

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

И. М. Жарский, А. И. Волков, О. Н. Комшилова

РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

Рекомендовано

*учебно-методическим объединением высших учебных заведений
Республики Беларусь по химико-технологическому образованию
в качестве учебно-методического пособия для студентов
высших учебных заведений, обучающихся по специальности
1-36 07 01 «Машины и аппараты химических производств
и предприятий строительных материалов»*

Минск 2009

УДК 54(075.8)
ББК 24я76
Ж34

Рецензенты:
кафедра химии УО «Белорусский государственный
аграрный технический университет»;
член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси,
доктор химических наук *А. И. Ратько*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Жарский, И. М.

Ж34 Руководство к лабораторным занятиям по общей химии : учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-36 07 01 «Машины и аппараты химических производств и предприятий строительных материалов» / И. М. Жарский, А. И. Волков, О. Н. Комшилова. – Минск : БГТУ, 2009. – 225 с.
ISBN 978-985-434-948-0.

Настоящее руководство к лабораторным занятиям по общей химии предназначено для студентов специальности «Машины и аппараты химических производств и предприятий строительных материалов», а также нехимических специальностей высших учебных заведений и основано на опыте проведения лабораторных занятий по общей химии со студентами БГТУ.

В руководство включены лабораторные работы, которые охватывают важнейшие разделы курса общей химии. В нем представлены основные теоретические положения, решения типовых задач, вопросы и контрольные задания по важнейшим разделам курса. Главная цель пособия – научить студентов в самом начале обучения в вузе общим приемам ориентировки в новых знаниях и выработать навыки самостоятельного выполнения химических экспериментов и обобщения фактов.

УДК 54.(075.8)
ББК 24я76

ISBN 978-985-434-948-0

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2009
© Жарский И. М., Волков А. И.,
Комшилова О. Н., 2009

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последнее время общая химия как наука в значительной степени изменилась, возросли ее возможности, расширились области, которые она охватывает.

При подготовке пособия авторы стремились приблизиться к современному уровню развития химических дисциплин и принять во внимание относительную значимость отдельных разделов химии.

Настоящее руководство к лабораторным занятиям по общей химии предназначено для студентов специальности «Машины и аппараты химических производств и предприятий строительных материалов», а также нехимических специальностей высших учебных заведений и основано на опыте проведения лабораторных занятий по общей химии со студентами БГТУ.

В руководство включены лабораторные работы, которые охватывают важнейшие разделы общей химии.

В зависимости от количества часов, отводимых учебным планом на лабораторные занятия для каждой специальности, кафедры могут уменьшать или увеличивать число обязательных работ и опытов, что позволяет сочетать требования по общехимической подготовке студентов при дальнейшем обучении с учетом будущей специализации на старших курсах.

Каждая тема лабораторных занятий содержит не только описание опытов, но и теоретическое введение, которое представляет минимальные сведения, необходимые студентам для выполнения лабораторных работ. В конце работы приведены контрольные вопросы и задачи, относящиеся к данной теме, что позволяет повысить уровень самостоятельной работы студентов и способствует более глубокому изучению ими такого сложного и трудоемкого предмета, каким является общая химия.

1. ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ

1.1. Порядок выполнения работы

При работе в химической лаборатории необходимо знать и соблюдать следующие правила.

1. Перед занятием необходимо ознакомиться с его темой по методическому руководству, учебнику и по записям лекций.

2. Перед проведением опыта прочитать соответствующее описание, подготовить все, что требуется для проведения опыта, выяснить все непонятные вопросы у преподавателя и только после этого приступать к выполнению работы.

3. Соблюдать все необходимые меры предосторожности, указанные в специальной инструкции по технике безопасности и в методическом руководстве.

4. Рабочее место содержать в чистоте и порядке, не загромождать его ненужными предметами. Перед уходом из лаборатории привести рабочее место в порядок, выключить воду, газ, электронагревательные приборы и вытяжную вентиляцию.

5. Методические руководства и книги во время выполнения работы следует оберегать от попадания на них воды, химических реактивов и т. д.

6. Категорически запрещается ставить склянки с реактивами на книги, тетради и т. п.

1.2. Оформление результатов лабораторных работ

Все работы, за исключением небольшого числа опытов, выполняются студентами индивидуально.

После окончания опыта все наблюдения и результаты надо тотчас же занести в специальную тетрадь – лабораторный журнал (не следует делать записи в черновиках и на отдельных листах бумаги). Записи в журнале должны быть аккуратными, с широкими интервалами между строками, с полями. Они должны включать: уравнения реакций, краткие описания течения процессов, условия проведения опытов, результаты наблюдений (выпадение или растворение осадков, изменение цвета, выделение газа), выводы и ответы на вопросы, содержащиеся

в описании опыта, рисунки, если они приводятся в руководстве. Если по условиям опыта нужно произвести расчеты, то следует их приводить полностью, не пропуская промежуточных вычислений. Необходимо выполнять все требования по оформлению работы, указанные в руководстве.

Оформление каждой лабораторной работы рекомендуется начинать с новой страницы с указанием даты, наименования темы и названий опытов.

На обложке лабораторного журнала следует указать свою фамилию, имя, отчество, факультет, курс и группу.

2. ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

2.1. Общие предупредительные меры при работе в химической лаборатории

1. При всех работах соблюдать максимальную осторожность, помнить, что неаккуратность, невнимательность, недостаточное знание приборов и свойств веществ, с которыми проводится работа, могут повлечь за собой несчастный случай.

2. Никаких веществ в лаборатории не пробовать на вкус. Нюхать какие бы то ни было вещества с осторожностью, не вдыхая полной грудью, а направляя к себе пары или газ движением руки.

3. Не выпаривать на рабочих столах вещества, образующие вредные газы, как, например, кислоты, аммиачные жидкости, жидкости, содержащие сероводород, хлороводород, хлор, синильную кислоту и т. д.

4. Все пролитое, разбитое или просыпанное на столах, мебели и на полу тотчас убрать.

5. Химическая посуда перед опытом должна быть тщательно вымыта.

6. Следить за чистотой реактивов: избыток взятого реактива не выливать обратно в ту же склянку, сухие реактивы брать только чистыми и сухими шпателями или лопаточками.

7. Не следует путать пробки от разных склянок. Чтобы внутренняя сторона пробки оставалась чистой, пробку помещают на стол внешней поверхностью.

8. Нельзя уносить реактивы общего пользования на свое рабочее место.

9. После опытов остатки металлов в раковину не выбрасывают, а собирают в банку.

10. Дорогостоящие реактивы (например, остатки соли серебра) собирают в специально отведенную посуду.

11. В помещениях при работе должна соблюдаться чистота. На рабочих столах и вокруг работающих не должно быть ничего лишнего. Запрещается загромождать столы склянками, реактивами и другими предметами, ненужными в данный момент для работы.

12. Не допускается оставаться в лаборатории одному при проведении работ, связанных с возможностью пожара, взрыва и т. п. Работать в одиночку можно только при отсутствии таких опасностей и с особого разрешения преподавателя.

13. Уходя из лаборатории, не оставлять включенных нагревательных приборов, горящих горелок, открытых газовых кранов.

14. В случае выхода из строя вентиляции все работы в вытяжных шкафах, связанные с выделением вредных веществ (газов, паров), **НЕМЕДЛЕННО ПРЕКРАТИТЬ**.

2.2. Меры безопасности при работе с ядовитыми и едкими веществами

1. Все операции с ядовитыми парами и газами выполнять только в вытяжных шкафах. Во время работы дверцы вытяжного шкафа держать опущенными, оставляя лишь небольшой просвет для притока воздуха.

2. Измельчение веществ, дающих едкую ядовитую пыль, производить в вытяжном шкафу при надетом респираторе.

3. При разбивании кусков едкой щелочи и других твердых веществ надевать предохранительные очки.

4. При обращении с концентрированными кислотами и аммиаком соблюдать следующие правила предосторожности: а) концентрированные кислоты, соляную, азотную, и аммиак разливать под тягой; б) при разбавлении концентрированных кислот, особенно серной, вливать их в воду, а не наоборот, во избежание разбрызгивания и даже взрыва.

5. Работа с крепкими щелочными растворами и их соединениями должна выполняться с большой осторожностью.

6. При работе с бромом: а) проводить опыты в вытяжном шкафу; б) остерегаться вдыхать пары брома; в) беречь глаза от паров брома; г) беречь руки, поскольку бром дает долго не заживающие язвы.

2.3. Правила работы с горючими жидкостями

1. Не наклоняться над сосудом, в котором что-нибудь кипит или в который наливается какая-нибудь жидкость (особенно едкая), так как брызги могут попасть в глаза.

2. Пробирку, в которой нагревается жидкость, держать отверстием в сторону, а не к себе и не к соседу, потому что жидкость вследствие перегрева нередко выбрасывается из пробирки.

3. При перегонке огнеопасных жидкостей всегда нужно учитывать, что колба может лопнуть.

4. Разгонка на огне с использованием асбестированных сеток допускается для неогнеопасных, неядовитых и неедких жидкостей.

5. В случае воспламенения горючей жидкости (например, при растрескивании колбы и т. п.): а) погасить горелку; б) отставить сосуды с огнеопасными веществами; в) прикрыть пламя одеялом, а затем, если нужно, засыпать песком; г) при необходимости воспользоваться огнетушителями; д) если пламя не погаснет, вызвать пожарных.

6. Если загорится одежда: а) не бежать; б) гасить пламя одеялом, войлоком и т. п.

7. Загоревшийся фосфор и щелочные металлы гасить песком.

8. Если загорятся электрические провода, не применять воду и жидкостных огнетушителей, не выключив тока.

2.4. Правила при работах, которые сопровождаются самовозгоранием и взрывами

1. При всех опытах, представляющих опасность самовозгорания и взрыва, обязательно применять следующие меры предосторожности: а) надевать предохранительные очки; б) перед установкой ставить толстое стекло.

2. При работе с калием и натрием надевать предохранительные очки. Резать металлы на бумаге, не брать руками, остерегаться попадания их в воду. Оставшиеся после работы мелкие кусочки натрия сразу уничтожить, облив спиртом, крупные остатки аккуратно собрать в банку с керосином.

3. Если по неловкости или невнимательности металлический натрий попадет в воду, то нужно отойти, надеть очки и издали тушить пламя песком или асбестом.

4. Необходимо помнить, что натрий образует взрывоопасные вещества с хлороформом, хлоридом углерода (IV), бромформом и т. п. Поэтому нельзя допускать их случайного соприкосновения.

5. При работе в вытяжном шкафу с веществами, выделяющими большие количества легковоспламеняющихся паров, запрещается одновременно проводить в шкафах опыты с применением открытого огня.

2.5. Правила обращения со стеклом

1. Следует помнить, что прочность стеклянной посуды в значительной степени зависит от надлежащего обращения со стеклом, которое не выносит царапин, в особенности с внутренней стороны посуды.

2. При разламывании надрезанных стеклянных трубок их слегка сгибают концами к себе и одновременно несколько растягивают. Большие пальцы рук держат вблизи надреза.

3. Перед работой острые края трубок, стеклянных палочек необходимо оплавить. Вставляя стеклянную трубку в пробку, держать последнюю как можно ближе к вставляемому концу, не закрывая отверстия выхода трубки.

4. Закрывая пробкой колбу (и вообще любой тонкостенный сосуд), держать ее как можно ближе к тому месту, куда вставляется пробка, обернув полотенцем горло колбы.

5. Большие химические стаканы с жидкостью поднимать только двумя руками так, чтобы отогнутые края стакана опирались на указательные пальцы.

2.6. Техника безопасности при использовании горючих газов в лабораториях

Общие правила

1. Горючий газ (природный или сжиженный) действует на организм человека удушающе, в смеси с воздухом он взрывоопасен, поэтому обращаться с ним нужно осторожно.

2. В помещении, где чувствуется запах газа, нельзя зажигать спички, включать электроприборы и пользоваться ими до ликвидации утечки газа. Несоблюдение этих правил может привести к взрыву и пожару.

Правила допуска и работа с газовыми приборами

1. К работе с использованием газовых горелок и пламенных фотометров студенты допускаются только после инструктажа и усвоения ими правил безопасности с обязательной росписью инструктируемого в журнале.

2. Горелки и другие газовые приборы при наличии запаха газа в лаборатории зажигать запрещается.

3. Прежде чем начать работу с газовой горелкой, необходимо подготовить рабочее место. Все легковоспламеняющиеся вещества и предметы от горелки должны быть убраны.

4. Газовую горелку разжигать в такой последовательности: а) открыть кран на газопроводе (стояке); б) зажечь спичку и поднести

ее к горелке, открыть кран перед горелкой, плавно регулируя подачу газа краном и воздушной заслонкой горелки, получить устойчивое голубое пламя.

Для выключения горелки закрыть кран на газопроводе и затем кран перед горелкой.

5. Оставлять зажженными горелки без присмотра запрещается.

6. При длительном перерыве в работе с газом закрыть краны перед горелками и на газопроводе (стояке).

7. Следить, чтобы на кранах перед газовыми приборами всегда были накидные ключи.

8. Использование газовых горелок для других работ, не связанных с учебным процессом и проведением научно-исследовательской работы, запрещается.

2.7. Элементы техники лабораторных работ

Нагревание

Нагревание в лаборатории проводят в тонкостенной стеклянной или в фарфоровой посуде, используя газовые горелки, спиртовки, электронагревательные приборы и т. д. В пробирках растворы вначале прогревают по всему объему, затем пламя направляют на верхнюю границу жидкости и постепенно перемещают его ко дну, при этом жидкость периодически встряхивают, обеспечивая равномерный нагрев содержимого. В колбе или химическом стакане растворы нагревают через асбестированную металлическую сетку, на которой посуда укрепляется с помощью штатива. Длительное нагревание в определенных температурных условиях проводится на водяных или песчаных банях.

Фильтрование

Фильтрование применяется для отделения раствора от осадка. Его проводят с помощью воронки и бумажного фильтра. Для приготовления фильтра берут квадратный лист фильтровальной бумаги со стороной в два раза большей диаметра воронки. Квадрат складывают вчетверо, обрезают полукругом и отводят один сектор от трех остальных (рис. 2.1, а). Полученный фильтр вставляют в воронку, плотно прижимают к ее стенкам и смачивают дистиллированной водой. Края фильтра должны быть примерно на 5 мм ниже краев воронки.

Фильтруемый раствор сливают в воронку по стеклянной палочке (рис. 2.1, в). Иногда раствор от осадка отделяют центрифугированием. Такая операция называется декантацией. После нескольких декантаций последнюю порцию растворителя перемешивают с осадком и сливают по палочке на фильтр. Когда вся жидкость стечет, осадок на фильтре промывают 2–3 раза чистым растворителем.

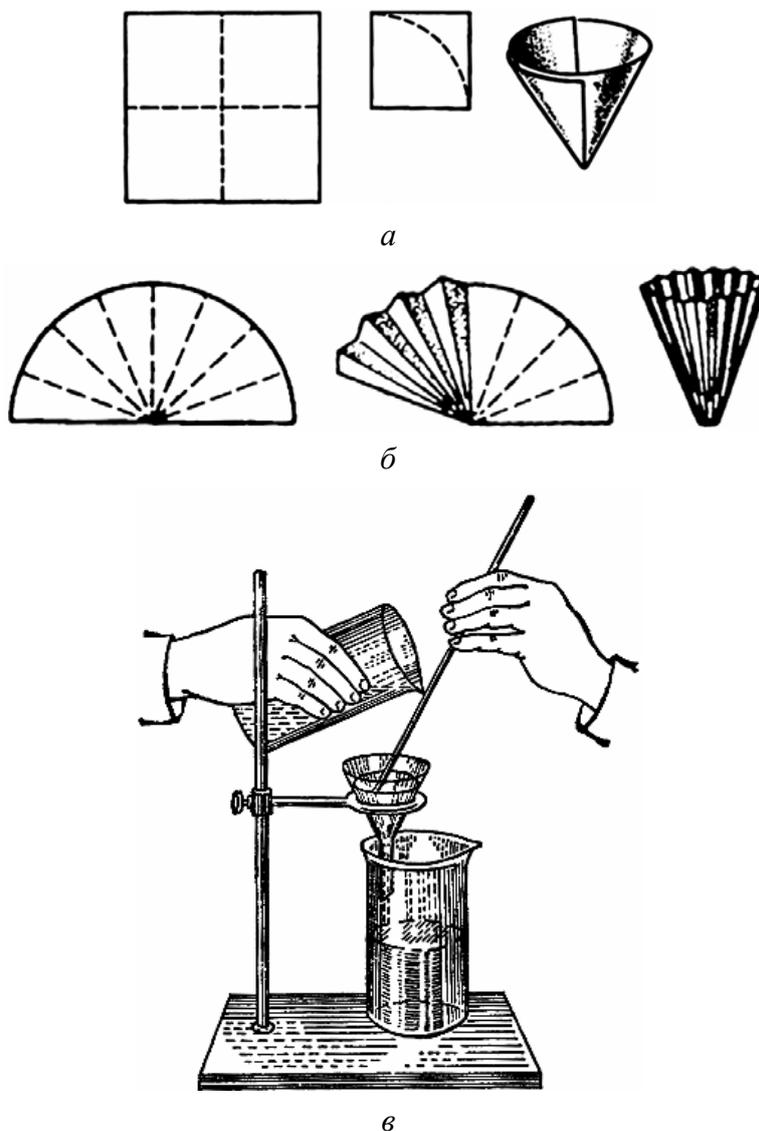


Рис. 2.1. Фильтрация:
a – изготовление простого фильтра из бумаги;
б – изготовление складчатого фильтра из бумаги;
в – сливание раствора в воронку

Если целью фильтрования является получение жидкости, освобожденной от механических примесей, то применяют складчатый

фильтр. Для его изготовления простой фильтр раскрывают, как указано на рис. 2.1, б и складывают по радиусу то в одну, то в другую сторону так, чтобы получилась гармоника, которую расправляют и вставляют в воронку.

При фильтровании взмученную жидкость сливают вместе с осадком по стеклянной палочке на фильтр.

Взвешивание

В лабораторной практике взвешивание проводят при количественных исследованиях. В учебной лаборатории его осуществляют на технохимических весах с точностью $\pm 0,01$ г (рис. 2.2) или на аналитических весах с точностью $\pm 0,0001$ г.

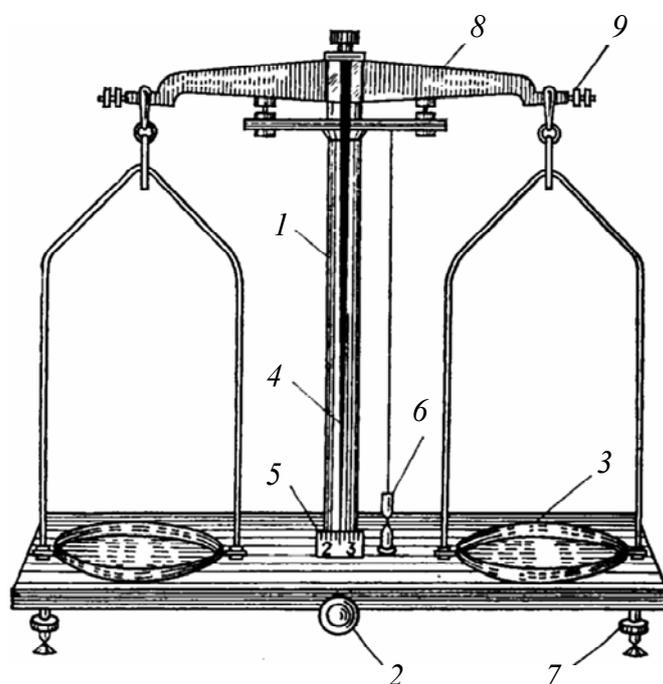


Рис. 2.2. Технохимические весы:
1 – опорная колонка; 2 – ручка арретира; 3 – чашка;
4 – стрелка; 5 – шкала; 6 – отвес; 7 – установочный винт;
8 – коромысло; 9 – поворотные грузики

Основная составная часть технохимических весов – коромысло, которое ребром призмы, закрепленной посередине, опирается на вертикальную опорную колонку. На концах коромысла находятся призмы. На остриях призм с помощью «сережек» подвешены чашки. К середине коромысла прикреплена стрелка-указатель, свободный конец ее движется вдоль шкалы с делениями. К колонке прикреплен

отвес, по которому весы устанавливаются в строго вертикальном положении; это производится установочными винтами. На концах коромысла имеются подвижные грузики-гайки для уравнивания ненагруженных весов. Для предохранения острия призм коромысла от излишнего истирания весы снабжены специальным приспособлением – арретиром.

К весам прилагается разновес с набором разновесок – 100, 50, 20, 20, 10, 5, 2, 2, 1 г и 500, 200, 200, 100, 50, 20, 20, 10 мг. Из указанных разновесок можно составить любой вес от 0,1 до 201,1 г.

Перед взвешиванием весы необходимо проверить. Для этого осторожно поворачивают арретир вправо и следят за качанием стрелки. Если она отклоняется влево и вправо от нулевой точки шкалы одинаково или качания в обе стороны разнятся не более чем на 1–1,5 деления, то можно считать, что весы уравновешены. Если же этого не наблюдается, весы надо отрегулировать подвижными гайками на концах коромысла.

В студенческом практикуме применяют различные электронные весы с точностью взвешивания 0,1–0,01 г, достаточной для проведения большинства опытов и синтезов, и пределом взвешивания 200–300 г (рис. 2.3).

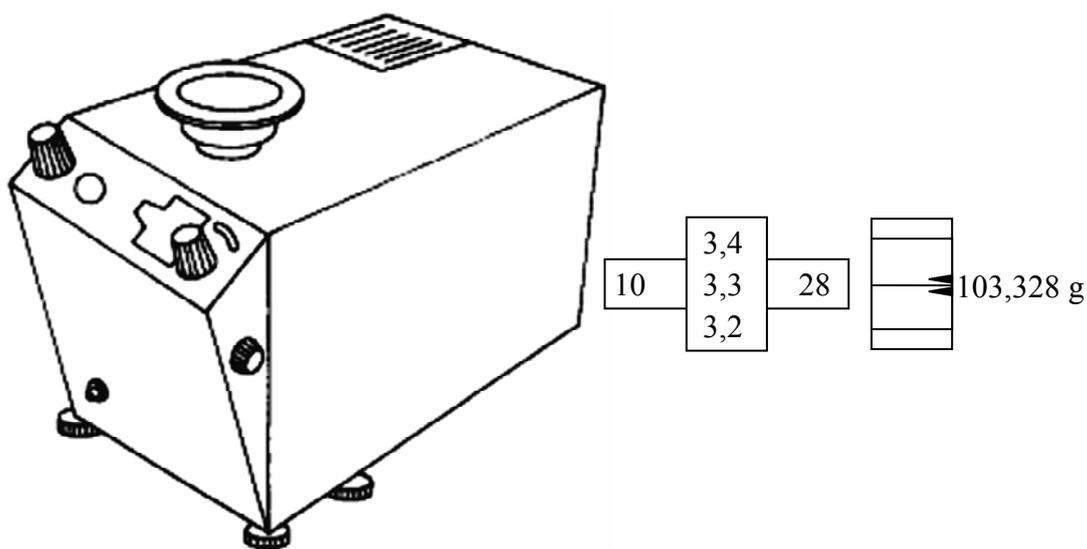


Рис. 2.3. Электронные весы

Для более точных взвешиваний, например, при проведении химического анализа, необходимо использовать аналитические весы с точностью взвешивания $\pm 0,2$ мг. На аналитических демпферных весах десятые и сотые доли грамма нагружаются с помощью специального

механизма, управление которым осуществляется специальными дисками, расположенными справа на передней стенке весов. Тысячные и десятитысячные доли грамма отсчитываются по показанию освещенной шкалы.

Правила взвешивания

1. Перед началом взвешивания необходимо убедиться в исправности весов, проверив положение равновесия.

2. Твердые вещества рекомендуется взвешивать на часовом стекле, в бюксе или на листке глянцевой бумаги. Жидкость взвешивают в бюксах или химических стаканчиках, при этом следят, чтобы ее капли не попали на чашки весов.

3. Взвешиваемый предмет помещают на левую чашку весов, а разновески на правую. Загрузку и разгрузку чашек весов взвешиваемыми предметами, установку и снятие разновесок производят только при арретированных весах.

4. Нельзя ставить на чашку весов горячие, влажные или грязные предметы. Взвешиваемые тела должны иметь температуру, одинаковую с температурой весов.

5. Разновески берут только пинцетом и, снимая их с чашки весов, помещают в те гнезда разновеса, из которых они были взяты.

6. Разновески помещают на чашки весов в определенном порядке: начинают с большей разновески и затем переходят к меньшему значению, пока не достигнут уравнивания.

7. Массу определяют, подсчитав разновески по пустым гнездам в разновесе. При переносе разновесок с чашки весов в соответствующие гнезда их снова подсчитывают, проверяя результат.

8. В процессе выполнения одного опыта взвешивание проводят на одних и тех же весах с постоянным набором разновесок.

