Юстратов В.П. Химия: учебник для вузов по тех. специальностям и направлениям. – СПб.: Лань, 2008. – 480 с.
7. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов по направлению и специальности «Химия». – М.: Высшая школа, 2004. – 527 с.