9. После окончания взвешивания весы обязательно следует арретировать, на чашках весов ничего нельзя оставлять.

Опыт. Получить у лаборанта предмет для контрольного взвешивания, взвесить его на теххимических весах. Узнать у лаборанта истинную массу предмета и вычислить относительную погрешность взвешивания Δm , %, по формуле

$$\Delta m = \frac{m_{\text{эксп}} - m_{\text{теор}}}{m_{\text{теор}}} 100,$$

где $m_{\text{эксп}}$ – масса, найденная в данном опыте; $m_{\text{теор}}$ – истинная масса.

3. ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ

Стехиометрические законы – это законы о количественном составе веществ и о количественных соотношениях между реагирующими веществами.

Прежде чем рассматривать эти законы, дадим некоторые определения.

Моль – количество вещества системы, содержащей столько реальных или условных частиц, сколько атомов содержится в углероде-12 массой 0,012 кг. Если использовать моль как единицу количества вещества, то надо указать, какие именно частицы имеются в виду. Ими могут быть молекулы, ионы, электроны и др.

Символ количества вещества – n , количество вещества X записывается так: $n(X)$. Например: $n(\text{HCl}) = 2$ моль; $n(\text{Ca}^{2+}) = 0,1$ моль; $n(\text{F}) = 6$ ммоль; $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1$ кмоль.

Молярная масса $M(X)$ – масса 1 моль вещества. Молярную массу находят отношением массы вещества к его количеству, единица измерения – г/моль:

$$M(X) = \frac{m}{n(X)}.$$

Например: $M(\text{Cu}) = 64$ г/моль; $M(\text{H}^+) = 1$ г/моль; $M(\text{Cl}_2) = 0,071$ кг/моль; $M(\text{KNO}_3) = 101$ г/моль.

Относительная молекулярная масса $M_r(X)$ – молярная масса молекулы вещества X , отнесенная к $1/12$ молярной массы атома углерода-12. Например: $M_r(\text{HCl}) = 36,5$; $M_r(\text{Br}_2) = 160$.

Относительная атомная масса $A_r(X)$ – молярная масса атома вещества X , отнесенная к $1/12$ молярной массы атома углерода-12. Например: $A_r(\text{Na}) = 23$; $A_r(\text{Br}) = 80$.

Под массой атома элемента понимают массу одного атома элемента, равную произведению атомной единицы массы (1 а. е. м. = $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг) на относительную атомную массу элемента.

Молярные массы газообразных веществ, а также легколетучих жидкостей можно определить, пользуясь законом Авогадро. Согласно этому закону, в равных объемах любых газов при одинаковых условиях (температура и давление) содержится одинаковое число молекул. Отсюда вытекает, что массы равных объемов двух газов при одинаковых условиях должны относиться друг к другу как их молярные массы:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} = D.$$

Отношение массы одного газа к массе такого же объема другого газа, взятого при тех же температуре и давлении (m_1 / m_2), т. е. число, показывающее во сколько раз первый газ тяжелее или легче второго, называется *относительной плотностью первого газа по второму* и обозначается буквой D . Из этого следует, что $M_1 = DM_2$, или молярная масса газа равняется его плотности по отношению к другому газу, умноженной на молярную массу второго газа.

Моль любого газа при нормальных условиях (273 К (0 °С) и 101,325 кПа) занимает объем 22,4 л. Эта величина называется *молярным объемом*. Зная массу m некоторого объема V_0 газа при нормальных условиях (н. у.), можно определить массу 1 моль газа из пропорции

$$M : 22,4 = m : V_0;$$

$$M = \frac{22,4m}{V_0}.$$

Если некоторое количество газа взято при условиях, отличных от нормальных, то для расчетов можно пользоваться уравнением Клапейрона – Менделеева, выведенным из объединенного газового закона:

$$PV = \frac{P_0V_0T}{273}.$$

Если это уравнение отнести к 1 моль, то значение $P_0V_0/273$ станет одинаковым для всех газов, так как моль любого газа занимает при нормальных условиях один и тот же объем (22,4 л). При этих условиях величина $P_0V_0/273$ называется *универсальной газовой постоянной* и обозначается буквой R .

Заменим в приведенном выше выражении соответствующее отношение на R , получим уравнение, отнесенное к 1 моль газа:

$$PV = RT.$$

Оно называется уравнением состояния газа. Для n молей газа уравнение принимает вид

$$PV = nRT.$$

Но число молей газа равно массе газа m , деленной на молярную массу газа M :

$$n = \frac{m}{M}.$$

Заменив в предыдущем уравнении n на m/M , получим уравнение Клапейрона – Менделеева:

$$PV = \frac{m}{M}RT,$$

где P – давление, при котором находится газ; V – объем газа; m – масса взятого объема газа; M – молярная масса газа; R – универсальная газовая постоянная, значение которой определяется принятыми единицами измерения; T – температура.

Если давление измерять в Па, а объем в м^3 , то $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Пример 1. Плотность газа по водороду равна 13. Определить относительную молекулярную массу газа.

Решение. По условию задачи

$$D = \frac{M_1}{M_2} = 13.$$

Молярная масса водорода (H_2) составляет 2 г/моль. Следовательно, $M_1 = 13 \cdot 2 = 26$ г/моль, что соответствует относительной молекулярной массе 26.

Пример 2. Вычислить относительную молекулярную массу газа, если 0,2 л его при нормальных условиях обладают массой 0,573 г.

Решение. При н. у. 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л. Поэтому, определив массу 22,4 л газа, узнаем его молярную массу:

$$M = \frac{22,4m}{V_0} = \frac{22,4 \cdot 0,573}{0,2} = 64 \text{ г/моль}.$$

Отсюда относительная молекулярная масса равна 64.

Пример 3. Найти относительную молекулярную массу газа, зная, что при 17°C и давлении 104 кПа (780 мм рт. ст.) масса 624 мл газа равна 1,56 г.

Решение. Представив данные задачи в системе СИ ($P = 104\,000 \text{ Па}$, $V = 6,24 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$, $m = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$, $T = 290 \text{ К}$), молярную массу можно вычислить из уравнения Клапейрона – Менделеева:

$$\begin{aligned} M &= \frac{mRT}{PV} = \frac{1,56 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 290}{1,04 \cdot 10^5 \cdot 6,24 \cdot 10^{-4}} = \\ &= 58 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль} = 58 \text{ г/моль}. \end{aligned}$$

Относительная молекулярная масса газа равна 58.

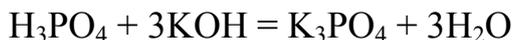
Молярная масса эквивалента вещества – масса 1 моль эквивалента этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества.

$$M(^{1/z}X) = ^{1/z}M(X),$$

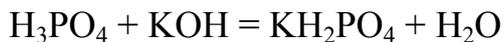
где $M(X)$ – молярная масса вещества (X); $^{1/z}$ – фактор эквивалентности (иногда обозначается $f_{\text{эКВ}}$) Например: $M(^{1/2}\text{H}_2\text{SO}_4) = ^{1/2}M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49$ г/моль.

Фактор эквивалентности – это число, обозначающее долю реальной частицы вещества, эквивалентную одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Фактор эквивалентности может равняться единице или быть меньше ее. Например: $f_{\text{эКВ}}(\text{HCl}) = 1$; $f_{\text{эКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = ^{1/2}$; $f_{\text{эКВ}}(\text{KMnO}_4) = ^{1/5}$ (кислая среда).

Фактор эквивалентности рассчитывается на основании стехиометрии той или иной реакции. Например, для реакции



в точке эквивалентности $n(\text{KOH}) = n(^{1/3}\text{H}_3\text{PO}_4)$ и $f_{\text{эКВ}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = ^{1/3}$, в то время как для реакции



$n(\text{KOH}) = n(\text{H}_3\text{PO}_4)$ и $f_{\text{эКВ}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1$.

Таким образом, фактор эквивалентности может меняться в зависимости от реакции, в которой участвует вещество.

В связи с тем, что основная единица количества вещества – моль, это понятие распространяется на любые виды реальных молекул, ионов, электронов, протонов, радикалов или условных частиц ($^{1/5}$ молекулы KMnO_4 , $^{1/3}$ молекулы H_3PO_4 и т. п.), участвующих в химической реакции.

Для расчета молярной массы эквивалентов вещества можно использовать формулы:

а) для простого вещества:

$$M(^{1/z}\text{Э}) = \frac{M_A}{B},$$

где M_A – молярная масса атома данного вещества; B – валентность атома;

б) для сложного вещества:

$$M(^{1/z}\text{Э}) = \frac{M}{B \cdot n},$$

где M – молярная масса данного вещества; B – валентность функциональной группы; n – число функциональных групп в молекуле.

Для кислот функциональной группой является ион водорода, для оснований – ион гидроксила, для солей – ион металла.

Например:

$$M(^{1/2} \text{Al}) = \frac{M_A}{\nu} = \frac{27}{3} = 9 \text{ г/моль};$$

$$M(^{1/2} \text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M}{\nu \cdot n} = \frac{98}{1 \cdot 2} = 49 \text{ г/моль};$$

$$M(^{1/2} \text{NaOH}) = \frac{M}{\nu \cdot n} = \frac{40}{1 \cdot 1} = 40 \text{ г/моль};$$

$$M(^{1/2} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{M}{\nu \cdot n} = \frac{342}{3 \cdot 2} = 57 \text{ г/моль}.$$

Остановимся на понятии объема моля эквивалентов газа. Как отмечалось выше, моль любого газа при нормальных условиях ($T = 273 \text{ К}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$ или 760 мм рт. ст.) занимает объем, равный $22,4 \text{ л}$. Исходя из этой величины, можно рассчитать объем одного моля эквивалента газа при нормальных условиях.

Например, для водорода $M(^{1/2} \text{H}_2) = \frac{1}{2} \text{H}_2$, моль эквивалентов водорода в два раза меньше его моля (молекул), и поэтому объем одного моля эквивалентов водорода также в два раза меньше его молярного объема:

$$V_m(^{1/2} \text{H}_2) = 22,4 \text{ л} / 2 = 11,2 \text{ л}.$$

Для кислорода $M(^{1/2} \text{O}_2) = \frac{1}{4} \text{O}_2$, отсюда объем одного моля эквивалентов кислорода в четыре раза меньше его молярного объема:

$$V_m(^{1/2} \text{O}_2) = 22,4 \text{ л} / 4 = 5,6 \text{ л}.$$

Количество вещества эквивалента $n(^{1/2} X)$ – число моль эквивалента:

$$n(^{1/2} X) = \frac{m(X)}{M(^{1/2} X)},$$

где $m(X)$ – масса вещества X ; $M(^{1/2} X)$ – молярная масса эквивалента вещества X .

Закон сохранения массы (М. В. Ломоносов, А. Лавуазье)

Первый стехиометрический закон установлен Ломоносовым (1748) и Лавуазье (1789) и называется законом сохранения массы.

По этому закону *масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.*

В 1905 г. А. Эйнштейном установлен закон эквивалентности массы (m) и энергии (E), выражаемый формулой $E = mc^2$ (c – скорость света).

Поскольку при химических реакциях происходит выделение или поглощение энергии, то, строго говоря, масса реагирующих веществ не равна массе продуктов реакции. Однако энергия химических реакций эквивалентна столь малым изменениям массы, что закон сохранения массы справедлив и в пределах самых точных взвешиваний.

Закон постоянства состава (Ж. Пруст)

Согласно закону постоянства состава, *химическое соединение молекулярного строения имеет постоянный состав независимо от способа его получения*. Иными словами, содержание элементов в данном химическом соединении, выраженное в процентах или других долях массы соединения, постоянно и не зависит от способа получения этого соединения. Такие соединения называют дальтонидами или стехиометрическими в отличие от бертоллидов, состав которых зависит от способа получения. Такие соединения состоят не из молекул, а из атомов или ионов.

В свете существования различных изотопов одного и того же элемента закон постоянства состава строго выполняется только при условии постоянства изотопного состава элементов, входящих в химическое соединение. Однако в природе, как правило, это условие соблюдается, и закон постоянства состава сохраняет свою справедливость.

Закон эквивалентов (И. Рихтер)

Закон эквивалентов: *массы вступивших в реакцию веществ и продуктов их взаимодействия прямо пропорциональны молярным массам эквивалентов этих веществ*:

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M(^{1/z} A)}{M(^{1/z} B)}$$

Закон эквивалентов можно представить в виде:

$$\frac{m(A)}{M(^{1/z} A)} = \frac{m(B)}{M(^{1/z} B)};$$
$$n(^{1/z} A) = n(^{1/z} B).$$

Следовательно, количество вещества эквивалента в данной реакции для всех веществ, участвующих в реакции, одно и то же.

Если одно из веществ находится в газообразном состоянии (например, вещество B), то

$$\frac{m(A)}{V_0(B)} = \frac{M(^{1/2} A)}{V(^{1/2} B)},$$

где $V(^{1/2} B)$ – молярный объем эквивалента вещества B ; $V_0(B)$ – объем газа B при нормальных условиях.

Следует отметить, что $M(^{1/2} H) = 1$ г/моль, а $V(^{1/2} H) = 11,2$ л/моль; $M(^{1/2} O) = 8$ г/моль, а $V(^{1/2} O) = 5,6$ л/моль.

Следовательно, молярная масса эквивалента любого сложного вещества – такая условная частица вещества, которая в данной реакции высвобождает один ион водорода или соединяется с ним, или каким-либо другим образом эквивалентна ему. Например:

- 1) $\text{NaHSO}_4 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{ZnOHNO}_3 + \text{HNO}_3 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{NaHCO}_3 + \text{CaSO}_4 = \text{CaCO}_3 + \text{NaHSO}_4$;
- 4) $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 5) $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 3\text{HCl} = \text{AlCl}_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$;
- 6) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + 3\text{KOH} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$;
- 7) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{BaCl}_2 = \text{KCl} + \text{AlCl}_3 + 2\text{BaSO}_4$.

В реакциях, протекающих по уравнениям 1, 2 молярная масса эквивалентов реагирующих веществ равна их молярной массе; в реакциях 3, 4 для определения молярной массы эквивалентов веществ следует их молярные массы разделить на два; в 5, 6 – на три; в реакции 7 – на четыре.

Пример 1. При соединении цинка массой 6,5 г с кислородом образовался оксид цинка массой 8,1 г. Найти молярную массу эквивалента цинка.

Решение. Молярная масса эквивалента кислорода в оксиде равна 8 г/моль. Из условия задачи следует, что цинк массой 6,5 г в оксиде соединился с кислородом массой: $8,1 - 6,5 = 1,6$ г. Обозначим молярную массу эквивалента цинка через x , тогда

$$\frac{6,5}{1,6} = \frac{x}{8}; \quad x = \frac{6,5 \cdot 8}{1,6} = 32 \text{ г/моль.}$$

Пример 2. Металл массой 0,88 г вытесняет из кислоты водород объемом 0,35 л при нормальных условиях. Определить молярную массу эквивалента металла.

Решение. Молярная масса эквивалента водорода 1 г/моль при нормальных условиях занимает объем 11,2 л, поскольку молярный объем

водорода равен 22,4 л и соответствует водороду массой 2 г. Если молярную массу эквивалента металла обозначить через x , то 0,88 г металла эквивалентны 0,35 л водорода; x г металла – 11,2 л/моль водорода:

$$x = \frac{0,88 \cdot 11,2}{0,35} = 28 \text{ г/моль.}$$

Пример 3. Определить молярную массу эквивалента металла, если 0,006 г его вытесняют 6,05 мл водорода, собранного над водой при температуре 14 °С и давлении 752 мм рт. ст.

Решение. Приводим объем выделившегося водорода к нормальным условиям, используя объединенный газовый закон:

$$V_0 = \frac{V \cdot 273 \cdot (P - h)}{(273 + t) \cdot 760},$$

где V – объем выделившегося водорода при данных условиях (6,05 мл); P – общее давление водорода и водяных паров (752 мм рт. ст.); t – температура (14 °С); h – давление насыщенного водяного пара, соответствующее температуре опыта.

Поправка h вводится в уравнение потому, что общее давление на воду является суммой давлений водорода и паров воды.

Подстановка величин, указанных в условии, дает:

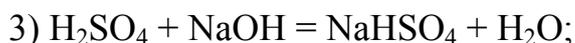
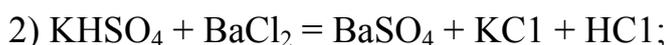
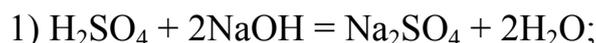
$$V_0 = \frac{6,05 \cdot 273 \cdot (752 - 12)}{(273 + 14) \cdot 760} = 5,6 \text{ мл.}$$

Так как 1 моль эквивалента металла ($M^{1/2} \text{ Me}$) вытесняет 1 г или 11 200 мл водорода (н. у.), то можно составить пропорцию: 0,006 : 5,6 = $M^{1/2} \text{ Me}$: 11 200, отсюда

$$M^{1/2} \text{ Me} = \frac{0,006 \cdot 11\,200}{5,6} = 12 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса эквивалента металла равна 12 г/моль.

Пример 4. Определить молярные массы эквивалентов H_2SO_4 и KHSO_4 в реакциях:



Решение. В реакциях 1, 2 молярные массы эквивалентов H_2SO_4 и KHSO_4 составляют $\frac{1}{2}$ их молярной массы, так как 1 моль этих веществ соответствует 2 молям иона водорода. В реакциях 3, 4 молярные массы эквивалентов H_2SO_4 и KHSO_4 совпадают с их молярными массами, поскольку в этих реакциях 1 моль реагирующих веществ отвечает 1 молю иона водорода.

Закон кратных отношений (Д. Дальтон)

Почти одновременно с законом эквивалентов был открыт закон кратных отношений: *если два элемента образуют между собой несколько соединений, то массы одного элемента, соединяющиеся с одной и той же массой другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа.*

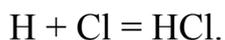
Так, в оксидах Cu_2O и CuO на 8 единиц массы кислорода приходится соответственно 63,6 и 31,8 единиц массы меди. Эти массы, равные эквивалентным массам меди в оксидах, относятся друг к другу как $63,6 : 31,8 = 2 : 1$.

Закон объемных отношений (Ж. Гей-Люссак)

Опыты Гей-Люссака по изучению объемных соотношений между реагирующими газами привели его к открытию закона простых объемных отношений: *объемы реагирующих газов относятся друг к другу и к объемам газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа.*

Так, один объем водорода и один объем хлора, вступая в реакцию, образуют два объема хлороводорода. Здесь объемы водорода, хлора и хлороводорода относятся друг к другу как $1 : 1 : 2$.

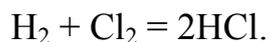
Этот закон, установленный опытным путем, противоречил представлениям Дальтона о том, что равные объемы различных газов при одинаковых температуре и давлении содержат одинаковое число атомов. Действительно, согласно Дальтону, при взаимодействии одного объема водорода с одним объемом хлора должен был бы получаться вместо двух один объем хлороводорода:



Закон Авогадро

В 1811 г. Авогадро установил, что упомянутое выше противоречие устраняется, если считать, что водород и хлор состоят из двухатомных

молекул. Тогда объемные соотношения при реакции водорода и хлора подчиняются закону простых объемных отношений:



Но это возможно в том случае, если действует закон Авогадро: *в равных объемах различных газов при одинаковых температуре и давлении содержится одинаковое число молекул.*

Из закона Авогадро вытекает два следствия.

1. Одинаковое число молекул любых газов при одинаковых условиях занимают одинаковый объем.

2. Относительная плотность одного газа по другому равна отношению их молярных масс.

Число молекул, содержащихся в одном моле, равно $6,02 \cdot 10^{23}$, называется *числом Авогадро*. Объем, занимаемый таким числом молекул в виде газа или в состоянии ненасыщенного пара при нормальных физических условиях (температура 0°C и давление $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1 \text{ атм}$) составляет практически 22,4 л.

Закон парциальных давлений Дальтона

Парциальным давлением газа в газовой смеси называется давление, которое производил бы этот газ, занимая при тех же физических условиях объем всей газовой смеси.

Закон парциальных давлений гласит, что *общее давление смеси газов, не вступающих друг с другом в химическое взаимодействие, равно сумме парциальных давлений ее составных частей.*

Например, в газовой смеси, содержащей 20 об. % кислорода и 80 об. % азота и имеющей общее давление $P_{\text{общ}} 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, парциальные давления кислорода и азота равны соответственно: $1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,2 = 2,026 \cdot 10^4 \text{ Па}$ и $1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,8 = 8,104 \cdot 10^4 \text{ Па}$. Сумма парциальных давлений равна общему давлению:

$$(2,026 + 8,104) \cdot 10^4 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Лабораторная работа № 1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ОКСИДА УГЛЕРОДА (IV)

Для выполнения работы используют установку, изображенную на рис. 3.1. Оксид углерода (IV) получают в аппарате Киппа при действии соляной кислоты на мрамор. Газ освобождается от примеси

хлороводорода и высушивается путем пропускания через промывные склянки, заполненные водой и концентрированной серной кислотой.

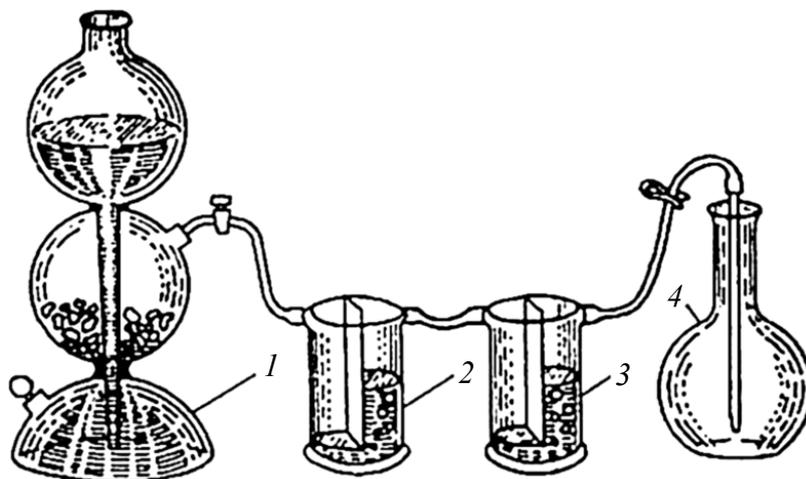


Рис. 3.1. Аппарат для получения углекислого газа:
1 – аппарат Киппа; 2 – промывная склянка с водой;
3 – склянка с концентрированной серной кислотой; 4 – колба

Сухую чистую колбу закрывают резиновой пробкой, нижний уровень пробки в колбе отмечают карандашом для надписей по стеклу. В таком виде колбу взвешивают на технoхимических весах. Затем колбу открывают и опускают в нее до дна газоотводную трубку от промывной склянки с концентрированной серной кислотой. После этого открывают кран аппарата Киппа и пропускают оксид углерода (IV) с такой скоростью, чтобы можно было считать пузырьки газа в промывных склянках (1–2 пузырька в секунду). Когда колба наполнится углекислым газом (примерно 2–3 мин), газоотводную трубку вынимают, закрывают кран аппарата Киппа и закупоривают колбу пробкой до метки. Заполненную газом колбу взвешивают на тех же весах.

Процесс заполнения колбы и взвешивание повторяют до тех пор, пока результаты не совпадут или будут отличаться на $\pm 0,01$ г. Затем заполняют колбу водой до метки и, вылив воду в мерный цилиндр, определяют объем колбы, равный объему воды.

Во время опыта отмечают показания барометра и термометра.

При выполнении расчетов необходимо учесть массу воздуха, вытесненного из колбы оксидом углерода (IV). Для этого приводят найденный объем газа к объему при нормальных условиях и вычисляют массу воздуха в объеме колбы, зная, что 1 л воздуха при нормальных условиях имеет массу 1,29 г. Потом определяют массу пустой колбы и массу оксида углерода (IV) в объеме колбы.

Форма записи

1. Масса колбы с воздухом.....г
2. Масса колбы с оксидом углерода (IV):
 - 1-е взвешивание.....г
 - 2-е взвешивание.....г
3. Объем колбы..... л
4. Атмосферное давление.....кПа
5. Температура..... К
6. Объем воздуха, приведенный к нормальным условиям л
7. Масса воздуха в объеме колбы.....г
8. Масса пустой колбы.....г
9. Масса CO₂ в объеме колбы.....г

Используя данные опыта, рассчитывают молярную массу оксида углерода (IV) исходя из: а) плотности углекислого газа по воздуху; б) молярного объема CO₂; в) уравнения Клапейрона – Менделеева. Сравнивая найденную молярную массу оксида углерода (IV) с ее теоретическим значением, вычисляют погрешность опыта по формуле

$$\Delta M_{\text{отн}} = \frac{M_{\text{эксп}} - M_{\text{теор}}}{M_{\text{теор}}} 100,$$

где $\Delta M_{\text{отн}}$ – относительная погрешность определения, %; $M_{\text{эксп}}$ – значение молярной массы, найденное в данном опыте; $M_{\text{теор}}$ – значение молярной массы, рассчитанное по атомным массам.

Лабораторная работа № 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ЭКВИВАЛЕНТА МЕТОДОМ ВЫТЭСНЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ КИСЛОТЫ

Прибор, изображенный на рис. 3.2, а, состоит из двух бюреток Б₁ и Б₂, наполовину заполненных водой и соединенных внизу каучуковой трубкой Г. К одной из бюреток подсоединена пробирка П. Перед опытом необходимо испытать герметичность прибора. Для этого, проверив, плотно ли закрыты отверстия О₁ и О₂, поднять бюретку Б₂ на 15–20 см, закрепить ее в этом положении и наблюдать в течение 3–5 мин за уровнем воды в ней. Если он за это время не изменится, это будет означать, что прибор собран правильно и можно приступить к работе.

В пробирку П налить 5–6 мл 10%-ного раствора соляной кислоты. Взяв небольшую полоску папиросной бумаги, завернуть в нее

полученную у лаборанта навеску металла. Смочив водой часть бумажки, приложить ее к внутренней части пробирки. После того, как пробирка будет закрыта пробкой, бумажка с металлом должна быть на 1–3 см ниже пробки и не должна касаться кислоты.

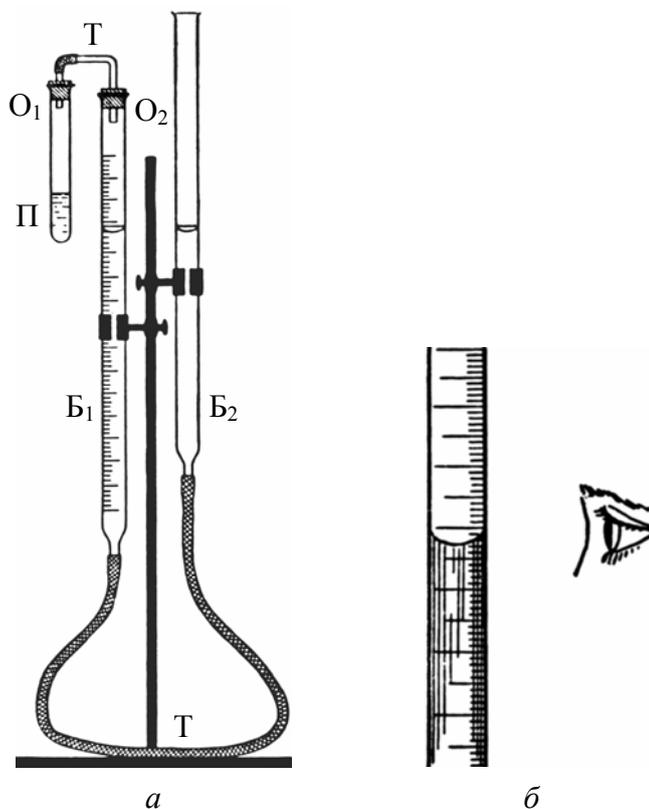


Рис. 3.2. Прибор для определения эквивалента металла

Установить бюретки так, чтобы положение воды в них было точно на одном уровне. Отметить и записать положение мениска, глаз должен находиться на линии, касательной к мениску (рис. 3.2, б).

Наклоняя пробирку П, смочить бумажку с навеской металла и добиться, чтобы его кусочки упали на дно пробирки.

Когда весь металл растворится, дать пробирке остыть (5–8 мин), привести положение воды в бюретках к одному уровню и точно отметить положение мениска (бюретки B_1 и B_2). Разность двух отсчетов до и после реакции металла с кислотой даст объем выделившегося водорода.

Отметить и записать показания термометра и барометра во время опыта.

На основании опытных данных вычислить молярную массу эквивалента металла.

Запись опытных данных

Навеска металла – $m(\text{Me})$.

Объем выделившегося водорода – V .

Температура опыта – T .

Давление – P .

Давление насыщенного водяного пара при температуре опыта – P' .

Молярная масса эквивалента металла – $M(^{1/2}\text{Me})$.

Определить относительную погрешность по формуле, узнав у преподавателя металл, взятый для проведения опыта:

$$L = \pm (\mathcal{E}_{\text{эксп}} - \mathcal{E}_{\text{теор}}) / \mathcal{E}_{\text{теор}}$$

где L – относительная погрешность; $\mathcal{E}_{\text{эксп}}$ – экспериментальное значение молярной массы эквивалента ($M(^{1/2}\text{Me})$); $\mathcal{E}_{\text{теор}}$ – теоретическое значение молярной массы эквивалента ($M(^{1/2}\text{Me})$).

Контрольные задания

1. Что называется атомом, молекулой, относительной атомной массой, относительной молекулярной массой? В каких единицах измеряются относительные атомная и молекулярная массы?

2. Что называется молем?

3. Что тяжелее: молекула кислорода или молекула воды?

4. Какова масса одного атома натрия?

5. Где содержится больше атомов: в металлическом натрии массой 1 г или в металлическом кальции массой 1 г?

6. Что называется молярным объемом газа?

7. Что называется относительной плотностью газа?

8. Сколько молей составляют и сколько молекул содержат (н. у.): а) 28 г молекулярного азота; б) 1 кг карбоната кальция; в) 0,9 дм³ воды?

9. Сколько молей атомов азота содержится в 128 г нитрита аммония?

10. 2 моль вещества обладают массой 34 г. Чему равна относительная молекулярная масса этого вещества?

11. 14 г некоторого газа (н. у.) занимают объем 11,2 л. Определить относительную молекулярную массу этого газа.

12. Сколько молекул углекислого газа содержится в 1 дм³ воздуха, если объемная доля CO₂ составляет 0,03% (н. у.)?

13. Плотность газа по водороду равна 13. Какую массу имеет газ объемом 1 л при 273 К и 101,3 кПа? Какова его плотность по воздуху?

14. Незвестный газ объемом 1 л (н. у.) имеет массу 2,86 г, молекулярный водород объемом 1 л – 0,09 г. Вычислить молярную массу газа, исходя: а) из его плотности относительно водорода; б) из молярного объема.

15. Определить молярную массу газа, если 500 мл его имеют массу 0,98 г при 360 К и 96 кПа.

16. Что называется молярной массой эквивалента? При сгорании металла массой 4,36 г получен оксид массой 4,86 г. Вычислить молярную массу эквивалента металла.

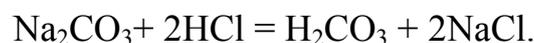
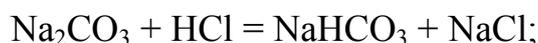
17. Вычислить молярную массу эквивалента металла, если металл массой 1,53 г вытесняет из кислоты водород объемом 1,4 л при 273 К и 101,3 кПа.

18. Вычислить молярную массу эквивалента азота в соединении с кислородом, содержащем 36,85% азота.

19. При восстановлении водородом оксида олова массой 1,168 г получена вода массой 0,279 г. Определить молярную массу эквивалента олова.

20. Найти массу оксида, полученного при окислении металла массой 3 г. Молярная масса эквивалента металла составляет 9 г/моль.

21. Влияет ли на молярную массу эквивалента данного вещества характер его взаимодействия с другими веществами? Вычислить молярную массу эквивалента Na_2CO_3 в реакциях:



22. Определить молярную массу эквивалента ортофосфорной кислоты в реакциях образования NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 и Na_3PO_4 .

23. На нейтрализацию фосфористой кислоты H_3PO_3 массой 1,886 г израсходован гидроксид калия KOH массой 2,576 г. Определить молярную массу эквивалента фосфористой кислоты и ее основность. Исходя из расчета, напишите уравнение реакции.

24. На нейтрализацию кислоты массой 3,375 г необходим гидроксид натрия массой 3 г. Вычислить молярную массу эквивалента кислоты.

25. Из 1,3 г гидроксида некоторого металла можно получить 2,85 г его сульфата. Вычислить молярную массу эквивалента металла.

4. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Неорганические вещества по составу делятся на гомо- и гетеросо-единения. Гомосоединения по свойствам делятся на собственно гомосоединения (озон O_3 , алмаз C и др.) и простые вещества (кислород O_2 , графит C и др.). Гетеросоединения, или сложные вещества, делятся на классы: оксиды, гидроксиды (основания, кислоты), соли (рис. 4.1).



Рис. 4.1. Основные классы неорганических соединений

Для характеристики состояния атома в соединениях используют понятие «степень окисления». *Степень окисления* – это формальный, условный заряд атома в молекуле в предположении, что молекула состоит из ионов. Для определения степени окисления элемента в соединении и составления формулы соединения по известным степеням окисления существуют следующие правила.

1. Степень окисления водорода в соединениях равна обычно +1, за исключением гидридов металлов.

2. Степень окисления кислорода в соединениях, как правило, равна –2, за исключением пероксидов и фторида кислорода.

3. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов элементов в соединении равна нулю, т. е. молекула электронейтральна.

4. Степень окисления атомов в простых веществах равна нулю: Na^0 , Mg^0 , H_2^0 , O_2^0 и т. д.

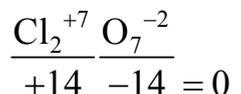
5. Высшая положительная степень окисления элемента соответствует номеру группы, в которой он находится. Например: Na_2^+O , $Mg^{+2}O$, $Al_2^{+3}O_3$ и т. д.

6. Низшая отрицательная степень окисления неметаллов равна номеру группы минус 8. Например: $N^{-3}H_3$, H_2O^{-2} , HCl^- и т. д.

Пример 1. Определить степень окисления хлора в оксиде Cl_2O_7 .

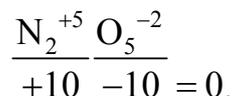
Решение. Степень окисления кислорода –2, следовательно, у семи атомов кислорода суммарная степень окисления –14. Чтобы молекула

оксида оказалась электронейтральной, для двух атомов хлора суммарная степень окисления должна быть +14, отсюда для одного атома хлора степень окисления равна +7. Укажем над атомами в молекуле степени окисления каждого из них, а внизу, соответственно, сумму степеней окисления (с учетом числа атомов):



Пример 2. Составить формулу оксида азота, соответствующую высшей степени окисления азота.

Решение. Высшая степень окисления азота +5, поскольку азот находится в пятой группе элементов. Степень окисления кислорода –2. Запишем символы элементов и укажем над ними соответствующие степени окисления $\text{N}^{+5}\text{O}^{-2}$. Внизу справа от символов элементов поставим цифровые индексы, отвечающие числу атомов, так, чтобы суммарная положительная степень окисления всех атомов азота (в нашем случае $(+5) \cdot 2 = +10$) и суммарная отрицательная степень окисления всех атомов кислорода ($(-2) \cdot 5 = -10$) привели в итоге к образованию электронейтральной молекулы:



Оксиды

Оксиды – бинарные соединения, в состав которых входит кислород в степени окисления –2 и какой-либо элемент с целочисленной положительной степенью окисления.

Например, $\text{Na}_2^{+1}\text{O}^{-2}$, $\text{Fe}^{+2}\text{O}^{-2}$ – оксиды. Соединения $\text{Na}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}$, $\text{Fe}_3^{+8/3}\text{O}_4^{-2}$ – не оксиды, а соли: Na_2O_2 – пероксид натрия, $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ – феррит железа (II).

В зависимости от степени окисления элемента формулы оксидов имеют вид:



где R^+ , R^{+2} , R^{+3} ... – атомы со степенями окисления +1, +2, +3... в соответствии с номером группы.

По химическим свойствам оксиды разделяются на несолеобразующие и солеобразующие (основные, амфотерные, кислотные) (рис. 4.2).

К *несолеобразующим оксидам* (N_2O , NO , CO) относятся оксиды, которые при стандартных условиях не взаимодействуют ни с кислотами, ни со щелочами.

Солеобразующие оксиды могут взаимодействовать с кислотами или основаниями с образованием солей.

Свойства оксидов зависят от характера элементов. *Кислотные оксиды* образуются неметаллами или металлами со степенью окисления выше +4. Металлы со степенью окисления +1 и +2 образуют основные оксиды (исключение – амфотерные оксиды ZnO , SnO , PbO , BiO). Оксиды элементов со степенью окисления +3 и +4 обычно являются *амфотерными*.

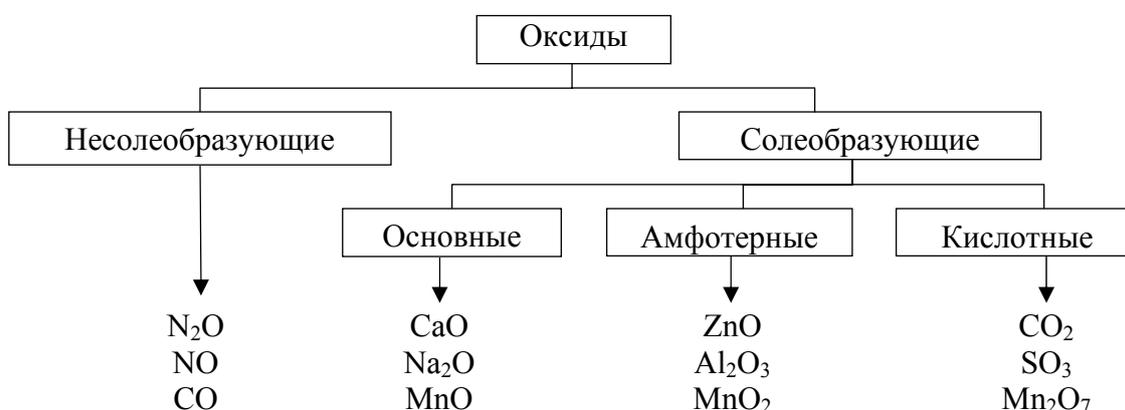


Рис. 4.2. Оксиды

Обычно оксидам дают названия по названию элементов с указанием в скобках римской цифрой степени окисления.

Например, N_2O_5 – оксид азота (V), MnO_2 – оксид марганца (IV).

Если элемент обладает постоянной степенью окисления, то ее можно не указывать, например Na_2O – оксид натрия, CaO – оксид кальция.

Гидроксиды

Гидроксиды – это вещества, в состав которых входит одна или несколько гидроксогрупп OH^- .

Гидроксиды разделяются на основания (растворимые и нерастворимые), амфотерные гидроксиды и гидроксиды с кислотными свойствами (кислородсодержащие кислоты) (рис. 4.3).

Названия оснований и амфотерных гидроксидов образуются с помощью слова «гидроксид», к которому добавляется название элемента в родительном падеже. Если элемент имеет переменную степень окисления, то ее следует указать римскими цифрами в скобках.

Например, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – гидроксид железа (II), NaOH – гидроксид натрия.

Для гидроксидов с кислотными свойствами названия даются по названию элемента при помощи суффиксов -н-, -ов-, -ев-.

Например, HMnO_4 – марганцовая кислота, H_2SO_4 – серная кислота.

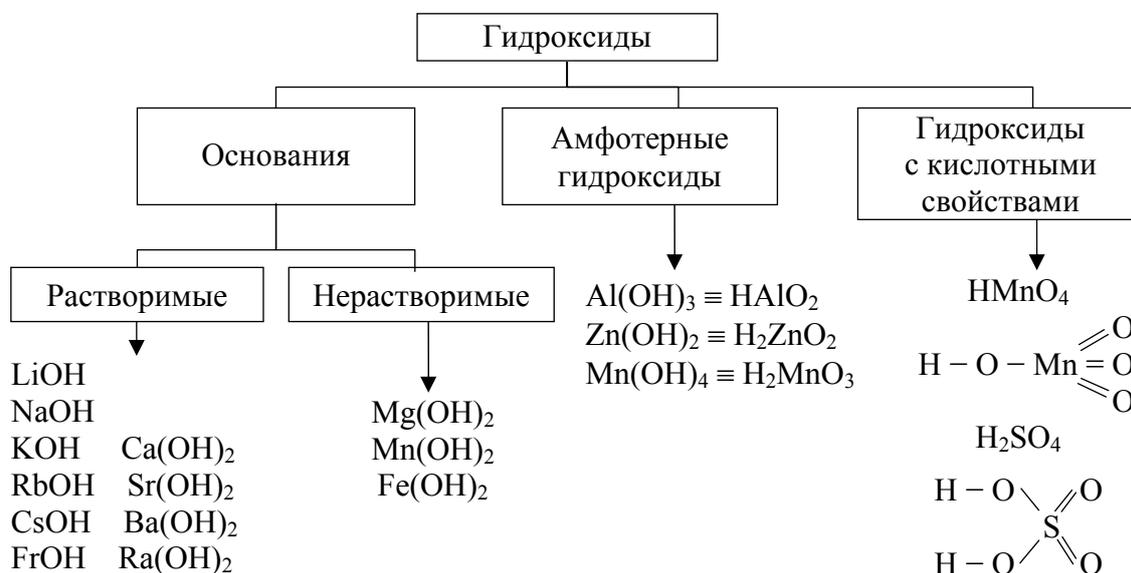


Рис. 4.3. Гидроксиды

По числу гидроксогрупп, способных замещаться на кислотные остатки различают однокислотные основания (NaOH , KOH) и многокислотные основания ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Кислоты

Кислоты – это вещества, содержащие ионы водорода, способные замещаться на ион металла.

Кислоты различаются:

1) по степени диссоциации: сильные – HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 и слабые – H_2CO_3 , HCN , CH_3COOH ;

2) по составу: бескислородные – HCl , H_2S и кислородсодержащие – H_2SO_4 , HNO_2 ;

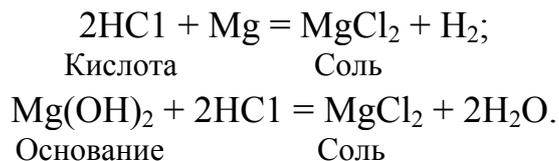
3) по числу ионов водорода, способных замещаться на ион металла: одноосновные – HBr , HNO_3 и многоосновные – H_2SO_4 , H_3PO_4 .

Названия кислотам даются по названию элемента, образующего кислоту. Если элемент имеет переменную степень окисления, то при его высшей степени окисления название кислоты заканчивается на «ная» или «овая». Название кислоты с меньшей степенью окисления элемента

заканчивается на «истая» или «овистая». Например, HN^{+5}O_3 – азотная кислота, HN^{+3}O_2 – азотистая кислота. Для бескислородных кислот к названию элемента добавляют окончание «водородная». Например, H_2S – сероводородная кислота, HCl – хлороводородная кислота.

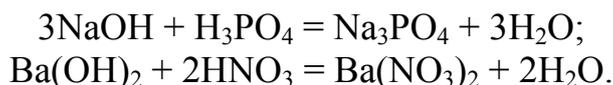
Соли

Соли – это продукты замещения ионов водорода в кислоте на ионы металла или продукты замещения ионов гидроксила в основании на анионы кислотного остатка. Например:

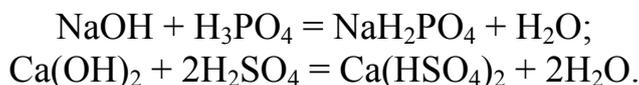


Различают средние, кислые, основные, двойные, смешанные и комплексные соли.

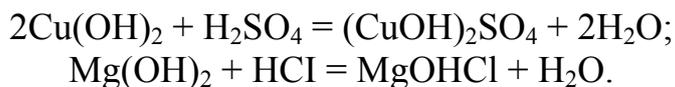
Средняя соль – продукт полного замещения ионов водорода в молекуле кислоты на ионы металла или гидроксогрупп основания на кислотный остаток. Например, Na_3PO_4 , $\text{Ba(NO}_3)_2$:



Кислая соль – продукт неполного замещения ионов водорода многоосновной кислоты на ионы металла. Например, NaH_2PO_4 , $\text{Ca(HSO}_4)_2$:



Основная соль – продукт неполного замещения ионов гидроксида в основании на анионы кислотного остатка. Например, $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, MgOHCl :



Двойные соли – продукт замещения ионов водорода в кислоте ионами различных металлов. Например, $\text{KAl(SO}_4)_2$, $\text{KCr(SO}_4)_2$.

Смешанные соли – соли одного и того же катиона и различных анионов. Например, Ca(OCl)Cl .

Комплексные соли – это соли, в состав которых входят комплексные ионы. Например, $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$, $[\text{Cu(NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Соли каждой кислоты имеют общее название, образованное от латинских названий элементов, входящих в состав кислотных остатков. Так, соли азотной кислоты именуется нитратами, фосфорной –

фосфатами, серной – сульфатами и т. д. Если металл, образующий соль, обладает переменной степенью окисления, то в конце названия в скобках указывается степень окисления металла. Например, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – нитрат бария, Na_3PO_4 – фосфат натрия, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат железа (III), FeSO_4 – сульфат железа (II).

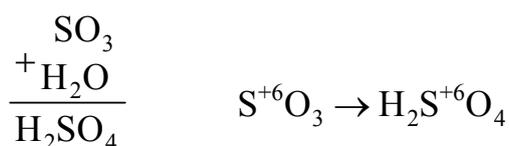
В кислых солях к общему названию добавляется приставка «гидро», если в кислотном остатке один атом водорода, «дигидро», если два атома, и т. д. Например, NaH_2PO_4 – дигидрофосфат натрия, $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ – гидросульфат кальция.

В основных солях к общему названию добавляется приставка «гидроксо», если при ионе металла один ион гидроксила, «дигидроксо», если два иона, и т. д. Например, MgOHCl гидроксохлорид магния, $(\text{CaOH})_2\text{SO}_4$ – гидроксосульфат кальция, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – дигидроксохлорид железа (III).

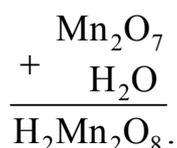
Пример. Напишите формулы гидроксидов, соответствующих оксидам Na_2O , SO_3 , Mn_2O_7 , ZnO .

Na_2^{+1}O – оксид металла со степенью окисления +1, следовательно, это основной оксид и ему соответствует основание Na^{+1}OH , формулу которого получаем присоединением к атому металла одной группы OH^- (количество присоединяемых гидроксильных групп определяется степенью окисления металла).

S^{+6}O_3 – оксид неметалла, т. е. является кислотным оксидом, поэтому ему соответствует гидроксид с кислотными свойствами (кислота) со степенью окисления неметалла такой же, как в оксиде (+6). Чтобы правильно написать формулу кислоты, к оксиду мысленно добавляем H_2O и подсчитываем число атомов каждого элемента.

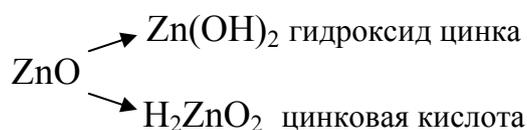


$\text{Mn}_2^{+7}\text{O}_7$ – оксид металла со степенью окисления выше +4, т. е. является кислотным оксидом и ему отвечает гидроксид с кислотными свойствами (кислота). Формулу кислоты образуем так:



После сокращения цифровых индексов при атомах получаем формулу HMnO_4 .

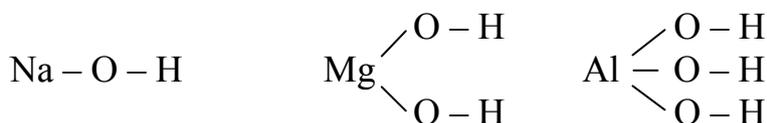
$Zn^{+2}O$ – оксид, который образован металлом с амфотерными свойствами, следовательно, данному оксиду соответствует как основание, так и кислота, формулы которых составляем по вышеописанным закономерностям.



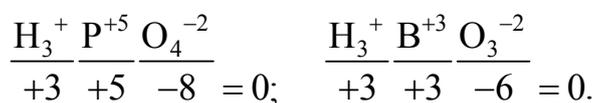
Графическое изображение формул

Графическое изображение формул химических соединений показывает порядок соединения атомов в молекуле согласно их степеням окисления. Эта модель изображения формул соединений, как правило, применяется для гидроксидов, кислот и солей. Каждой степени окисления или единице валентности отвечает черточка.

Элементы соединяются между собой черточками, соответствующими их степеням окисления, причем соединяются только разноименно заряженные элементы (положительные и отрицательные). Например: в гидroxидax ионы OH^- (как одноименно заряженные) не связаны между собой, а соединяются с положительно заряженными атомами элемента. Таким образом, центральный атом элемента соединяется с таким числом гидроксогрупп $(-O-H)^-$, какова степень окисления элемента. Например, $Na^{+1}OH$, $Mg^{+2}(OH)_2$, $Al^{+3}(OH)_3$ имеют следующее графическое изображение формул.

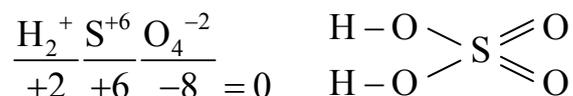


При графическом изображении формул гидроксидов с кислотными свойствами (кислородсодержащих кислот), прежде всего, определяют степень окисления элемента, образующего кислоту. Необходимо помнить, что степень окисления каждого атома кислорода -2 и каждого атома водорода $+1$, а молекула в целом электронейтральна. Например:



Таким образом, в кислотах атомы центрального элемента, как правило, не соединяются с атомами водорода, поскольку они одноименно заряжены. Каждый атом водорода соединяется с атомом неметалла через кислород. Если в молекуле содержится большее число атомов кислорода, то избыточные атомы кислорода соединяются

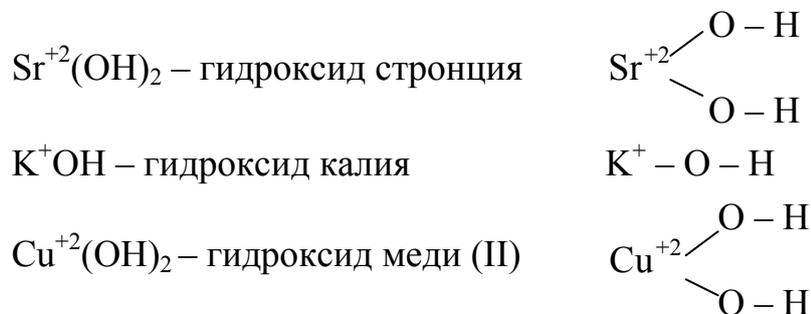
непосредственно с центральным атомом. Например, графическое изображение формулы H_2SO_4 можно представить следующим образом.



В молекулярной формуле H_2SO_4 над элементами указаны степени их окисления, а внизу приведены суммарные степени окисления с учетом числа атомов. Причем степень окисления центрального атома рассчитана по известным степеням окисления водорода (+1) и кислорода (-2), принимая во внимание электронейтральность молекулы.

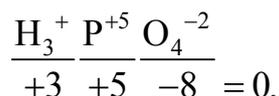
Пример 1. Назвать следующие гидроксиды и дать графическое изображение их формул: $\text{Sr}(\text{OH})_2$, KOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Решение

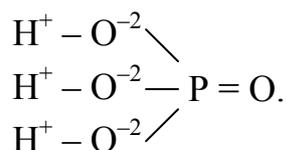


Пример 2. Дать графическое изображение формулы ортофосфорной кислоты.

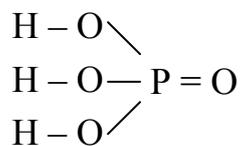
Решение. Определим степени окисления элементов в ортофосфорной кислоте H_3PO_4 :



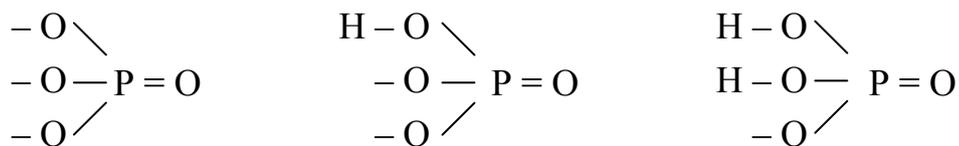
В графическом изображении формулы каждый атом водорода связан с атомом фосфора через кислород. Так как в молекуле фосфорной кислоты число атомов кислорода на один больше, чем атомов водорода, то избыточный атом кислорода соединяется с центральным атомом фосфора. Порядок соединения атомов водорода, фосфора и кислорода в молекуле H_3PO_4 отвечает следующему графическому изображению формулы:



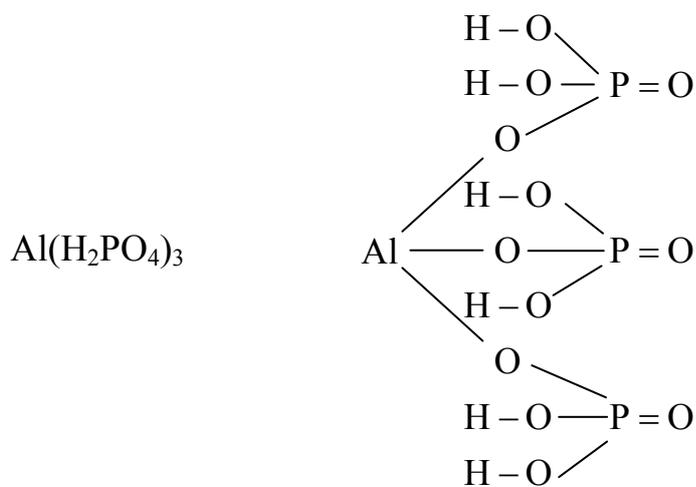
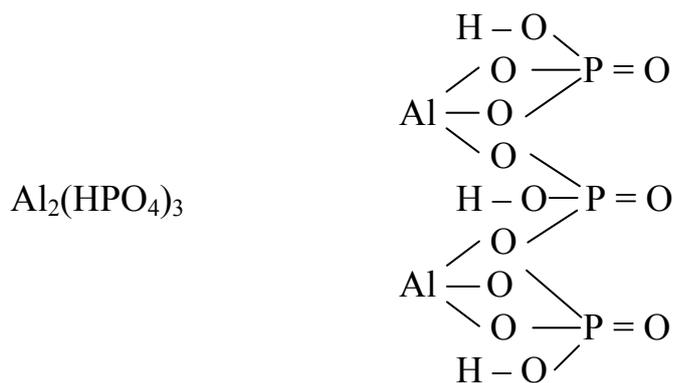
При составлении графических формул солей надо отчетливо представлять себе графические формулы кислотных и основных остатков. Так, ортофосфорная кислота



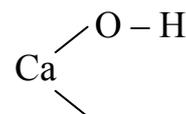
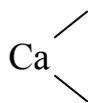
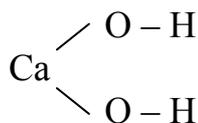
может образовывать три кислотных остатка (как трехосновная кислота).



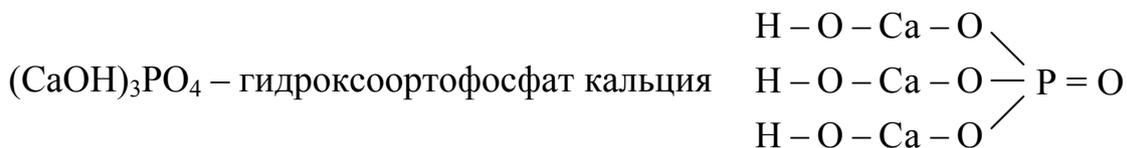
С катионами алюминия ортофосфорная кислота может образовывать следующие соли.



Гидроксид $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образует катион Ca^{+2} и основной катион $(\text{CaOH})^+$.

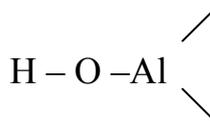
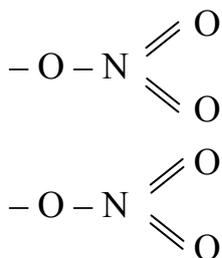


С основным катионом $(\text{CaOH})^+$ ортофосфорная кислота может образовать следующую соль.

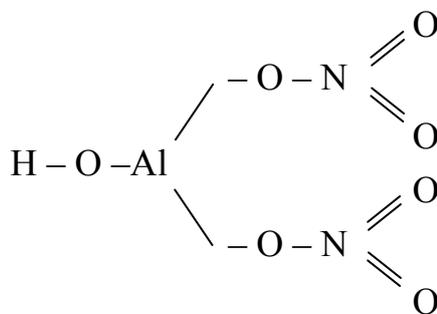


Пример 3. Составить графическую формулу гидроксонитрата алюминия $\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$.

Решение. Изображаем графические формулы двух кислотных остатков NO_3^- и присоединяем к ним основной катион $(\text{AlOH})^{2+}$.



Получаем графическое изображение соли $\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$.



Следует, однако, помнить, что графическое изображение формул позволяет лишь отобразить состав соединений, а в случае кислот, оснований и солей подчеркнуть еще раз их характерные функциональные признаки, например гидроксогруппу – OH.

Графическое изображение формул нельзя отождествлять со структурными формулами, так как первые не отображают строения вещества в соответствии с представлениями о химической связи и строении молекул.

Лабораторная работа № 3 ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Опыт 1. Получение оксидов непосредственным окислением элементов.

В металлическую ложечку поместить небольшой кусочек серы и нагреть в пламени горелки. Ложечку с горячей серой внести в коническую колбу или банку. Когда сера сгорит, ложечку удалить, налить в колбу немного дистиллированной воды и добавить несколько капель лакмоида (лакмуса). Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

Опыт 2. Получение оксидов разложением солей.

В сухую пробирку поместить немного (на кончике шпателя) гидроксокарбоната меди (II) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Пробирку нагреть, держа ее горизонтально (или в слегка наклоненном положении) в пламени горелки. Что выделяется на холодных стенках пробирки? Какой газ образуется? Как изменяется цвет вещества в пробирке? Написать уравнение реакции.

Опыт 3. Отношение оксидов к воде.

а) Поместить в сухую фарфоровую чашку (или пробирку) немного оксида кальция, прибавить несколько капель дистиллированной воды. Что наблюдается? Прилить в чашку 1–2 мл воды, добавить 2–3 капли фенолфталеина. Что происходит? Написать уравнение реакции.

б) Внести в пробирку небольшое количество оксида меди (II), прилить 1–2 мл дистиллированной воды и перемешать, добавить к раствору 2–3 капли фенолфталеина. Что наблюдается? Протекает ли реакция между оксидом меди (II) и водой?

Опыт 4. Установление характера оксидов.

а) В пробирку поместить немного оксида меди (II) (на кончике шпателя), добавить 1–2 мл разбавленной серной кислоты и нагреть. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

б) Повторить опыт, взяв вместо оксида меди (II) оксид цинка. Что происходит? Написать уравнение реакции.

в) В одну пробирку внести немного (на кончике шпателя) оксида меди (II), в другую – оксид цинка. Добавить в каждую пробирку 1–2 мл раствора щелочи и нагреть. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

На основании выполненных опытов 1–4 сделать вывод о характере оксидов меди и цинка.

Опыт 5. Получение растворимых оснований.

а) Взаимодействие металла с водой.

В фарфоровую чашку (или стакан) налить до половины объема дистиллированную воду. Извлечь пинцетом из банки кусочек металлического натрия, очистить его фильтровальной бумагой от керосина и поместить в чашку с водой. Что наблюдается? Добавить в полученный раствор несколько капель фенолфталеина. Как изменится его окраска? Написать уравнение реакции.

б) Взаимодействие оксида металла с водой.

Внести в пробирку немного (на кончике шпателя) оксида бария или оксида кальция, прилить дистиллированную воду, перемешать. К полученному раствору добавить несколько капель раствора фенолфталеина или лакмоида. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

Опыт 6. Получение оснований при взаимодействии соли со щелочью.

В три пробирки налить по 1–2 мл растворов солей: в первую – сульфат железа (III), во вторую – сульфат меди (II), в третью – сульфат магния. Добавить в каждую пробирку 1–2 мл раствора щелочи. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

Опыт 7. Получение кислот взаимодействием оксидов с водой.

а) Взаимодействие ангидрида с водой.

Поместить в сухую фарфоровую чашку небольшое количество фосфорного ангидрида, добавить по каплям воду до полного растворения вещества. Внести в полученный раствор несколько капель раствора лакмоида. Что происходит? Написать уравнение реакции.

б) Взаимодействие оксида углерода (IV) с водой.

В пробирку с водой добавить 2–3 капли лакмоида и пропустить CO_2 из аппарата Киппа. Что происходит? Написать уравнение реакции.

Опыт 8. Свойства амфотерных гидроксидов.

Налить в пробирку 1–2 мл раствора сульфата алюминия и прибавить по каплям раствор щелочи до образования осадка. Разделить полученный осадок на две пробирки и добавить в одну раствор гидроксида натрия, а в другую – раствор соляной кислоты. Что происходит? Написать уравнение реакции получения гидроксида алюминия и уравнения реакций взаимодействия гидроксида алюминия с кислотой и щелочью.

Опыт 9. Взаимодействие соли с кислотой.

В пробирку налить 1–2 мл разбавленной соляной кислоты и добавить немного раствора нитрата серебра. Что происходит? Написать уравнение реакции.

Опыт 10. Взаимодействие растворов солей.

В пробирку налить 1–2 мл раствора хлорида бария и добавить такой же объем раствора сульфата натрия. Повторить опыт, используя растворы нитрата бария и сульфата магния. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

Опыт 11. Взаимодействие соли с основанием.

Налить в пробирку 1–2 мл раствора хлорида железа (III), добавить раствор гидроксида натрия. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

Опыт 12. Взаимодействие соли с металлом.

В пробирку налить 1–2 мл раствора ацетата свинца и поместить кусочек цинка. Повторить опыт, используя сульфат натрия. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

Опыт 13. Получение кислой соли.

В пробирку налить 1–2 мл известковой воды (раствор гидроксида кальция) и пропускать CO_2 из аппарата Киппа до растворения образующегося осадка. Написать уравнения реакций: а) получения осадка; б) растворения осадка при пропускании избытка CO_2 .

Опыт 14. Получение основной соли.

Налить в пробирку 1–2 мл раствора сульфата меди (II) и добавлять по каплям раствор гидроксида натрия до образования осадка. Какой цвет осадка? Нагреть полученный осадок. Что наблюдается? Написать уравнение реакции взаимодействия сульфата меди (II) с недостатком щелочи. Какая соль образуется при этом?

Контрольные задания

1. Написать уравнения реакций соединения с водой следующих оксидов: Na_2O , BaO , N_2O_3 , N_2O_5 . Указать, в каких случаях при этом образуются кислоты и в каких – щелочи.

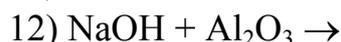
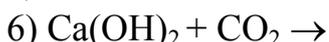
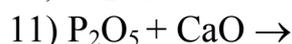
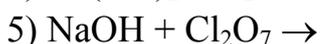
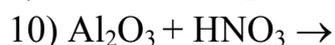
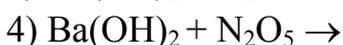
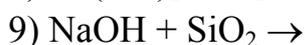
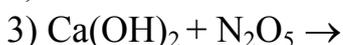
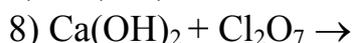
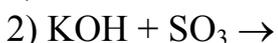
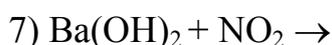
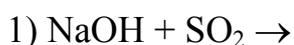
2. Какие оксиды можно получить, разлагая нагреванием следующие соединения: H_2SiO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, H_3PO_4 , H_2WO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$?

3. Какие из оксидов CO , CO_2 , CaO , NO , Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 способны к солеобразованию с кислотами? Написать уравнения их взаимодействия с азотной кислотой.

4. Какие из оксидов NO , N_2O_3 , NO_2 , MgO , SiO_2 , P_2O_5 , CO_2 способны к солеобразованию с основаниями? Написать уравнения их взаимодействия с гидроксидом кальция.

5. Написать уравнения реакций, характеризующих амфотерные свойства SnO , Cr_2O_3 , BeO , ZnO , Al_2O_3 .

6. Написать уравнения реакций взаимодействия следующих веществ и назвать полученные соли.



7. Перечислить способы получения гидроксидов. Привести примеры реакций.

8. Указать важнейшие химические свойства гидроксидов. Привести примеры реакций.

9. Какие вещества называются кислотами? Какие виды кислот известны?

10. Перечислить важнейшие химические свойства кислот. Написать уравнения реакций, характеризующих свойства серной кислоты.

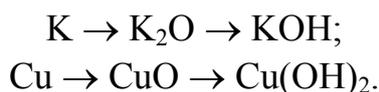
11. Дать графическое изображение формул следующих средних солей: а) сульфата калия K_2SO_4 и карбоната натрия Na_2CO_3 ; б) сульфата кальция CaSO_4 и нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; в) нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и сульфата железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

12. Назвать и дать графическое изображение формул следующих солей: NaHSO_4 , KHCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, NaH_2PO_4 , $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$, $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$.

13. Перечислить способы получения солей и привести примеры соответствующих реакций.

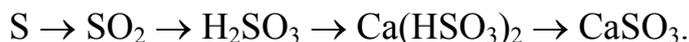
14. Составить уравнения реакций нейтрализации, в результате которых образуются следующие средние соли: NaCl , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, K_2CO_3 , Na_3PO_4 , AlCl_3 .

15. Составить уравнения реакций, приводящих к следующим превращениям:



16. Составить уравнения реакций, характеризующих амфотерность оксида алюминия и гидроксида олова (IV).

17. Привести возможные уравнения реакций для осуществления следующих превращений:



18. Составить уравнение реакции получения сульфата железа (II) из гидросульфата железа (II).

19. Написать молекулярные и графические формулы нитрата бария, гидрокарбоната железа (III), сульфита цезия, гидросульфата цинка, метаалюмината магния.

20. Привести катионы и анионы солей и указать их заряд $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{KH}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $(\text{Al}(\text{OH})_2)_3\text{PO}_4$.

21. Сгруппировать по классам и назвать следующие соединения: CuSO_4 , CaO_2 , HMnO_4 , CaS , NaHSO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, HCN , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

22. Какие простые вещества, образованные химическими элементами Периодической системы Д. И. Менделеева, взаимодействуют с водой при комнатной температуре, разлагая ее при этом? Написать уравнения соответствующих реакций.

23. Написать формулы всех возможных оксидов, образуемых элементами II и III периодов. Назвать их. Указать классы, к которым они относятся.

24. У какого из оксидов сильнее выражены кислотные свойства: 1) MnO_2 или Mn_2O_7 ; 2) Cr_2O_3 или CrO_3 ; 3) FeO или Fe_2O_3 ?

25. Из формул кислот вывести формулы соответствующих им кислотных оксидов: HNO_3 , H_3PO_3 , H_2SeO_3 , HNO_2 , H_3PO_4 , H_2SeO_4 .

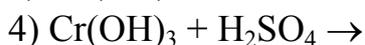
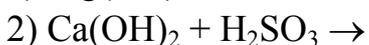
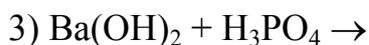
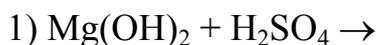
26. Написать уравнения реакций получения всеми возможными способами следующих оснований: LiOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

27. Написать уравнения реакций получения всеми возможными способами следующих кислот: HCl , H_2S , HNO_3 , H_3PO_4 .

28. Привести уравнения реакций получения всеми возможными способами солей: MgCl_2 , CaSO_4 .

29. Составить уравнения реакций получения средних солей из следующих солей: $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, NaH_2PO_4 , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

30. Написать уравнения реакций образования кислых и основных солей при взаимодействии следующих кислот и оснований.

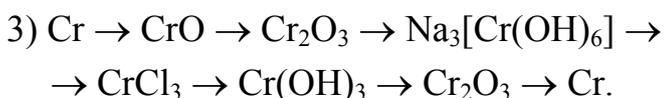
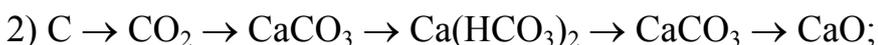
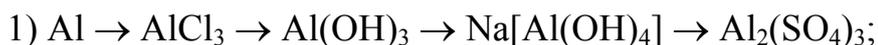


31. Образование каких солей можно предположить при взаимодействии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и H_3PO_4 , взятых в различных молярных соотношениях? Написать формулы этих солей и дайте им название.

32. Составить уравнения химических превращений, протекающих по схемам:



33. Написать уравнения реакций, протекающих по схемам:



34. Привести уравнения реакций, протекающих по схемам:



35. Вода, проходя через известковые породы, становится «жесткой». Чем это обусловлено? Написать уравнение протекающей реакции.

36. В пещерах, куда проникает «жесткая» вода в течение длительного времени, образуются сталактиты и сталагмиты, состоящие из кальцита CaCO_3 . В результате какой реакции это происходит?

37. К каким классам неорганических соединений можно отнести следующие минералы:

SiO_2 – кварц;

$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ – малахит;

CaWO_4 – шеелит;

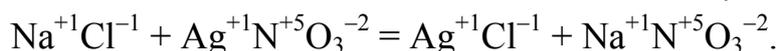
ZrSiO_4 – циркон?

38. Написать молекулярные и графические формулы нитрата бария, гидрокарбоната железа (III), сульфита цезия, гидросульфата цинка, метаалюмината магния.

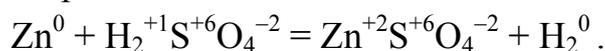
39. Написать молекулярные и графические формулы гидросульфата цинка, дигидроксохлорида хрома (III), ортофосфата магния, хромата бария, гидросульфита кальция.

5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

При рассмотрении таких вопросов как классификация химических соединений, зависимость свойств веществ от их состава и при составлении химических уравнений часто пользуются понятием «степень окисления» и различают два типа химических реакций. Одни протекают без изменения степени окисления элементов, например:



Другие реакции сопровождаются изменением степени окисления элементов, например:



При изучении свойств химических элементов и их соединений часто приходится встречаться с окислительно-восстановительными реакциями.

Окислительно-восстановительными называют *реакции*, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. Под степенью окисления (*w*) понимают условный заряд атома, который вычисляют из предположения, что молекула состоит только из ионов. Иными словами, *степень окисления* – это условный заряд, который приобрел бы атом элемента, если предположить, что он принял или отдал то или иное число электронов.

Изменение степени окисления происходит вследствие перехода электронов от одних атомов или ионов к другим.

Процесс отдачи электронов называется *окислением*. Процесс присоединения электронов называется *восстановлением*.

Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны, называются *окислителями*. Вещества, в состав которых входят атомы или ионы, способные отдавать электроны, называются *восстановителями*.

Окисление приводит к повышению степени окисления восстановителя, а восстановление – к ее понижению у окислителя.

Повышение или понижение степени окисления атомов отражается в электронных уравнениях: окислитель принимает электроны, а восстановитель их отдает. При этом не имеет значения, переходят ли электроны от одного атома к другому полностью и образуются ионные связи или электроны только оттягиваются к более электроотрицательному атому и возникает полярная связь. О способности того или иного вещества проявлять окислительные, восстановительные

или двойственные (как окислительные, так и восстановительные) свойства можно судить по степени окисления атомов окислителя и восстановителя.

Атом того или иного элемента в своей высшей степени окисления не может ее повысить (отдать электроны) и проявляет только окислительные свойства, а в своей низшей степени окисления не может ее понизить (принять электроны) и проявляет только восстановительные свойства.

$N^{+5}(HNO_3)$	$S^{+6}(H_2SO_4)$	проявляют только окислительные свойства	
$N^{+4}(NO_2)$	$S^{+4}(SO_2)$		
$N^{+3}(HNO_2)$	}	проявляют окислительные и восстановительные свойства	
$N^{+2}(NO)$			$S^{+2}(SO)$
$N^{+}(N_2O)$			$S^0(S_2; S_8)$
$N^0(N_2)$			$S^-(H_2S_2)$
$N^-(NH_2OH)$			$S^{-2}(H_2S)$
$N^{-2}(N_2H_4)$		проявляют только восстановительные свойства	
$N^{-3}(NH_3)$			

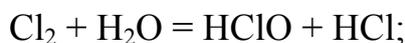
При окислительно-восстановительных реакциях валентность атомов может и не меняться. Например, в окислительно-восстановительной реакции $H_2^0 + Cl_2^0 = 2H^+Cl^-$ валентность атомов водорода и хлора до и после реакции равна единице. Изменилась их степень окисления. Валентность определяет число связей, образованных данным атомом, и поэтому знака заряда не имеет. Степень же окисления имеет знак плюс или минус.

Различают *три типа окислительно-восстановительных реакций*:

1) *межмолекулярного* окисления и восстановления:



2) *диспропорционирования* (самоокисления-самовосстановления):



3) *внутримолекулярного* окисления-восстановления:



Окисление-восстановление – единый взаимосвязанный процесс, поскольку теряемые восстановителем электроны сейчас же присоединяются к окислителю. Поэтому для определения коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях надо установить такое соотношение между числом молекул окислителя и восстановителя, при котором

количество электронов, теряемых восстановителем, равно количеству электронов, принимаемых окислителем. Для установления такого соотношения и составления уравнений окислительно-восстановительных реакций используют метод электронных уравнений и метод ионно-электронных уравнений (ионно-электронных полуреакций).

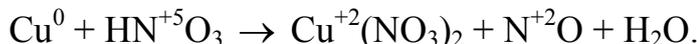
Рассмотрим правила составления уравнений по первому методу.

1. Записываем формулы исходных веществ.

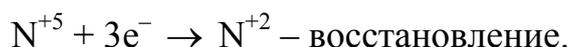


Среди исходных веществ находим окислитель – вещество, способное присоединять электроны, и восстановитель – вещество, способное отдавать электроны. Окислитель образует продукты реакции, содержащие элемент с более низкой степенью окисления, чем в исходном веществе. Восстановитель образует продукты реакции, содержащие элемент с более высокой степенью окисления, чем в исходном веществе. В нашем примере HN^{+5}O_3 – окислитель (так как содержит элемент в высшей степени окисления), превращается в N^{+2}O , т. е. степень окисления азота понижается; Cu^0 – восстановитель (поскольку металлы всегда восстановители), превращается в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, т. е. Cu^0 повышает степень окисления до Cu^{+2} .

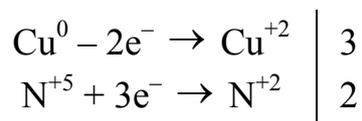
2. Составляем схему реакции и указываем атомы элементов, изменяющие степени окисления:



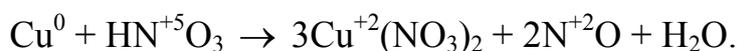
3. Составляем электронные уравнения, указывающие процессы отдачи электронов (в случае повышения степени окисления, например $\text{Cu}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Cu}^{+2}$) и их присоединения (при понижении степени окисления, например $\text{N}^{+5} + 3e^- \rightarrow \text{N}^{+2}$):



4. В электронных уравнениях подбираем дополнительные множители (коэффициенты) так, чтобы число электронов, отдаваемых восстановителем (Cu), равнялось числу электронов, принимаемых окислителем (HNO_3).



5. Переносим дополнительные множители в уравнение реакции в виде коэффициентов перед продуктами окисления и восстановления:

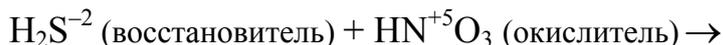


6. Находим остальные коэффициенты методом подбора, подсчитывая число атомов металлов, неметаллов, водорода и кислорода в левой и правой частях уравнения:



Приведем схему мысленных операций логической последовательности написания окислительно-восстановительных реакций методом ионно-электронных полуреакций.

1. Определяем степень окисления каждого элемента в исходных соединениях.



2. Анализируем каждый элемент с точки зрения того, может ли он быть восстановителем.

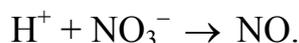
3. Исходя из того, что восстановитель повышает свою степень окисления, устанавливаем, до какой степени он окисляется. Например, $\text{S}^{-2} \rightarrow \text{S}^{+6}$.

4. Определяем, какое устойчивое соединение соответствует найденной степени окисления восстановителя (S^{+6} отвечает H_2SO_4).

5. Аналогичный анализ проводим с окислителем, помня, что он понижает свою степень окисления при восстановлении ($\text{HN}^{+5}\text{O}_3 \rightarrow \text{N}^{+2}\text{O}$).

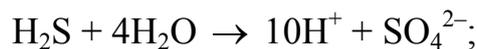
6. Все оставшиеся ионы элементов, которые не вошли в соединения окисленной формы восстановителя и восстановленной формы окислителя, соединяем с ионами противоположного знака, определяющего реакцию среды.

7. Записываем полуреакцию окисления, а затем восстановления. При этом окислитель и восстановитель, а также их окисленную и восстановленную формы записываем в том виде, в котором они существуют в растворе (в виде ионов, если вещество является сильным электролитом, или в виде нейтральных молекул, если оно представляет собой осадок, газ или слабый электролит):

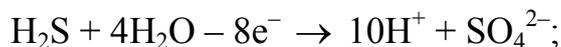


8. Добиваемся материального баланса по каждому элементу.

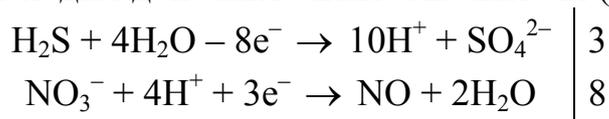
9. Там, где не хватает кислорода, дописываем на каждый недостающий атом в кислой среде одну молекулу воды и с противоположной стороны определенное число ионов водорода, а в щелочной среде на каждый недостающий атом кислорода, как правило, – по две гидроксогруппы и с противоположной стороны – соответствующее число молекул воды:



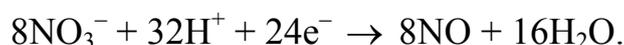
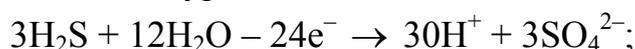
10. Добиваемся баланса зарядов в правой и левой частях уравнений:



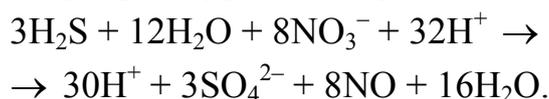
11. Поскольку количество электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно количеству электронов, принимаемых окислителем, находим дополнительные множители (коэффициенты):



12. Умножаем обе полуреакции на эти множители:



13. Суммируем обе полуреакции и найденные коэффициенты ставим в ионно-молекулярное уравнение реакции:

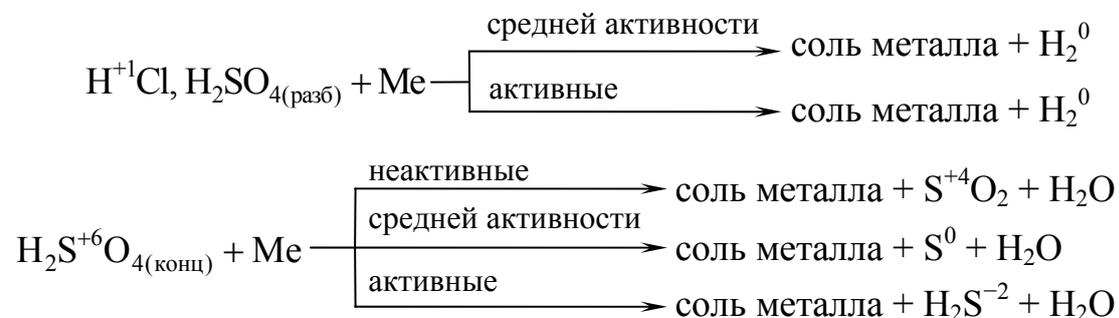


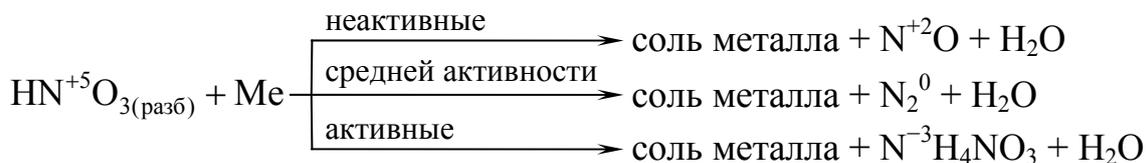
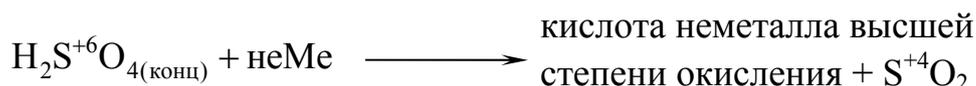
14. Проверяем правильность постановки коэффициентов путем подсчета атомов кислорода в правой и левой частях уравнения. В итоге получаем:



При составлении уравнений реакций с участием водных растворов кислот обычно принято считать неактивными те металлы, которые в ряду напряжений расположены после водорода; активные – металлы от лития до алюминия; металлы средней активности – после алюминия до водорода.

Особенности взаимодействия кислот с металлами и неметаллами могут быть представлены в виде следующих схем.



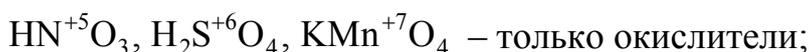


Влияние среды на продукты окислительно-восстановительных реакций:



Пример 1. Исходя из степени окисления (w) азота, серы и марганца в соединениях NH_3 , HNO_2 , HNO_3 , H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 , MnO_2 , KMnO_4 , определите, какие из них могут быть только восстановителями, только окислителями и какие проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

Решение. Степень окисления азота $w(\text{N})$ в указанных соединениях соответственно равна: -3 (низшая), $+3$ (промежуточная), $+5$ (высшая); $w(\text{S})$ соответственно равна: -2 (низшая), $+4$ (промежуточная), $+6$ (высшая); $w(\text{Mn})$ соответственно равна: $+4$ (промежуточная), $+7$ (высшая). Отсюда:



Пример 2. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между следующими веществами: а) H_2S и HI ; б) H_2S и H_2SO_3 ; в) H_2SO_3 и HMnO_4 ?

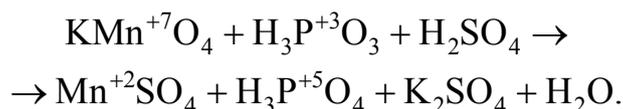
Решение

а) Степень окисления в H_2S $w(\text{S}) = -2$; в HI $w(\text{I}) = -1$. Так как и сера, и йод находятся в своей низшей степени окисления, то оба вещества проявляют только восстановительные свойства и взаимодействовать друг с другом не могут.

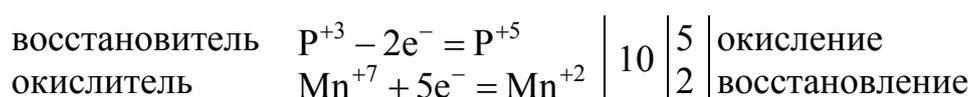
б) В H_2S $w(\text{S}) = -2$ (низшая), в H_2SO_3 $w(\text{S}) = +4$ (промежуточная). Следовательно, взаимодействие этих веществ возможно, причем H_2SO_3 является окислителем.

в) В H_2SO_3 $w(\text{S}) = +4$ (промежуточная), в HMnO_4 $w(\text{Mn}) = +7$ (высшая). Взятые вещества могут взаимодействовать, H_2SO_3 в этом случае будет проявлять восстановительные свойства.

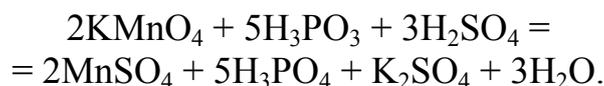
Пример 3. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, идущей по следующей схеме:



Решение. Если в условии задачи даны как исходные вещества, так и продукты их взаимодействия, то написание уравнения реакции сводится, как правило, к нахождению и расстановке коэффициентов. Коэффициенты определяют методом электронного баланса с помощью электронных уравнений. Вычисляем, как изменяют степень окисления восстановитель и окислитель, и отражаем это в электронных уравнениях.

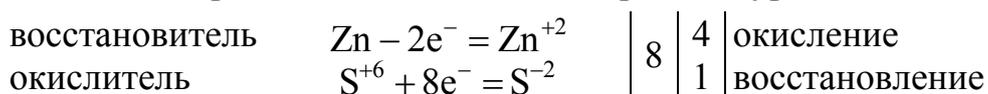


Общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, которые присоединяет окислитель. Общее наименьшее кратное для отданных и принятых электронов десять. Разделив это число на 5, получаем коэффициент 2 для окислителя и продукта его восстановления, а при делении 10 на 2 получаем коэффициент 5 для восстановителя и продукта его окисления. Коэффициенты перед веществами, атомы которых не меняют свою степень окисления, находят подбором. Уравнение реакции будет иметь вид:



Пример 4. Составьте уравнение реакции взаимодействия цинка с концентрированной серной кислотой, учитывая максимальное восстановление последней.

Решение. Цинк, как любой металл, проявляет только восстановительные свойства. В концентрированной серной кислоте окислительная функция принадлежит сере (+6). Максимальное восстановление серы означает, что она приобретает минимальную степень окисления. Минимальная степень окисления серы как *p*-элемента VIA группы равна -2. Цинк как металл IIB группы имеет постоянную степень окисления +2. Отражаем сказанное в электронных уравнениях.



Составляем уравнение реакции.



Перед H_2SO_4 стоит коэффициент 5, а не 1, т. к. четыре молекулы H_2SO_4 идут на связывание четырех ионов Zn^{2+} .

Лабораторная работа № 4 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Опыт 1. Восстановительные свойства металлов.

а) Взаимодействие цинка с ацетатом свинца.

В пробирку положить 1–2 кусочка металлического цинка, прилить 2–3 мл раствора ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$. Что происходит? Написать уравнение реакции.

б) Взаимодействие меди с раствором нитрата ртути.

В 2–3 мл раствора нитрата ртути (II) опустить медную монету. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

в) Взаимодействие металлов с разбавленной кислотой.

В четыре пробирки налить по 2–3 мл 2 н. раствора соляной или серной кислоты и опустить в нее кусочки металлов: магния, цинка, железа, меди. Выделяющийся газ испытать горячей лучиной. Составить уравнения реакций. Написать электронные уравнения и указать окислитель и восстановитель.

Опыт 2. Восстановительные свойства сложных веществ, содержащих атомы с низшей отрицательной степенью окисления.

а) Взаимодействие хлорида железа (III) с йодидом калия.

В пробирку налить 2–3 мл раствора хлорида железа (III) и добавить по несколько капель растворов йодида калия и крахмального клейстера. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

б) Взаимодействие сероводорода с бромной водой.

В пробирку с 2–3 мл сероводородной воды прибавить несколько капель бромной воды. Что наблюдается? Написать уравнение реакции. Составить электронные уравнения, указать окислитель и восстановитель.

Опыт 3. Окислительные свойства неметаллов.

В пробирку налить 2–3 мл раствора йодида калия и по каплям прибавить хлорной воды (т. е. воды, насыщенной хлором). Написать уравнение реакции.

Опыт 4. Окислительные свойства сложных веществ, содержащих атомы с высшей степенью окисления.

а) Действие концентрированной серной кислоты на железо и медь.

В две пробирки налить по 2–3 мл концентрированной серной кислоты. В первую пробирку опустить кусочек железа, во вторую – меди. Убедившись, что на холоду реакция не протекает, нагреть обе пробирки. Какой газ выделяется? Составить уравнения реакций.

б) Действие разбавленной азотной кислоты на медь.

В пробирку поместить кусочек меди, прилить 2–3 мл разбавленной азотной кислоты и нагреть (не сильно!). Какой газ выделяется? Составить уравнение реакции.

в) Действие концентрированной азотной кислоты на медь.

В пробирку поместить кусочек меди и прилить 1–2 мл концентрированной азотной кислоты. Что происходит? Составить уравнение реакции. Написать электронные уравнения, указать окислитель и восстановитель.

Опыт 5. Окислительные свойства перманганата калия в различных средах.

В три пробирки налить по 2–3 мл разбавленного раствора KMnO_4 . В первую пробирку добавить 1–2 мл раствора 1 М серной кислоты, во вторую – 1–2 мл дистиллированной воды, в третью – 1–2 мл разбавленного раствора гидроксида натрия. В каждую пробирку внести несколько кристаллов Na_2SO_3 до изменения цвета раствора. Что произойдет с KMnO_4 в кислой, нейтральной и щелочной средах?

Написать уравнения реакций. Составить электронные уравнения, указать окислитель и восстановитель.

Опыт 6. Окислительно-восстановительная двойственность.

1. Свойства нитрита натрия.

а) К подкисленному серной кислотой раствору KMnO_4 добавить до обесцвечивания раствор NaNO_2 .

Если прибавить NaNO_2 в некотором избытке, то легко обнаружить слабое побурение и выделение диоксида азота.

б) К подкисленному серной кислотой раствору йодида калия добавить несколько капель раствора NaNO_2 . Что наблюдается?

Какова функция NaNO_2 в опытах (а) и (б)?

2. Свойства пероксида водорода.

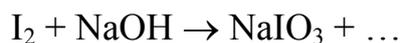
а) К подкисленному серной кислотой раствору KMnO_4 добавить небольшой объем раствора H_2O_2 . Обратит внимание на выделение газа; испытать его предварительно подготовленной тлеющей лучинкой.

б) К подкисленному серной кислотой раствору KI добавить небольшой объем раствора H_2O_2 .

Какова функция H_2O_2 в опытах (а) и (б)?

Опыт 7. Реакции диспропорционирования и контрдиспропорционирования.

Кристаллик йода обработать небольшим объемом раствора NaOH при слабом нагревании. Обратит внимание на переход йода в раствор. Закончить уравнение реакции



Самоокисление-самовосстановление йода идет в щелочной среде. Если теперь полученный раствор подкислить, то реакция пойдет в обратном направлении:



Опыт 8. Реакции внутримолекулярного окисления и восстановления.

а) Свойства дихромата аммония.

Несколько кристаллов бихромата аммония поместить в сухую пробирку и нагреть до начала реакции разложения. Обратит внимание на характер образующихся продуктов реакции и закончить уравнение реакции



б) Свойства перманганата калия.

Осторожно нагреть в сухой пробирке небольшое количество перманганата калия до разложения и закончить уравнение реакции



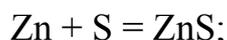
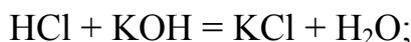
После остывания полученную соль растворить в воде. Обратит внимание на переход зеленой окраски в фиолетово-красную и появление осадка. Закончить уравнение реакции



К каким типам окислительно-восстановительных процессов относятся последние реакции?

Контрольные задания

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
2. В чем заключается сущность окисления и восстановления?
3. Какие вещества называются окислителями и какие восстановителями?
4. Какие из следующих реакций являются окислительно-восстановительными:



5. Как изменяются при движении слева направо окислительные и восстановительные свойства элементов, находящихся в одном и том же малом периоде периодической системы?

6. Сравнить между собой окислительные и восстановительные свойства атомов элементов одной и той же группы.

7. Какую роль в окислительно-восстановительных реакциях играют отрицательные ионы (анионы Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} и др.)?

8. Чем являются в окислительно-восстановительных реакциях $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , H_2SO_4 (дать объяснение с учетом степени окисления хрома, марганца, серы)?

9. Могут ли вещества быть и окислителями, и восстановителями и в каких случаях? Привести примеры.

10. Написать уравнения реакций, составить электронные уравнения, указать окислитель и восстановитель:

- | | |
|---|---|
| 1) $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow$ | 10) $\text{Cu} + \text{HNO}_{3(\text{конц})} \rightarrow$ |
| 2) $\text{P} + \text{O}_2 \rightarrow$ | 11) $\text{Zn} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 3) $\text{SnCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow$ | 12) $\text{NaNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 4) $\text{Zn} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$ | 13) $\text{NaNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow$ |
| 5) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб})} \rightarrow$ | 14) $\text{KMnO}_4 + \text{HCl}_{(\text{конц})} \rightarrow$ |
| 6) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} \rightarrow$ | 15) $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow$ |
| 7) $\text{Mg} + \text{HNO}_{3(\text{разб})} \rightarrow$ | 16) $\text{P} + \text{HNO}_{3(\text{конц})} \rightarrow$ |
| 8) $\text{Cu} + \text{HNO}_{3(\text{разб})} \rightarrow$ | 17) $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$ |
| 9) $\text{Mg} + \text{HNO}_{3(\text{конц})} \rightarrow$ | 18) $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$ |

11. Составить полные уравнения реакций.

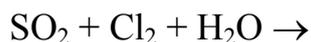


12. Закончить составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.



13. Вычислить молярные массы эквивалентов следующих окислителей: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, переходящего при восстановлении в $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; KClO_3 , переходящего при восстановлении в KCl .

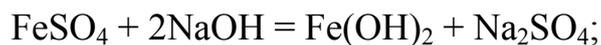
14. Написать полные уравнения реакций.



15. Закончить составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.



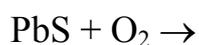
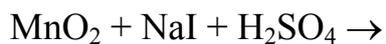
16. Вычислить молярные массы эквивалентов сульфата железа (II) в следующих реакциях:



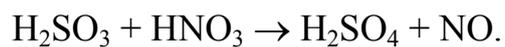
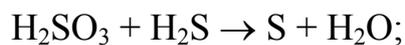
17. Составить полные уравнения реакций.



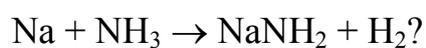
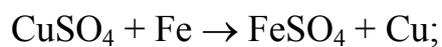
18. Закончить составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.



19. Вычислить молярные массы эквивалентов восстановителей, принимающих участие в следующих процессах:



20. В каком процессе происходит окисление и в каком восстановление соответствующих элементов при получении простых веществ:



6. РАСТВОРЫ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

Раствором называют гомогенную систему переменного состава, состоящую из двух или нескольких компонентов. Один из компонентов раствора – растворитель, остальные – растворенные вещества.

Понятия «растворенное вещество» и «растворитель» носят до некоторой степени условный характер. Так, растворителем принято считать то вещество, которое преобладает в данной системе, а все остальные составные части – растворенными веществами.

В системе вода – спирт обе составные части могут растворяться друг в друге неограниченно. Поэтому в зависимости от того, какая из них находится в большем количестве, а какая в меньшем, различают растворы спирта в воде и воды в спирте. Однако в случае, когда имеется система серная кислота – вода, H_2SO_4 всегда характеризуется как «растворенное вещество», даже если кислота преобладает. Это касается и растворов других электролитов. При растворении в жидкости газообразных или твердых веществ растворителем считается жидкость.

Растворы могут быть в любых агрегатных состояниях: газообразном (смеси газов), жидком и твердом. Так как в химической практике чаще приходится сталкиваться с жидкими системами, то ниже будут рассматриваться растворы газа в жидкости, жидкости в жидкости и твердого вещества в жидкости.

Растворение веществ часто сопровождается выделением или поглощением теплоты, что является следствием химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Этот процесс называется *гидратацией*, если растворитель – вода, или *сольватацией*, если взят неводный растворитель. Тепловой эффект растворения определяется для одного моля растворенного вещества и называется *молярной теплотой растворения*. Растворы бывают насыщенными, ненасыщенными и пересыщенными.

Насыщенный раствор – это раствор, который находится в равновесии с твердой фазой растворенного вещества.

Ненасыщенный раствор – это раствор, концентрация которого меньше концентрации насыщенного раствора.

Пересыщенный раствор – это раствор, в котором растворяемого вещества содержится больше, чем в насыщенном при данной температуре.

В химии термин «концентрация» применяется для двух размерных величин – массовой и молярной концентрации.

Существуют следующие способы выражения концентрации растворов: массовая доля, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента и ряд других.

Массовая доля (ω) показывает отношение массы данного компонента, содержащегося в системе, к общей массе этой системы и выражается в процентах. Например, $\omega = 15\%$, или 15%-ный раствор.

Молярная концентрация (C_M) – это отношение количества вещества (в молях), содержащегося в растворе, к объему раствора. Например, $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,5$ моль/дм³, $C_{\text{NaCl}} = 2$ моль/л. Вместо единиц измерения моль/л или моль/дм³ допускается обозначение «М». Например, 1 М HCl (одномолярный раствор) или 0,4 М KOH (четыредецимолярный раствор KOH).

Молярная концентрация эквивалента (C_N) или сокращенно *N* (нормальность) – это отношение количества вещества эквивалента в растворе к объему этого раствора. Например, $C_{\text{NaOH}} = 0,2$ моль/дм³, $C_{(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)} = 1$ моль/л. Вместо единиц измерения моль/дм³ или моль/л допускается обозначение «н.». Например, 1 н. (нормальный раствор) соответствует $C_{(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)} = 1$ моль/л.

Следует отметить, что растворы, характеризующиеся концентрацией количества вещества 1 моль/л эквивалентов растворенных веществ, могут отличаться по составу от соответствующих молярных растворов этих же веществ, поскольку могут содержать разные виды условных частиц.

Например, 1 М H₂SO₄ отвечает $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1$ моль/л и содержит 98 г/л вещества, 1 н. H₂SO₄ отвечает $C_{(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)} = 1$ моль/л и содержит 49 г/л вещества. Тогда 1 М H₂SO₄ соответствует 2 н. H₂SO₄.

Молярная (моляльная) доля вещества A в растворе (X_A) – отношение количества вещества A в растворе к сумме количеств веществ всех компонентов раствора:

$$x(A) = \frac{n(A)}{n_{\text{р-ра}}},$$

где $n(A)$ – количество вещества A в растворе, моль; $n_{\text{р-ра}}$ – сумма количеств всех компонентов раствора, моль.

Молярная доля также выражается в процентах и долях единицы. Сумма массовых (дольных) долей всех компонентов раствора равна 1.

Молярная концентрация (C_m) *вещества A* (*молярность*) – отношение количества растворенного вещества к массе растворителя

$$C_m(A) = \frac{n(A)}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{m(A)}{M(A) \cdot m_{\text{р-ля}}},$$

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

Моляльность показывает, какое количество вещества растворено в 1 кг растворителя, и измеряется в моль/кг.

Титром раствора называется число граммов растворенного вещества в 1 см³ (мл) раствора. Зная молярную концентрацию эквивалента и молярную массу эквивалента ($M^{1/2}X$) растворенного вещества, титр легко найти по формуле

$$T = C_N M^{1/2}X / 1000.$$

Пример 1. Вычислите: а) массовую долю растворенного вещества (ω , %); б) нормальность (C_N); в) молярную концентрацию (C_M); г) моляльность (C_m); д) титр (T) раствора H_3PO_4 , полученного при растворении 18 г H_3PO_4 в 282 см³ воды, если плотность полученного раствора составляет 1,031 г/мл.

Решение. Концентрацией раствора называется содержание растворенного вещества в определенной массе или в определенном объеме раствора или растворителя.

а) Массовая доля растворенного вещества (ω) показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащееся в 100 г (единиц массы) раствора. Так как массу 282 см³ воды можно принять равной 282 г, то масса полученного раствора $18 + 282 = 300$ г. По формуле

$$\omega = \frac{m_{\text{р.в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} 100\% \text{ находим } \omega = (18 / 300) \cdot 100 = 6 \%$$

б) Молярно-объемная концентрация, или молярная концентрация (C_M), показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора.

Масса 1 л раствора 1031 г. Масса кислоты в 1 л раствора составит:

$$x = 1031 \cdot 18 / 300 = 61,86 \text{ г.}$$

Молярную концентрацию раствора получим делением массы H_3PO_4 в 1 л раствора на молярную массу H_3PO_4 (97,99 г/моль):

$$C_M = 61,86 / 97,99 = 0,63 \text{ моль/л.}$$

в) Нормальная концентрация, или нормальность (н.), показывает число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора. Так как

$$M^{1/2} H_3PO_4 = M / 3 = 97,99 / 3 = 32,66 \text{ г/моль,}$$

то

$$C_N = \text{н.} = 61,86 / 32,66 = 1,89 \text{ моль/л.}$$

г) Моляльность (C_m) показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г (1 кг) растворителя:

$$C_m = \frac{m_{\text{р.в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{р.в-ва}} m_{\text{р-ля}}}$$

Следовательно

$$C_m = \frac{18 \cdot 1000}{98 \cdot 282} = 0,65 \text{ моль/1 кг воды.}$$

д) Титром раствора (T) называется число граммов растворенного вещества, содержащихся в 1 мл (см^3) раствора. Так как в 1 л раствора содержится 61,86 г кислоты, то $T = 61,86 / 1000 = 0,06186$ г/мл.

Пример 2. На нейтрализацию 50 см^3 раствора кислоты израсходовано 25 см^3 0,5 н. раствора щелочи. Чему равна молярная концентрация эквивалента кислоты?

Решение. Так как вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных соотношениях, то растворы равной молярной концентрации эквивалентов реагируют в равных объемах. При разных молярных концентрациях эквивалентов объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальностям, т. е.

$$V_1 : V_2 = C_{N(1)} : C_{N(2)} \text{ или } V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2;$$

$$50 \cdot N_1 = 25 \cdot 0,5, \text{ откуда } N_1 = C_{N(1)} = 25 \cdot 0,5 / 50 = 0,25 \text{ моль/л.}$$

Пример 3. К 1 л 10%-ного раствора КОН ($\rho = 1,092 \text{ г/см}^3$) прибавили 0,5 л 5%-ного раствора КОН ($\rho = 1,045 \text{ г/см}^3$). Объем смеси довели до 2 л. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

Решение. Масса одного литра 10%-ного раствора КОН равна 1092 г. В этом растворе содержится $1092 \cdot 10 / 100 = 109,2$ г КОН. Масса 0,5 л 5%-ного раствора $1045 \cdot 0,5 = 522,5$ г. В этом растворе содержится $522,5 \cdot 5 / 100 = 26,125$ г КОН.

В общем объеме полученного раствора (2 л) содержание КОН составляет $109,2 + 26,125 = 135,325$ г. Отсюда молярная концентрация раствора $C_M = 135,325 / (2 \cdot 56,1) = 1,2 \text{ М}$, где 56,1 г/моль – молярная масса КОН.

Пример 4. Какой объем 96%-ной кислоты плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ потребуется для приготовления 3 л 0,4 н. раствора?

Решение. Эквивалентная масса $\text{H}_2\text{SO}_4 = M / 2 = 98,08 / 2 = 49,04 \text{ г/моль}$. Для приготовления 3 л 0,4 н. раствора требуется

$48,04 \cdot 0,4 \cdot 3 = 58,848$ г H_2SO_4 . Масса 1 см^3 96%-ной кислоты 1,84 г. В этом растворе содержится $1,84 \cdot 96 / 100 = 1,766$ г H_2SO_4 .

Следовательно, для приготовления 3 л 0,4 н. раствора надо взять $58,848 / 1,766 = 33,32 \text{ см}^3$ этой кислоты.

Пример 5. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ надо растворить в 800 г воды, чтобы получить 10%-ный (по массе) раствор Na_2SO_4 ?

Решение. Обозначим массу кристаллогидрата за x :

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = x.$$

Запишем уравнение для ω :

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) + m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{x + 800} = 0,1.$$

Выразим массу безводного Na_2SO_4 в x г кристаллогидрата:

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 142 + 180 = 322 \text{ г/моль}.$$

Подставим $m(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ в выражение для ω и найдем x :

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{142 \cdot x}{322(x + 800)} = 0,1;$$

$$142 \cdot x = 0,1 \cdot 322 \cdot (800 + x) = 25760 + 32,2x;$$

$$109,8x = 25760;$$

$$x = 234,6;$$

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 234,6 \text{ г}.$$

Пример 6. Из раствора сахара с массовой долей 15% выпарили воду массой 60 г, в результате образовался раствор сахара с массовой долей 18%. Определите массу исходного раствора сахара.

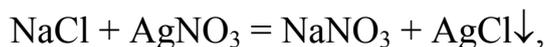
Решение. Пусть масса исходного раствора – x г, тогда из условия задачи следует, что масса сахара в исходном растворе составит $0,15x$ г. После выпаривания масса раствора составит $(x - 60)$ г, а масса сахара в этом растворе – $0,18(x - 60)$ г. Отсюда: $0,15x = 0,18(x - 60)$; $x = 360$ г.

Пример 7. Смешали растворы хлорида натрия ($\omega = 10\%$, $\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$) и нитрата серебра ($\omega = 5\%$, $\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$) объемами 1 дм^3 и 2 дм^3 соответственно. Вычислите массовую долю каждого из растворенных веществ в окончательном растворе.

Решение. Определим число молей NaCl и AgNO₃:

$$\begin{aligned}n(\text{NaCl}) &= m(\text{NaCl}) / M(\text{NaCl}) = \\ &= 1000 \cdot 1,07 \cdot 0,1 / 58,5 = 1,83 \text{ моль}; \\ n(\text{AgNO}_3) &= m(\text{AgNO}_3) / M(\text{AgNO}_3) = \\ &= 2000 \cdot 1,05 \cdot 0,1 / 170 = 0,62 \text{ моль}.\end{aligned}$$

Поскольку NaCl и AgNO₃ реагируют в эквивалентных количествах:



из соотношения числа молей NaCl и AgNO₃ делаем вывод, что в недостатке нитрат серебра. По нему и ведется дальнейший расчет: 0,62 моль AgNO₃ реагирует с 0,62 моль NaCl, в результате реакции выпадает осадок 0,62 моль AgCl и в растворе появляется 0,62 моль NaNO₃. Кроме того, в растворе остается 1,83 – 0,62 = 1,21 моль непрореагировавшего NaCl.

Масса окончательного раствора складывается из масс двух растворов за вычетом массы выпавшего AgCl:

$$\begin{aligned}m_{(\text{конц. р-ра})} &= m_{(1\text{-го р-ра})} + m_{(2\text{-го р-ра})} - m(\text{AgCl}) = \\ &= 1000 \cdot 1,07 + 2000 \cdot 1,05 - 0,62 \cdot M(\text{AgCl}) = 1000 \cdot 1,07 + \\ &+ 2000 \cdot 1,05 - 0,62 \cdot 143,5 = 1070 + 2100 - 89 = 3081 \text{ (г)}.\end{aligned}$$

Находим массовые доли солей в окончательном растворе:

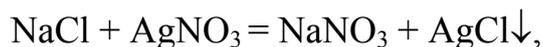
$$\begin{aligned}\omega(\text{NaNO}_3) &= (0,62 \cdot M(\text{NaNO}_3) / 3081) \cdot 100 = 1,71\%; \\ \omega(\text{NaCl}) &= (1,21 \cdot M(\text{NaCl}) / 3081) \cdot 100 = 2,30\%.\end{aligned}$$

Пример 8. Смешали растворы хлорида натрия ($\omega = 13\%$) и нитрата серебра ($\omega = 13\%$) массами 100 г. Вычислите массовую долю каждого из растворенных веществ в окончательном растворе.

Решение. Определяем число молей NaCl и AgNO₃:

$$\begin{aligned}n(\text{NaCl}) &= 100 \cdot 0,13 / 58,5 = 0,222 \text{ моль}; \\ n(\text{AgNO}_3) &= 100 \cdot 0,13 / 170 = 0,0765 \text{ моль}.\end{aligned}$$

NaCl и AgNO₃ взаимодействуют в эквивалентных количествах:



из чего следует, что в недостатке нитрат серебра, и он расходуется полностью. По нему и ведется дальнейший расчет: 0,0765 моль AgNO₃ реагирует с 0,0765 моль NaCl, в результате реакции выпадает осадок 0,0765 моль AgCl и в растворе появляется 0,0765 моль NaNO₃. Кроме

того, в растворе остается $0,222 - 0,0765 = 0,146$ моль непрореагировавшего NaCl.

После смешивания двух растворов масса окончательного раствора складывается из масс растворов за вычетом массы выпавшего AgCl:

$$\begin{aligned} m_{(\text{конц. р-ра})} &= m_{(1\text{-го р-ра})} + m_{(2\text{-го р-ра})} - m(\text{AgCl}) = \\ &= 100 + 100 - 0,0765 \cdot M(\text{AgCl}) = \\ &= 100 + 100 - 0,0765 \cdot 143,5 = 189 \text{ (г)}. \end{aligned}$$

Находим массовые доли солей в окончательном растворе:

$$\omega(\text{NaNO}_3) = (0,0765 \cdot M(\text{NaNO}_3) / 189) \cdot 100 = 3,44\%;$$

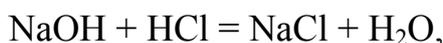
$$\omega(\text{NaCl}) = (0,146 \cdot M(\text{NaCl}) / 189) \cdot 100 = 4,52\%.$$

Пример 9. Смешали растворы едкого натра ($\omega = 4\%$, $\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$) и соляной кислоты ($\omega = 5\%$, $\rho = 1,02 \text{ г/см}^3$) объемами 500 см^3 и 400 см^3 соответственно. Кислую или щелочную реакцию имеет полученный раствор?

Решение. Определяем число молей NaOH и HCl:

$$\begin{aligned} n(\text{NaOH}) &= m(\text{NaOH}) / M(\text{NaOH}) = \\ &= 500 \cdot 1,04 \cdot 0,04 / 40 = 0,52 \text{ моль}; \\ n(\text{HCl}) &= m(\text{HCl}) / M(\text{HCl}) = \\ &= 400 \cdot 1,02 \cdot 0,05 / 36,5 = 0,56 \text{ моль}. \end{aligned}$$

Поскольку NaOH и HCl реагируют (реакция нейтрализации) в эквивалентных количествах:



из соотношения числа молей NaOH и HCl делаем вывод, что в избытке HCl, который и обусловит кислую реакцию полученного раствора.

Пример 10. К раствору серной кислоты ($\omega = 10\%$, $\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$) объемом 300 см^3 прилили воду объемом 100 см^3 . Вычислите массовую долю кислоты и объем полученного раствора, если его плотность равна $1,05 \text{ г/см}^3$. Укажите сколько молей составляют 100 см^3 воды?

Решение. Находим массы исходного раствора, серной кислоты в нем, массу и объем полученного раствора (m_1 и V):

$$\begin{aligned} m_{(\text{исх. р-ра})} &= 300 \cdot 1,07 = 321 \text{ г}; \\ m_{(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ в исх. р-ре})} &= 321 \cdot 10 / 100 = 32,13 \text{ г}; \\ m_1 &= m_{(\text{исх. р-ра})} + 100 = 321 + 100 = 421 \text{ г}; \\ V &= m_1 / \rho_1 = 421 / 1,05 = 401 \text{ см}^3. \end{aligned}$$

В полученном растворе массой 421 г содержится H_2SO_4 массой 32,1 г, отсюда находим массовую долю полученного раствора серной кислоты:

$$\omega_1 = 32,1 \cdot 100 / 421 = 7,62\%.$$

Вода объемом 100 см^3 имеет массу 100 г, что составляет

$$n(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{H}_2\text{O}) = 100 / 18 = 5,56 \text{ моль}.$$

Пример 11. Какие объемы растворов едкого натра с массовыми долями 10% и 22% нужно взять для приготовления раствора объемом $1,5 \text{ дм}^3$ с массовой долей 14% NaOH . Плотности растворов равны соответственно $1,11 \text{ г/см}^3$; $1,24 \text{ г/см}^3$; $1,15 \text{ г/см}^3$.

Решение. Обозначим объем раствора с массовой долей 10% V_1 , а объем раствора с массовой долей 22% V_2 . Поскольку при приготовлении раствора соблюдается закон сохранения массы, можно составить два уравнения материального баланса:

– по всем компонентам раствора (растворитель и растворенное вещество):

$$V_1 \cdot 1,11 + V_2 \cdot 1,24 = 1500 \cdot 1,15;$$

– по растворенному веществу (NaOH):

$$V_1 \cdot 1,11 \cdot 10 / 100 + V_2 \cdot 1,24 \cdot 22 / 100 = 1500 \cdot 1,15 \cdot 14 / 100.$$

Решая систему уравнений с двумя неизвестными, находим:

$$V_1 = 1036 \text{ дм}^3 \text{ и } V_2 = 464 \text{ дм}^3.$$

Пример 12. Колба заполнена сухим хлороводородом (н. у.). Затем колбу заполнили водой, в которой полностью растворился хлороводород. Определите массовую долю (ω , %) хлороводорода в растворе.

Решение. Обозначим объем колбы через V . Тогда количество вещества (HCl) равно: $n(\text{HCl}) = V / 22,4$ моль, а масса $m(\text{HCl}) = 36,5V / 22,4 = 1,63V$ г.

После заполнения колбы водой масса раствора (с учетом того, что плотность воды 1 г/см^3 или 1000 г/дм^3) стала равна:

$$m = 1000V + 36,5V / 22,4 = 1001,6V \text{ г}.$$

Определим массовую долю хлороводорода:

$$\omega = 1,63V \cdot 100 / 1001,6V = 0,163\%.$$

Пример 13. Сколько граммов нитрата серебра выпадает в осадок из 10 г раствора, насыщенного при $80 \text{ }^\circ\text{C}$, при охлаждении его до $20 \text{ }^\circ\text{C}$? Растворимость нитрата серебра составляет 635 г при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ и 228 г при $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Решение. Найдем состав исходного раствора. Массовая доля вещества в насыщенном растворе (ω) связана с растворимостью (s) соотношением: $\omega = s / (s + 100)$.

При 80 °С $\omega(\text{AgNO}_3) = 635 / 735 = 0,864$.

$$m(\text{AgNO}_3) = \omega(\text{AgNO}_3) \cdot m = 0,864 \cdot 10 = 8,64 \text{ (г)}.$$

Пусть при охлаждении выпало x г AgNO_3 . Тогда масса конечного раствора равна $(10 - x)$, а массовая доля соли в охлажденном растворе равна:

$$\omega(\text{AgNO}_3) = (8,64 - x) / (10 - x) = 228 / 328,$$

откуда $x = 5,54$ г.

Пример 14. Какое количество бария нужно взять, чтобы при взаимодействии с 1 л воды образовался 2%-ный раствор гидроксида бария?

Решение. Барий растворяется в воде, при этом происходит реакция:



По уравнению реакции, если в нее вступило x моль Ba , то образовалось по x моль $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ($M = 171$ г/моль) и H_2 . Масса гидроксида бария в растворе составляет $171x$, а масса раствора равна

$$m = 1000 + m(\text{Ba}) - m(\text{H}_2) = 1000 + 137x - 2x = 1000 + 135x.$$

Массовая доля гидроксида бария равна

$$\omega(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 171x / (1000 + 135x) = 0,02,$$

откуда $x = 0,119$ моль.

Формулы перехода от одних выражений концентраций растворов к другим

Использование представленных ниже формул значительно облегчает математические расчеты при переходе от одних видов концентраций к другим. В табл. 6.1 приняты следующие обозначения и сокращения:

M_A – молярная масса растворяемого вещества;

M_B – молярная масса растворителя;

$f_{\text{эkv}}$ – фактор эквивалентности растворяемого вещества;

ρ – плотность раствора (г/мл);

X_A – молярная (мольная) доля – отношение числа моль растворяемого вещества (n_A) к общему числу моль растворяемого вещества (n_A) и растворителя (n_B);

ω , % – массовая доля, процентная концентрация;

C_M – молярная концентрация;

C_N – молярная концентрация эквивалента, нормальность (количество вещества эквивалента в 1 л раствора);

C_m – молярная концентрация;

T – титр раствора.

Таблица 6.1

Формулы перехода от одних выражений концентраций растворов к другим

Концентрация (данная)	Способ выражения состава раствора (определяемая концентрация)	
$\omega, \%$ (г/100 г р-ра)	$C_M =$	$\frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M_A}$
	$C_N =$	$\frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M_A \cdot f_{\text{экв}}}$
	$C_m =$	$\frac{\omega \cdot 1000}{M_A(100 - \omega)}$
	$X_A =$	$\frac{\omega \cdot M_B}{\omega \cdot M_B + (100 - \omega)M_A}$
	$T =$	$\frac{\omega \cdot \rho}{100}$
C_M (моль/л р-ра)	$\omega, \% =$	$\frac{C_M \cdot M_A}{10 \cdot \rho}$
	$C_N =$	$\frac{C_M}{f_{\text{экв}}}$
	$C_m =$	$\frac{C_M \cdot 1000}{1000 \cdot \rho - C_M \cdot M_A}$
	$X_A =$	$\frac{C_M \cdot M_B}{1000 \cdot \rho - C_M(M_B - M_A)}$
	$T =$	$\frac{C_M \cdot M_A}{1000}$
C_N (экв/л р-ра)	$\omega, \% =$	$\frac{C_N \cdot M_A \cdot f_{\text{экв}}}{10 \cdot \rho}$
	$C_M =$	$C_N \cdot f_{\text{экв}}$
	$C_m =$	$\frac{C_N \cdot f_{\text{экв}} \cdot 1000}{1000 \cdot \rho - C_N \cdot M_A \cdot f_{\text{экв}}}$
	$X_A =$	$\frac{C_N \cdot f_{\text{экв}} \cdot M_B}{C_N \cdot f_{\text{экв}}(M_B - M_A) + 1000 \cdot \rho}$

Концентрация (данная)	Способ выражения состава раствора (определяемая концентрация)	
C_N (экв/л р-ра)	$T =$	$\frac{C_N \cdot M_A \cdot f_{\text{экв}}}{1000}$
C_m (моль/кг р-ля)	$\omega, \% =$	$\frac{C_m \cdot M_A \cdot 100}{1000 + C_m \cdot M_A}$
	$C_M =$	$\frac{C_m \cdot 1000 \cdot \rho}{1000 + C_m \cdot M_A}$
	$C_N =$	$\frac{C_m \cdot 1000 \cdot \rho}{f_{\text{экв}} (1000 + C_m \cdot M_A)}$
	$X_A =$	$\frac{C_m \cdot M_B}{1000 + C_m \cdot M_B}$
	$T =$	$\frac{C_m \cdot M_A \cdot \rho}{1000 + C_m \cdot M_A}$
$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$	$\omega, \% =$	$\frac{X_A \cdot M_A \cdot 100}{X_A \cdot M_A + (1 - X_A) \cdot M_B}$
	$C_M =$	$\frac{X_A \cdot 1000 \cdot \rho}{X_A \cdot M_A + (1 - X_A) \cdot M_B}$
	$C_N =$	$\frac{X_A \cdot 1000 \cdot \rho}{[X_A \cdot M_A + (1 - X_A) \cdot M_B] f_{\text{экв}}}$
	$C_m =$	$\frac{X_A \cdot 1000}{(1 - X_A) \cdot M_B}$
	$T =$	$\frac{X_A \cdot M_A \cdot \rho}{X_A \cdot M_A + (1 - X_A) \cdot M_B}$
T (г/мл р-ра)	$\omega, \% =$	$\frac{T \cdot 100}{\rho}$
	$C_M =$	$\frac{T \cdot 1000}{M_A}$
	$C_N =$	$\frac{T \cdot 1000}{M_A \cdot f_{\text{экв}}}$
	$C_m =$	$\frac{T \cdot 1000}{M_A (\rho - T)}$
	$X_A =$	$\frac{T \cdot M_B}{T(M_B - M_A) + \rho \cdot M_A}$

Приготовление раствора заданной процентной концентрации

Представленный ниже материал существенно облегчает расчеты при приготовлении растворов с заданной процентной концентрацией (с заданной массовой долей растворенного вещества ω , %). Поэтому предложенные математические приемы могут быть рекомендованы для практического использования.

1. Растворение вещества в растворителе

Используемая формула:

$$x = A \cdot a / 100; \quad b = a - x,$$

где x – масса растворяемого вещества, необходимая для приготовления требуемого количества (a) раствора с заданной процентной концентрацией (A); b – масса растворителя.

2. Растворение кристаллогидрата в растворителе

При растворении кристаллогидрата в воде необходимо учитывать разбавление раствора за счет кристаллизационной воды.

Используемая формула:

$$x = A_{\text{б.в.}} \cdot z / [1 - A_{\text{б.в.}} \cdot (z - 1) / 100],$$

где x – масса кристаллогидрата, которую надо растворить в 100 г воды, чтобы приготовить раствор с заданной концентрацией; $z = M_1 / M$ (M_1 и M – молекулярные массы кристаллогидрата и безводного вещества); $A_{\text{б.в.}}$ – требуемая концентрация безводного вещества в (г) на 100 г воды.

3. Приготовление раствора с требуемой концентрацией по правилу смешивания («правило креста»)

Требуемую концентрацию записывают в форме «креста», а концентрации исходных растворов – у концов обеих линий слева (большая – вверху, меньшая – внизу). Затем из записанных чисел вычитают величину, стоящую в центре, и разности между ними записывают на тех же линиях (справа). Полученные числа (справа вверху и внизу) указывают, сколько массовых частей каждого раствора следует взять, чтобы получить раствор требуемой концентрации.

4. Разбавление раствора до требуемой концентрации прибавлением растворителя

Поступают так же, как и в предыдущем случае, но вместо меньшей концентрации внизу ставят «0».

Пример 1. Приготовить 40 г 10%-ного раствора вещества.
 $a = 40$ г; $A = 10\%$; $b = 40 - 4 = 36$ (г), так как $x = 10 \cdot 40 / 100 = 4$ (г).
 Таким образом, для приготовления раствора необходимо в 36 г растворителя растворить 4 г вещества.

Пример 2. Приготовить 40%-ный раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

$$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = M(\text{CuSO}_4) + 5M(\text{H}_2\text{O})$$

$$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 159,6 + 90 = 249,6$$

$$z = 249,6 / 159,6 = 1,56$$

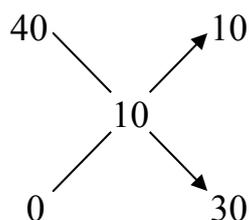
40%-ный раствор CuSO_4 содержит 66,67 г CuSO_4 на 100 г воды.

$$x = \frac{66,67 \cdot 1,56}{1 - 66,67(1,56 - 1) / 100} = \frac{104}{1 - 37,3 / 100} = \frac{104}{0,627} = 165,8$$

Следовательно, для приготовления раствора необходимо растворить 165,8 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 100 г воды.

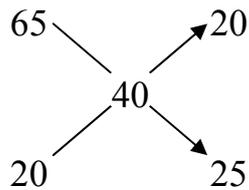
Пример 3. Определить массу раствора NaOH с массовой долей 40%, которую необходимо добавить к воде массой 600 г для получения раствора NaOH с массовой долей 10%.

Применяем правило «креста». Массовые доли (%) растворенных веществ в исходных растворах помещают друг под другом в углах квадрата с левой стороны. Массовая доля растворенного вещества в заданном растворе помещается в центре квадрата, а разности между ней и массовыми долями в исходных растворах – на концах диагоналей по правым углам квадрата.



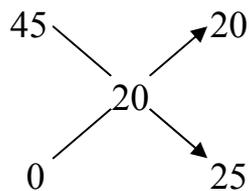
Таким образом, на 10 массовых единиц раствора NaOH ($\omega = 40\%$) надо взять 30 массовых частей воды, т. е. смешать их в массовом соотношении 1 : 3 или на 600 г воды следует взять 200 г раствора NaOH или $0,1 = 0,4x / (x + 600)$. Отсюда $x = 200$ г.

Пример 4. Приготовить 40%-ный раствор из 65%-ного и 20%-ного растворов.



Таким образом, для приготовления 40%-ного раствора необходимо взять 20 массовых частей 65%-ного раствора и 25 массовых частей 20%-ного раствора.

Пример 5. Приготовить 20%-ный раствор из 45%-ного раствора.



Таким образом, для приготовления 20%-ного раствора необходимо взять 20 массовых частей 45%-ного раствора и 25 массовых частей растворителя (воды).

Для приготовления растворов различной процентной концентрации можно воспользоваться табл. 6.2 (A – заданная концентрация вещества в растворе, мас. %; B – число граммов вещества, которое необходимо растворить в 100 г растворителя).

Таблица 6.2

Количество растворителя, необходимое для приготовления раствора требуемой концентрации (мас. %)

A	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	$B \rightarrow 0,00$	1,01	2,04	3,09	4,17	5,26	6,43	7,53	8,70	9,89
10	11,11	12,36	13,63	14,94	16,23	17,65	19,05	20,48	21,95	23,46
20	25,00	26,58	28,21	29,87	31,58	33,33	35,14	36,99	38,89	40,84
30	42,85	44,94	47,05	49,25	51,32	53,85	56,25	58,74	61,29	63,94
40	66,67	69,49	72,41	75,44	78,57	81,81	85,19	88,67	92,30	96,07
50	100,00	104,08	108,33	112,77	117,39	122,22	127,27	132,56	138,10	143,90
60	150,00	156,41	163,16	170,27	177,78	185,41	194,12	203,03	212,50	222,50
70	233,33	244,83	257,14	270,37	284,62	300,00	316,67	334,78	354,55	376,19
80	400,00	426,32	455,56	488,24	525,00	566,67	614,29	669,23	733,33	809,09
90	900	1011	1150	1329	1566	1900	2400	3234	4900	9900

A	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	B → 0,00	0,1001	0,2004	0,3009	0,4016	0,5026	0,604	0,705	0,8065	0,908
1	1,010	1,112	1,251	1,317	1,420	1,523	1,626	1,730	1,833	1,937
2	2,041	2,145	2,250	2,354	2,459	2,564	2,669	2,775	2,881	2,987
3	3,097	3,200	3,305	3,413	3,520	3,712	3,735	3,842	3,950	4,050
4	4,167	4,276	4,384	4,494	4,608	4,712	4,823	4,932	5,042	5,156
5	5,264	5,374	5,485	5,598	5,709	5,822	5,932	6,046	6,156	6,270
6	6,428	6,495	6,610	6,724	6,838	6,952	7,071	7,181	7,296	7,411
7	7,527	7,644	7,759	7,882	7,991	8,110	8,221	8,343	8,461	8,576
8	8,696	8,815	8,933	9,051	9,171	9,290	9,410	9,528	9,649	9,770
9	9,890	10,01	10,13	10,23	10,38	10,50	10,62	10,74	10,88	10,98

Лабораторная работа № 5 ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

1. Определение концентрации исходного раствора кислоты

Чтобы установить концентрацию исходного раствора кислоты, необходимо определить плотность этого раствора ареометром (рис. 6.1).

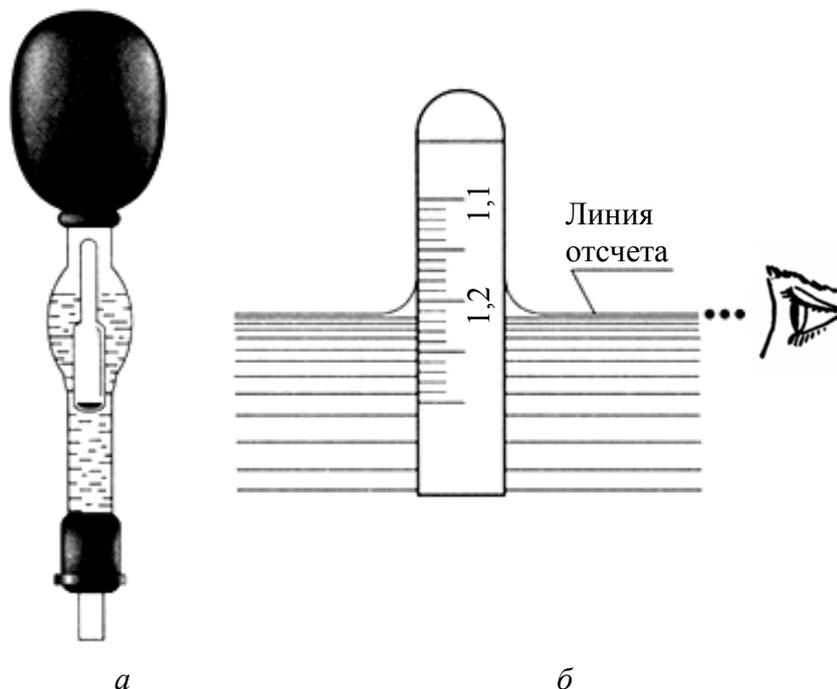


Рис. 6.1. Определение плотности раствора ареометром:
а – общий вид; б – взятие отсчета

Ареометр представляет собой стеклянный поплавок с шариком, заполненным дробью. В верхней части ареометра имеется шкала с делениями, соответствующая различным значениям плотности. Деление шкалы ареометра, до которого поплавок погрузился в раствор, показывает плотность раствора (отсчет производят по нижнему краю мениска).

Для определения плотности раствора в мерный цилиндр с кислотой нужно опустить ареометр так, чтобы он, не касаясь дна и стенок цилиндра, свободно плавал в растворе. Отметить по шкале ареометра его показания. Приподняв ареометр на 1–2 см, вновь опустить его в раствор и еще раз произвести отсчет.

Для ряда веществ, например, для кислот, щелочей, солей, есть специальные таблицы, с помощью которых можно по плотности определить процентную концентрацию раствора. Если в таблице плотностей нет величины, точно отвечающей отсчету по шкале ареометра, то процентную концентрацию находят интерполяцией (определение промежуточной величины по двум ближайшим табличным значениям). Так, например, плотность раствора соляной кислоты по ареометру равна 1,173. В таблице приведены данные только для растворов с плотностями 1,159 и 1,179, которым соответствуют концентрации 32 и 36%. В узком интервале зависимость плотности от концентрации можно считать линейной и процентную концентрацию определить следующим образом:

а) найти разность величин плотностей и концентраций по табличным данным:

$$\begin{array}{l} 1,179 - 36\% \\ \underline{1,159 - 32\%} \\ 0,020 - 4\% \end{array} ;$$

б) найти разность между плотностью, определенной ареометром, и меньшей табличной величиной: $1,173 - 1,159 = 0,014$. Составить пропорцию:

$$\begin{array}{l} 0,020 - 4\%; \\ 0,014 - x\%; \\ x = \frac{4 \cdot 0,014}{0,020} = 2,8\%; \end{array}$$

в) прибавить найденное число к меньшей величине концентрации, взятой из таблицы: $32 + 2,8 = 34,8\%$. Полученное значение отвечает процентной концентрации исходного раствора соляной кислоты с плотностью 1,173.

2. Приготовление из исходного раствора кислоты раствора заданной концентрации

Установив плотность и процентное содержание исходного раствора кислоты, получить у преподавателя конкретное задание (объем раствора и его концентрацию).

Рассчитать объем исходной кислоты, необходимой для приготовления определенного объема ее раствора (концентрацию указывает преподаватель). Мерную колбу заполнить наполовину дистиллированной водой. Отмерить цилиндром рассчитанный объем исходной кислоты, вылить в мерную колбу, затем прилить воду до метки и перемешать.

3. Определение концентрации приготовленного раствора

Для проверки точности концентрации приготовленного раствора и правильности выполнения расчетов необходимо выполнить следующее:

а) приготовленный раствор вылить в цилиндр и определить его плотность ареометром. Пользуясь табличными данными (см. справочную литературу), найти процентное содержание кислоты, соответствующее измеренной плотности раствора;

б) на основании полученных данных рассчитать нормальность приготовленного раствора и сравнить ее с указанной преподавателем;

в) рассчитать абсолютную и относительную ошибки приготовления раствора кислоты заданной концентрации.

Контрольные задания

1. Вычислить молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента 30%-ного раствора хлорида кальция, плотность которого $1,178 \text{ г/см}^3$.

2. Чему равна молярная концентрация эквивалента 30%-ного раствора NaOH, плотность которого $1,328 \text{ г/см}^3$? К 1 л этого раствора прибавили 5 л воды. Вычислить процентную концентрацию полученного раствора.

3. К 3 л 10%-ного раствора HNO_3 , плотность которого $1,054 \text{ г/см}^3$, прибавили 5 л 2%-ного раствора той же кислоты ($\rho = 1,009 \text{ г/см}^3$). Вычислить процентную и молярную концентрации полученного раствора, если считать, что его объем равен 8 л.

4. Вычислить молярную концентрацию эквивалента и молярную концентрацию 20,8%-ного раствора HNO_3 , плотность которого $1,12 \text{ г/см}^3$. Сколько граммов кислоты содержится в 4 л этого раствора?

5. Найти молярную, молярную концентрацию эквивалента и молярную концентрацию 16%-ного раствора хлорида алюминия, плотность которого $1,149 \text{ г/см}^3$.

6. Сколько и какого вещества останется в избытке, если к 75 см^3 0,3 н. раствора H_2SO_4 прибавить 125 см^3 0,2 н. раствора KOH ?

7. Для осаждения в виде AgCl всего серебра, содержащегося в 100 см^3 раствора AgNO_3 , потребовалось 50 см^3 0,2 н. раствора HCl . Чему равна молярная концентрация эквивалента раствора AgNO_3 ? Сколько граммов AgCl выпало в осадок?

8. Какой объем 20%-ного раствора HCl ($\rho = 1,100 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 1 л 10%-ного раствора ($\rho = 1,050 \text{ г/см}^3$)?

9. Смешали 10 см^3 10%-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,056 \text{ г/см}^3$) и 100 см^3 30%-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,184 \text{ г/см}^3$). Вычислить процентную концентрацию полученного раствора.

10. Какой объем 50%-ного раствора KOH ($\rho = 1,538 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 3 л 6%-ного раствора ($\rho = 1,048 \text{ г/см}^3$)?

11. Какой объем 10%-ного раствора карбоната натрия Na_2CO_3 ($\rho = 1,105 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 5 л 2%-ного раствора ($\rho = 1,02 \text{ г/см}^3$)?

12. На нейтрализацию 31 см^3 0,16 н. раствора щелочи требуется 217 см^3 раствора H_2SO_4 . Чему равны нормальность и титр раствора H_2SO_4 ?

13. Какой объем 0,4 н. раствора щелочи необходим для нейтрализации 30 мл раствора, содержащего 0,2942 г H_2SO_4 ? Чему равна молярная концентрация раствора серной кислоты?

14. Сколько воды следует прибавить к одному литру 20%-ного раствора K_2CO_3 ($\rho = 1,189 \text{ г/см}^3$) для приготовления 1 н. раствора?

15. Какой объем CO_2 , измеренный при нормальных условиях, выделится при действии 250 мл 4 н. раствора HCl на избыток CaCO_3 ?

16. Вычислить молярную концентрацию 10%-ного раствора HCl ($\rho = 1,048 \text{ г/см}^3$).

17. На нейтрализацию раствора, содержащего 0,5 г едкого натра, потребовалось 25 мл раствора кислоты. Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора кислоты.

18. Какое вещество и в каком количестве взято в избытке, если к 100 мл 4%-ного раствора HCl ($\rho = 1,018 \text{ г/см}^3$) прибавили 50 мл 1 н. раствора едкого натра?

19. К одному литру 6%-ного раствора H_3PO_4 ($\rho = 1,031 \text{ г/см}^3$) прилили один литр воды. Вычислить молярную концентрацию полученного раствора.

20. Сколько миллилитров 5%-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1,032 \text{ г/см}^3$) пойдет на приготовление 2 л 0,5 н. раствора H_2SO_4 ?

21. Сколько миллилитров 10%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$) потребуется для нейтрализации раствора, содержащего 16 г NaOH ?
22. Какой объем 0,2 н. раствора NaOH потребуется для осаждения в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ всего железа, содержащегося в 10 мл 0,5 н. раствора FeCl_3 ?
23. Определить массу CaCO_3 , которая выпадет в осадок, если к 400 мл 0,5 н. раствора CaCl_2 прибавить избыток раствора соды.
24. Имеется 2 М раствор Na_2CO_3 . Как приготовить из него 1 л 0,25 н. раствора?
25. В одном литре раствора содержится 10,6 г карбоната натрия Na_2CO_3 . Рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора и титр.
26. Для приготовления раствора взяли 5,6 г гидроксида калия KOH и 500 г воды. Вычислить молярность приготовленного раствора и молярную долю растворенного вещества.
27. Сколько граммов гидроксида натрия нужно взять, чтобы приготовить 5 л 0,1 М раствора NaOH ?
28. Сколько граммов тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ необходимо для приготовления 300 г раствора, в котором массовая доля тиосульфата натрия равна 5%?
29. Сколько граммов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и воды потребуется для приготовления 200 мл раствора сульфата меди, в котором массовая доля CuSO_4 составляет 5%? Плотность раствора $1,022 \text{ г/см}^3$.
30. Сколько миллилитров 2 М раствора NaCl необходимо для приготовления 500 мл раствора с плотностью $1,02 \text{ г/см}^3$, в котором массовая доля NaCl равна 2%? Вычислить массовую концентрацию приготовленного раствора.
31. Сколько граммов кристаллогидрата $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ необходимо растворить в растворе массой 1000 г с массовой долей 2%, чтобы получить раствор с массовой долей 3%.
32. Какой объем (н. у.) NH_3 необходимо растворить в воде массой 700 г, чтобы получить раствор аммиака с массовой долей 15%?
33. Найти молярную концентрацию 30%-ной серной кислоты (плотность раствора $1,22 \text{ г/мл}$).
34. Массовая доля сульфата калия в насыщенном при 10°C водном растворе равна 8,44%. Вычислить массу сульфата калия, которая растворится в 100 г воды при этой же температуре.
35. В 100 мл воды растворили 20 г пентагидрата сульфата меди (II). Рассчитать массовую долю соли в полученном растворе.
36. Гексагидрат сульфата цинка и моногидрат сульфата цинка смешали в соотношении 1 : 3 по массе. Какую массу такой смеси нужно растворить в 5 моль воды для получения 15%-ного раствора сульфата цинка?

37. Рассчитать массовые доли веществ в растворе, образовавшемся при действии 25 мл 20%-ной соляной кислоты (плотность 1,1 г/мл) на 4,0 г сульфида железа (II).

38. Какие объемы 40%-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,25 г/мл) и 10%-ного раствора этой же кислоты (плотность 1,06 г/мл) необходимо взять для приготовления 2 л 15%-ного раствора (плотность 1,08 г/мл)?

39. Какова молярная концентрация эквивалента 30%-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1,22$ г/мл, $f_{\text{экв}} = 1/2$)?

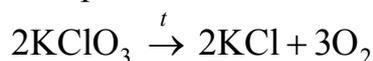
40. Сколько миллилитров 24%-ного раствора аммиака ($f_{\text{экв}} = 1$) потребуется для приготовления 2 л 0,5 н. раствора?

41. Рассчитать титр 12%-ного раствора соляной кислоты с плотностью 1,06 г/мл.

42. Рассчитать молярную концентрацию 2 М раствора серной кислоты, плотность которого 1,06 г/мл.

7. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

В зависимости от природы реагирующих веществ и условий протекания химического процесса различают *обратимые* и *необратимые реакции*. Так, разложение бертоловой соли по схеме



является реакцией необратимой, поскольку хлорид калия не способен взаимодействовать с кислородом. Напротив, разложение хлорида аммония при нагревании:



представляет обратимую реакцию, она не доходит до конца, так как аммиак и хлороводород в свою очередь взаимодействуют, образуя при этих условиях хлорид аммония. Сначала разложение хлорида аммония идет со сравнительно большой скоростью. Однако по мере накопления NH_3 и HCl скорость реакции между ними возрастает, а скорость прямой реакции – разложение NH_4Cl – уменьшается. Через определенное время скорость прямой реакции становится равна скорости обратной реакции, т. е.

$$k_1 C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = k_2 C_{\text{NH}_3} C_{\text{HCl}}.$$

Состояние системы, при котором скорость образования новых продуктов равна скорости превращения их в исходные продукты, называется химическим равновесием.

При химическом равновесии прямая и обратная реакции не прекращаются, но число молекул NH_4Cl , разлагающихся в единицу времени, равно числу молекул NH_4Cl , вновь образующихся в результате взаимодействия NH_3 с HCl . Поэтому такое равновесие называют *подвижным* или *динамическим*, а установившиеся концентрации реагирующих веществ – *равновесными*. Из приведенного уравнения следует, что

$$k_1 / k_2 = C_{\text{NH}_3} C_{\text{HCl}} / C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = K_c,$$

где K_c – константа химического равновесия.

Таким образом, *такое состояние системы, при котором концентрации реагирующих веществ при заданных температуре и давлении не зависят от времени, носит название химического равновесия, а концентрации (или парциальные давления), отвечающие этому состоянию, называются равновесными.*

Количественно химическое равновесие характеризуется константой равновесия, обозначаемой символом K и представляющей собой математическое выражение закона действующих масс.

Константа равновесия равна отношению произведения равновесных концентраций (или парциальных давлений) продуктов реакции в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, к произведению равновесных концентраций (или парциальных давлений) исходных веществ в степенях, соответствующих коэффициентам в уравнении реакции.

Константа химического равновесия зависит от температуры и природы реагирующих веществ и не зависит от концентрации (или давления) реагирующих веществ. Константу равновесия, выраженную через молярные концентрации реагирующих веществ, обозначают K_c , а через парциальные давления реагирующих газообразных веществ – K_p .

В случае гетерогенных реакций в выражение константы равновесия не входят равновесные концентрации (парциальные давления) веществ, находящихся в фазах постоянного состава.

Например, твердое агрегатное состояние образует самостоятельную фазу постоянного состава и не включается в выражение константы равновесия.

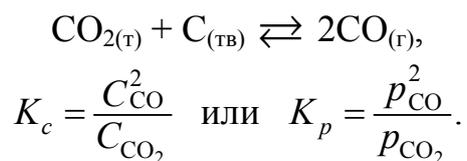
Для гомогенной реакции общего вида



константа равновесия записывается:

$$K_c = \frac{C_C^p \cdot C_D^q}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad \text{или} \quad K_p = \frac{p_C^p \cdot p_D^q}{p_A^a \cdot p_B^b}.$$

Для гетерогенного процесса

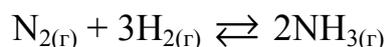


Связь между константами K_p и K_c передается соотношением

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta\nu},$$

где $R = 0,082$ л · атм/град · моль; $\Delta\nu$ – разность между числом газообразных молей продуктов реакции и исходных веществ.

Так, для равновесия



разность $\Delta\nu = 2 - (1 + 3) = -2$.

Очевидно, что чем больше величина константы равновесия, тем больше степень превращения исходных веществ в конечные и, следовательно, тем глубже протекает процесс слева направо. Значит, константа равновесия характеризует глубину протекания процесса.

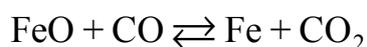
Зная равновесные концентрации, можно вычислить исходные концентрации, а также константу химического равновесия, и наоборот – зная исходные концентрации и константу равновесия, можно определить равновесные концентрации.

Пример 1. Равновесие реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ установилось при следующих концентрациях: $C_{\text{H}_2} = 0,5$ моль/л; $C_{\text{I}_2} = 0,1$ моль/л; $C_{\text{HI}} = 1,8$ моль/л. Определите исходные концентраций йода и водорода и константу химического равновесия.

Решение. Из уравнения реакции следует, что к моменту равновесия израсходовано 0,9 моль/л водорода и столько же йода. Следовательно, исходная концентрация водорода составляла $0,5 + 0,9 = 1,4$ моль/л, а исходная концентрация йода: $0,1 + 0,9 = 1$ моль/л.

$$K_p = C_{\text{HI}}^2 / C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2} = 1,8^2 / (0,5 \cdot 0,1) = 64,8.$$

Пример 2. При 1000 °С константа равновесия реакции



равна 0,5. Каковы равновесные концентрации CO и CO₂, если начальные концентрации этих веществ составляли: $C_{\text{CO}} = 0,05$ моль/л; $C_{\text{CO}_2} = 0,01$ моль.

Решение. Пусть к моменту равновесия в реакцию вступило X моль CO. Тогда, согласно уравнению реакции, образовалось X моль CO₂. Следовательно, к моменту равновесия: $C_{\text{CO}} = (0,05 - X)$ моль/л; $C_{\text{CO}_2} = (0,01 + X)$ моль/л. Отсюда $K_p = (0,01 + X) / (0,05 - X)$. Подставив в это выражение $K_p = 0,5$, получим $X = 0,01$. Таким образом, $C_{\text{CO}} = 0,05 - 0,01 = 0,04$ моль/л, а $C_{\text{CO}_2} = 0,01 + 0,01 = 0,02$ моль/л.

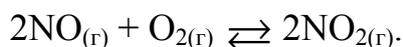
После наступления химического равновесия возникает необходимость (в целях более полного превращения исходных продуктов в конечные) нарушить равенство скоростей прямой и обратной реакций, т. е. сместить равновесие в сторону прямой реакции. Это достигается путем изменения условий процесса (температуры, концентрации реагирующих веществ, а для газообразных веществ также и давления). При этом концентрации всех реагирующих веществ будут

изменяться до тех пор, пока не установится новое равновесие, но уже при иных значениях равновесных концентраций.

Переход реакционной системы от одного состояния равновесия к другому называют смещением химического равновесия.

При изменении условий проведения реакции смещение химического равновесия в сторону прямой или обратной реакции происходит в соответствии с принципом Ле Шателье: *если в равновесной смеси изменить концентрацию одного из реагирующих веществ, температуру или давление, то равновесие смещается в направлении той реакции (прямой или обратной), которая ослабляет воздействие на равновесную систему.*

Пример 3. Обратимая реакция протекает по уравнению



В сторону какой реакции (прямой или обратной) сместится химическое равновесие, если давление увеличить в 2 раза?

Решение. Пусть равновесные концентрации до увеличения давления составляли: $C_{\text{NO}} = a$ моль/л, $C_{\text{O}_2} = b$ моль/л, $C_{\text{NO}_2} = c$ моль/л. Скорость прямой реакции – v_1 , скорость обратной реакции – v_2 . Тогда $v_1 = k_1 a^2 b$; $v_2 = k_2 c^2$.

При увеличении давления в 2 раза $C_{\text{NO}} = 2a$ моль/л, $C_{\text{O}_2} = 2b$ моль/л, $C_{\text{NO}_2} = 2c$ моль/л; скорости прямой и обратной реакций при новых условиях: $v_1' = k_1 (2a)^2 2b = k_1 8a^2 b$; $v_2' = k_2 (2c)^2 = k_2 4c^2$. Отсюда:

$$v_1' / v_1 = k_1 8a^2 b / (k_1 a^2 b) = 8; \quad v_2' / v_2 = 4k_2 c^2 / (k_2 c^2) = 4.$$

Следовательно, при увеличении давления в равновесной системе в 2 раза скорость прямой реакции возрастает в 8 раз, а скорость обратной реакции – в 4 раза, т. е. равновесие сместится вправо, в сторону образования NO_2 .

Опираясь на принцип Ле Шателье, можно прийти к тому же выводу. Как видно из уравнения реакции, прямая реакция ведет к понижению давления – из трех молекул образуются лишь две. Следовательно, при увеличении давления равновесной системы в 2 раза ускорится реакция, ослабляющая внешнее воздействие, т. е. понижающая давление. Таким образом, возрастет скорость прямой реакции – равновесие сместится вправо.

Пример 4. В сторону какой реакции (прямой или обратной) сместится химическое равновесие обратимой реакции $\text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(г)}$, если повысить температуру равновесной системы? Прямая реакция – экзотермическая.

Решение. В соответствии с принципом Ле Шателье при повышении температуры ускорится реакция, ослабляющая внешнее воздействие, т. е. обратная реакция, протекающая с поглощением теплоты.

Лабораторная работа № 6 **ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ И ЕГО СМЕЩЕНИЕ**

Опыт 1. Влияние изменения концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие.

Реакция между хлоридом железа (III) и роданидом аммония может быть выражена уравнением



Написать уравнение для константы равновесия данной системы.

В стаканчике смешать приблизительно по 10 мл разбавленных растворов хлорида железа (III) и роданида аммония.

Красная окраска полученного раствора обусловлена содержанием в нем роданида железа $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. По изменению интенсивности этой окраски можно судить о направлении смещения равновесия при изменении концентрации какого-либо из реагирующих веществ.

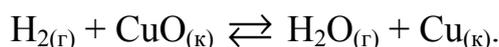
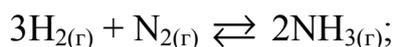
Полученный окрашенный раствор разлить поровну в четыре пробирки. В первую пробирку добавить 2–3 капли насыщенного раствора хлорида железа (III). Во вторую пробирку добавить 2–3 капли насыщенного раствора роданида аммония. В третью всыпать немного твердого хлорида аммония и сильно встряхнуть. Сравнить окраску растворов в этих трех пробирках с окраской исходного раствора в четвертой пробирке. Как изменилась концентрация роданида железа в каждой из трех пробирок? По изменению интенсивности окраски определить направление смещения равновесия. Сделанный вывод о направлении смещения равновесия объяснить, используя уравнение константы равновесия.

Контрольные задания

1. Какое состояние обратимой реакции называют химическим равновесием?

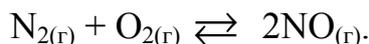
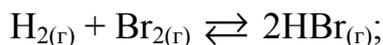
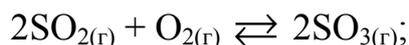
2. Написать уравнение константы равновесия для каждого из следующих обратимых процессов:





Как сместится равновесие в каждом из указанных случаев при увеличении давления?

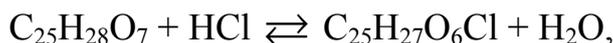
3. В каком направлении сместится равновесие при повышении температуры в следующих обратимых реакциях (тепловой эффект реакции рассчитайте по данным справочной литературы):



4. Вычислить константу равновесия реакции, используя данные справочной литературы.

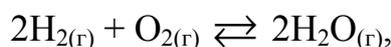


5. Рассчитать константу равновесия реакции



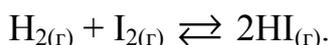
если для ее проведения смешали 12 мл 10^{-2} М раствора $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_7$ и 15 мл 10^{-2} М раствора HCl. Полученную смесь разбавили водой до 50 мл. Равновесная концентрация $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{Cl}$ оказалась равной $2,03 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

6. Как сместится равновесие при повышении давления и снижении температуры в системе



$$\Delta H^\circ = -483,6 \text{ кДж?}$$

7. Реакция между йодом и водородом протекает по уравнению



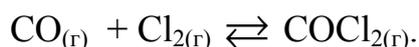
Равновесие установилось при следующих концентрациях веществ, участвующих в реакции:

$$C_{\text{H}_2} = C_{\text{I}_2} = 0,005 \text{ моль/л};$$

$$C_{\text{HI}} = 0,4 \text{ моль/л}.$$

Определить исходную концентрацию йода и константу равновесия.

8. Реакция образования фосгена COCl_2 протекает по уравнению

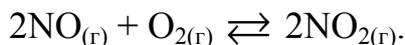


Начальная концентрация исходных веществ была:

$$C_{\text{CO}}^0 = C_{\text{Cl}_2}^0 = 0,002 \text{ моль/л}.$$

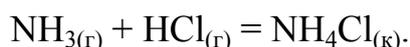
Определить концентрацию всех трех веществ в момент равновесия и константу равновесия, зная, что 50% CO вступило в реакцию.

9. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе



Ответ мотивировать, вычислив ΔG°_{298} прямой реакции.

10. Исходя из значений стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ, вычислить ΔG°_{298} реакции, протекающей по уравнению



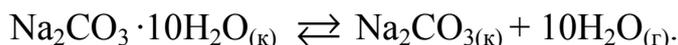
Может ли эта реакция при стандартных условиях идти самопроизвольно?

11. Написать выражение для константы равновесия системы



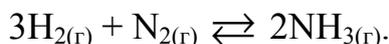
Как следует изменить давление, чтобы сместить равновесие вправо?

12. Написать выражение для константы равновесия системы



Какими изменениями температуры, давления водяного пара можно повысить выход безводной соли? Прямая реакция – эндотермическая.

13. Как влияют понижение давления, повышение температуры на равновесие системы



Реакция образования аммиака – экзотермическая. Написать выражение для константы равновесия данной системы.

14. Равновесие реакции $2\text{SO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(г)}$ установилось соответственно при следующих концентрациях этих веществ: 0,08; 0,04; 0,04 моль/л. Вычислить константу равновесия и исходные концентрации диоксида серы и кислорода.

15. Исходные концентрации оксида серы (IV) и хлора в реакции $\text{SO}_{2(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_{2(г)}$ соответственно равны 4 моль/л и 5 моль/л. Равновесие установилось, когда в реакцию вступило 20% исходного количества SO_2 . Вычислить константу равновесия.

16. Исходная концентрация хлорида фосфора (V) равна 0,5 моль/л. К моменту наступления равновесия $\text{PCl}_{5(г)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(г)} + \text{Cl}_{2(г)}$ разложилось 20% исходного вещества. Вычислить константу равновесия.

17. Константа равновесия реакции $3\text{H}_{2(г)} + \text{N}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(г)}$ равна 0,1 при некоторой температуре. Равновесные концентрации водорода

и аммиака соответственно равны 0,2 и 0,08 моль/л. Вычислить начальную и равновесные концентрации азота.

18. Вычислить давление разложения BaCO_3 :



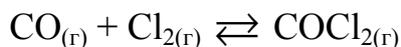
при 500 К и определите температуру, при которой давление CO_2 равно 101 325 Па.

19. Вычислить давление разложения Ca(OH)_2 :



при температуре 700 К и определите температуру, при которой давление водяных паров составит 101 325 Па.

20. При состоянии равновесия системы



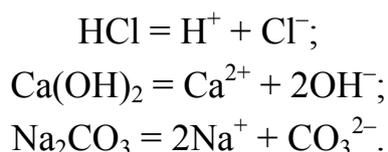
концентрация оксида углерода (II) равна 3, хлора – 0,3, фосгена – 2 моль/л. Вычислить исходную концентрацию хлора и константу равновесия.

8. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

При растворении различных веществ в воде образуются ионные или молекулярные растворы, обладающие разными свойствами. Одно из них заключается в том, что первые проводят электрический ток, а вторые нет. Вещества, растворы которых проводят электрический ток, называют *электролитами*.

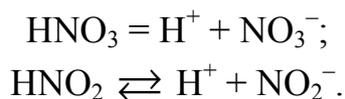
Электролиты при растворении распадаются на положительно и отрицательно заряженные частицы – ионы. Этот процесс называется *электролитической диссоциацией*. Так как число положительных зарядов равно числу отрицательных, раствор в целом электронейтрален. Ионы, находящиеся в растворе, могут взаимодействовать друг с другом, образуя ассоциаты.

Упрощенно уравнения электролитической диссоциации можно записать так:

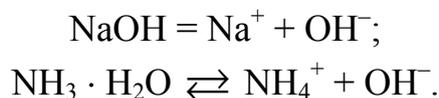


Электролитическая диссоциация зависит не только от типа химической связи в молекулах, но и от характера растворителя. Электролиты могут диссоциировать на ионы только в полярных растворителях.

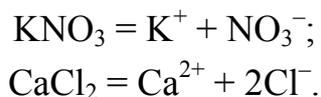
Кислоты – это электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются только ионы водорода:



Основания – это электролиты, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксид-ионы:



Соли – это электролиты, образующие в водных растворах положительно заряженные ионы металла и отрицательно заряженные ионы кислотного остатка:



Отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n), к числу молекул растворенного вещества (n_0) называют степенью электролитической диссоциации α :

$$\alpha = n / n_0.$$

В зависимости от степени диссоциации все электролиты условно делят на *сильные* ($\alpha > 0,3$), *средние* ($0,03 < \alpha < 0,3$) и *слабые* ($\alpha < 0,03$). Степень диссоциации зависит от природы электролита, температуры, концентрации раствора. При введении в раствор слабого электролита одноименных ионов равновесие диссоциации нарушается и смещается в направлении образования недиссоциированных молекул.

Критерием деления электролитов на сильные и слабые служит константа диссоциации электролитов. Она характеризует слабые электролиты, а у сильных отсутствует. Константа диссоциации $K_{\text{дис}}$ показывает отношение произведения концентрации ионов в растворе слабого электролита к концентрации недиссоциированных молекул:

$$K_{\text{дис}} = C_{\text{K}^+} \cdot C_{\text{A}^-} / C_{\text{КА}}.$$

Константа диссоциации для слабого электролита – величина постоянная при данной температуре и не зависит от концентрации.

Константа диссоциации и степень диссоциации находятся в математической зависимости (закон разбавления Оствальда): с увеличением разбавления (уменьшением концентрации C) степень диссоциации α электролита возрастает:

$$K_{\text{дис}} = C\alpha^2 / 1 - \alpha.$$

Если $\alpha \ll 1$, то $K_{\text{дис}} \approx C\alpha^2$ или $\alpha = \sqrt{K_{\text{дис}} / C}$.

Пример 1. Определите, сколько отдельных частиц растворенного вещества содержит 1 л раствора, если степень диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH в 0,01 М растворе равна 20%.

Решение. 0,01 моль уксусной кислоты содержит $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,01 = 6,02 \cdot 10^{21}$ молекул (n_0). Число продиссоциировавших молекул $n = 6,02 \cdot 10^{21} \cdot 0,2$. Так как каждая молекула уксусной кислоты при диссоциации образует два иона, то в растворе будет содержаться $(n_0 - n) + 2n$ частиц, т. е. $(6,02 \cdot 10^{21} - 6,02 \cdot 10^{21} \cdot 0,2) + 2 \cdot 6,02 \cdot 10^{21} \cdot 0,2 = 7,22 \cdot 10^{21}$ частиц.

Пример 2. Как изменится степень диссоциации гидрата аммиака, если к его раствору прибавить: хлорид аммония; угольную кислоту?

Решение. Прибавление NH_4Cl приведет к повышению концентрации ионов NH_4^+ , и равновесие диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ сместится влево – степень диссоциации уменьшится. С добавлением H_2CO_3 уменьшится концентрация ионов OH^- в результате образования малодиссоциированных молекул воды, равновесие сместится вправо – степень диссоциации увеличится.

Пример 3. Определите степень электролитической диссоциации уксусной кислоты в 1 М растворе, если константа диссоциации ее $1,76 \cdot 10^{-5}$.

Решение. По закону разбавления

$$\alpha = \sqrt{K_{\text{дис}} / C} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} / 1} = 4 \cdot 10^{-3} = 0,004.$$

8.1. Реакции ионного обмена

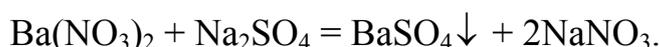
Реакции ионного обмена – реакции в растворе между ионами.

Суть реакций ионного обмена отражает уравнение в ионной форме (ионное уравнение), в котором учитывается существование сильного электролита в растворе преимущественно в диссоциированном виде.

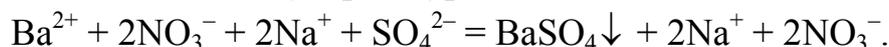
Упрощая написание ионно-молекулярных уравнений, допускают запись диссоциации кислот с образованием H^+ , а не H_3O^+ . Кроме того, формулы слабых электролитов и нерастворимых в воде веществ в ионных уравнениях принято записывать в недиссоциированной на ионы форме.

Реакции ионного обмена идут в направлении связывания ионов. Существует три формы связывания ионов.

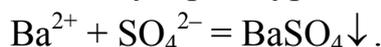
1. Образование осадков:



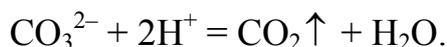
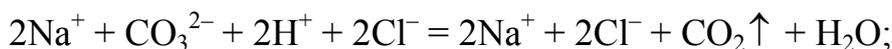
Полное ионно-молекулярное уравнение:



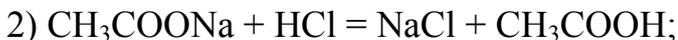
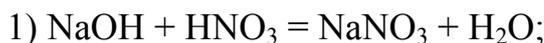
Сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



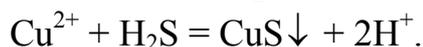
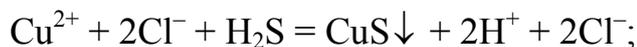
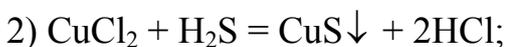
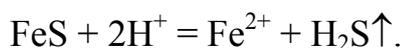
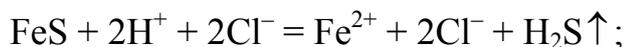
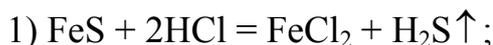
2. Выделение газов (например, CO_2 , SO_2 , H_2S , NH_3):



3. Образование слабых электролитов (например, воды):



Иногда реакции протекают с участием нерастворимых веществ или слабых электролитов в направлении более полного связывания ионов.



8.2. Ионное произведение воды. Водородный показатель

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов в воде называют *ионным произведением воды*. При 25 °С ионное произведение воды

$$K_w = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 10^{-14}.$$

Для измерения концентрации ионов водорода введена особая единица, называемая *водородным показателем*. Обозначается она рН и равна отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}.$$

Для нейтрального раствора:

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л},$$

тогда

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

Аналогично отрицательный десятичный логарифм концентрации гидроксид-ионов называют гидроксильным показателем и обозначают рОН.

Таким образом, через рН и рОН можно показать характер среды:

рН = 7 – среда нейтральная; рОН = 7 – среда нейтральная;
рН < 7 – среда кислая; рОН > 7 – среда кислая;
рН > 7 – среда щелочная; рОН < 7 – среда щелочная.

Пример 1. Концентрация ионов водорода в растворе равна $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Определить рН раствора.

Решение

$$\text{pH} = -\lg(2,5 \cdot 10^{-5}) = 4,6.$$

Пример 2. Определите рН 0,1 н. раствора синильной кислоты HCN, константа диссоциации которой $4,9 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Находим степень диссоциации слабого электролита

$$\alpha = \sqrt{K_{\text{дисс}} / C} = \sqrt{4,9 \cdot 10^{-10} / 0,1} = 7 \cdot 10^{-5}$$

и концентрацию ионов водорода

$$C_{\text{H}^+} = 0,1 \cdot 7 \cdot 10^{-5} = 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Тогда $\text{pH} = -\lg 0,7 \cdot 10^{-5} = 5,15$.

8.3. Гидролиз солей

Гидролизом соли называется реакция обменного взаимодействия с участием молекул воды и ионов соли, в результате которой образуется слабодиссоциированное или труднорастворимое соединение.

Сущность гидролиза заключается в смещении химического равновесия процесса электролитической диссоциации воды:



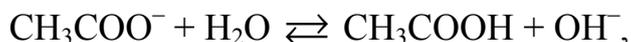
В чистой воде концентрация ионов водорода H^+ равна концентрации ионов OH^- и $\text{pH} = 7$. При внесении в воду солей, в состав которых входят ионы слабых кислот (или слабых оснований), эти ионы связываются с ионами H^+ или OH^- с образованием слабого электролита. Равновесие между молекулами воды и ее ионами нарушается, создается щелочная или кислая реакция полученного раствора. Следовательно, гидролизу подвергаются только те соли, в состав которых входят ионы слабых электролитов, т. е. соли, образованные: а) слабым основанием и сильной кислотой, например NH_4NO_3 ; б) слабой

кислотой и сильным основанием, например Na_2CO_3 ; в) слабым основанием и слабой кислотой, например Al_2S_3 . Соли сильных оснований и сильных кислот, например NaCl , не гидролизуются.

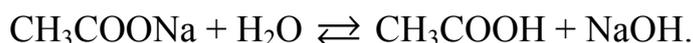
Ионно-молекулярные уравнения реакций гидролиза составляются по тем же правилам, что и ионно-молекулярные уравнения реакций обмена.

Пример 1. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций гидролиза солей: а) CH_3COONa ; б) CuSO_4 ; в) NH_4CN . Укажите реакцию среды растворов этих солей.

Решение. а) Ацетат натрия CH_3COONa – соль слабой кислоты CH_3COOH и сильного основания NaOH . При растворении в воде анионы CH_3COO^- (как ионы слабой кислоты) связывают ионы H^+ воды, образуя молекулы слабого электролита CH_3COOH . Соль гидролизуется по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:

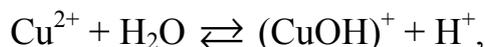


молекулярное уравнение:

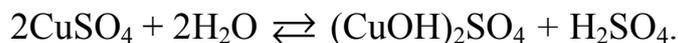


В результате гидролиза в растворе появляется некоторый избыток ионов OH^- , поэтому раствор CH_3COONa имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

б) Сульфат меди CuSO_4 – соль слабого основания $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и сильной кислоты H_2SO_4 . В этом случае катионы Cu^{2+} связывают гидроксильные ионы OH^- воды, образуя катионы основной соли $(\text{CuOH})^+$. Молекулы $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не образуются, так как ионы $(\text{CuOH})^+$ диссоциируют намного труднее, чем молекулы $\text{Cu}(\text{OH})_2$. В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизуется по катиону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:

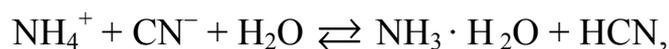


молекулярное уравнение:

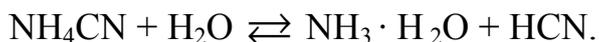


В растворе создается избыток ионов H^+ , поэтому раствор CuSO_4 имеет кислую реакцию ($\text{pH} < 7$).

в) NH_4CN – соль слабого основания $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (NH_4OH) и слабой кислоты HCN . В этом случае гидролиз происходит особенно сильно – соль гидролизуется как по катиону, так и по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



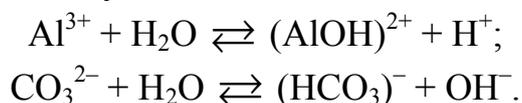
молекулярное уравнение:



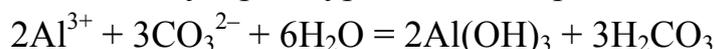
Чтобы предсказать реакцию среды такого раствора, необходимо иметь сведения о константах диссоциации образовавшихся основания и кислоты. В данной реакции $K_{\text{HCN}} = 6,17 \cdot 10^{-10}$, $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,78 \cdot 10^{-5}$, т. е. основание диссоциирует сильнее, чем кислота, следовательно, раствор должен иметь слабощелочную реакцию.

Пример 2. Какие вещества образуются при сливании растворов AlCl_3 и Na_2CO_3 ? Составьте ионно-молекулярные уравнения.

Решение. Соль AlCl_3 гидролизуется по катиону слабого основания, а Na_2CO_3 – по аниону слабой кислоты:



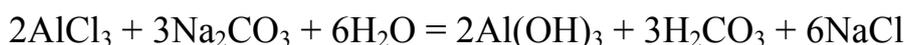
Поскольку соли находятся в одном сосуде, ионы H^+ и OH^- , появляющиеся в растворе, взаимодействуют с образованием молекулы слабого электролита H_2O и происходит взаимное усиление гидролиза этих солей. При этом равновесие гидролиза сдвигается вправо и гидролиз каждой соли идет до конца с образованием $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_2CO_3 (или CO_2). Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



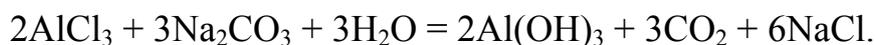
или



молекулярное уравнение:



или

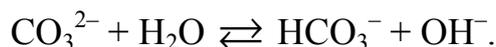


Количественно реакция гидролиза характеризуется: 1) степенью гидролиза (β) – отношение числа гидролизовавшихся молекул соли к исходному числу молекул соли; 2) константой гидролиза ($K_{\text{гидр}}$).

Поясним смысл этих величин на конкретном примере гидролиза карбоната натрия.

Пример 3. Рассчитайте константу и степень гидролиза соли Na_2CO_3 в ее 0,001 М растворе при 298 К, учитывая только первую ступень процесса.

Решение. Соль Na_2CO_3 образована сильным основанием и слабой кислотой, поэтому гидролиз идет по иону CO_3^{2-} . Уравнение реакции:



Константа равновесия процесса

$$K_c = \frac{C_{\text{HCO}_3^-} C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{CO}_3^{2-}} C_{\text{H}_2\text{O}}},$$

умноженная на концентрацию воды $C_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$K_c C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{HCO}_3^-} C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{CO}_3^{2-}}},$$

называется константой гидролиза соли. Ее вычисляют по формуле

$$K_{\text{гидр}} = K_{\omega} / K_{\text{дис}(\text{HCO}_3^-)},$$

где K_{ω} – ионное произведение воды; $K_{\text{дис}(\text{HCO}_3^-)}$ константа диссоциации продукта гидролиза. Следовательно,

$$K_{\text{гидр}} = 10^{-14} / (4,9 \cdot 10^{-11}).$$

Следует обратить внимание на то, что величина константы гидролиза, как любой другой константы равновесия реакции, не зависит от концентрации растворенного вещества, а зависит лишь от температуры.

Степень гидролиза β может быть вычислена по формуле

$$K_{\text{гидр}} = \frac{\beta^2 C_0}{1 - \beta}$$

или

$$K_{\text{гидр}} \approx \beta^2 C_0, \text{ если } K_{\text{гидр}} \leq 10^{-5};$$

$$K_{\text{гидр}} = \frac{10^{-14}}{4,9 \cdot 10^{-11}} = \frac{\beta^2 10^{-3}}{1 - \beta},$$

откуда $\beta = 0,36$ или $\beta = 36\%$.

Пример 4. Рассчитайте pH 0,1 М раствора NH_4Cl .

Решение. Соль NH_4Cl образована слабым основанием и сильной кислотой, поэтому гидролиз идет по иону NH_4^+ . Уравнение реакции



При гидролизе хлорида аммония в растворе образуется избыток ионов водорода. Водородный показатель среды вычисляют по формуле

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}.$$

C_{H^+} в растворе NH_4Cl равна концентрации прореагировавших ионов NH_4^+ . Значение $C_{\text{NH}_4^+}$ вычисляют по уравнению

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{NH}_4^+} = \beta C_0 = \beta \cdot 0,1.$$

Степень гидролиза соли β определяют по уравнению

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C_0}} = \frac{K_{\omega}}{K_{\text{дис}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})};$$
$$\beta = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,78 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}}} = 0,75 \cdot 10^{-4}.$$

Зная β , находим pH:

$$C_{\text{H}^+} = 0,1 \cdot 0,75 \cdot 10^{-4} = 0,75 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg 0,75 \cdot 10^{-5} = 5,125.$$

Лабораторная работа № 7 ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Опыт 1. Реакция среды в растворах различных солей.

В шесть пробирок до $\frac{1}{3}$ их объема налить нейтральный раствор лакмоида. Одну пробирку оставить в качестве контрольной, а в остальные добавить по щепотке кристаллов следующих солей: в первую – ацетата натрия, во вторую – хлорида аммония, в третью – карбоната натрия, в четвертую – карбоната аммония, в пятую – хлорида калия. Растворы размешать.

По изменению окраски лакмоида сделать вывод о реакции среды в растворе каждой соли. Повторить опыт с другими индикаторами.

Какие из исследованных солей подвергаются гидролизу? Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций их гидролиза и указать вид гидролиза каждой соли (полный или ступенчатый гидролиз).

В случае ступенчатого гидролиза написать уравнение реакции только для первой ступени, так как в достаточно концентрированных

растворах последующие ступени протекают в незначительной степени. Сделать общие выводы о реакции среды в растворах солей: 1) сильных оснований и слабых кислот; 2) слабых оснований и сильных кислот; 3) слабых оснований и слабых кислот; 4) сильных оснований и сильных кислот.

Опыт 2. Определение рН растворов солей.

Поместите в пробирку 5–6 капель 0,1 н. раствора Na_2CO_3 и прибавьте к нему две капли фенолфталеина, при этом раствор окрасится в малиновый цвет. Это может быть в том случае, если $\text{pH} > 10$. На каком основании сделано это утверждение?

Чтобы точно установить рН раствора, используйте универсальный индикатор и, сверив его окраску с цветной шкалой, определите величину рН данного раствора. Налейте в пробирку 5–6 капель 0,1 н. раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и прибавьте к нему две капли фенолфталеина, при этом раствор остается бесцветным. В этом случае значение рН исследуемого раствора должно быть ниже 8. Почему? Для более точного определения рН используйте универсальный индикатор.

Составьте уравнения реакций гидролиза этих солей.

Опыт 3. Факторы, влияющие на степень гидролиза солей.

а) Влияние силы кислоты и основания, образующих соль, на степень ее гидролиза.

В две пробирки до $\frac{2}{3}$ их объема налить дистиллированную воду. В одну пробирку внести немного кристалликов сульфата натрия, в другую – такое же количество карбоната натрия. В каждую пробирку добавить одну каплю фенолфталеина. Написать ионно-молекулярные уравнения гидролиза сульфата натрия и карбоната натрия (по первой ступени). В растворе какой соли окраска фенолфталеина более интенсивная? В каком растворе концентрация ионов OH^- более высокая? Степень гидролиза какой соли больше? Почему? Дать мотивированный ответ.

б) Влияние температуры на степень гидролиза соли.

Налить в пробирку до $\frac{1}{2}$ ее объема дистиллированную воду и внести в нее немного ацетата натрия. Написать ионно-молекулярное уравнение гидролиза этой соли. Добавить в пробирку с раствором соли одну каплю фенолфталеина. Нагреть раствор до кипения. Как меняется окраска фенолфталеина в растворе? Какой вывод об изменении концентрации ионов OH^- в растворе можно сделать на основании изменения окраски фенолфталеина? В каком направлении смещается равновесие гидролиза?

Сделать вывод о влиянии температуры на степень гидролиза соли. Указать другие факторы, влияющие на протекание гидролиза.

в) Влияние разбавления раствора на степень гидролиза соли.

Налить в пробирку 1–2 мл дистиллированной воды, поместить несколько кристаллов нитрата висмута (III), разбавить в 2–3 раза водой. Что наблюдается? Составить молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза. Как влияет разбавление на степень гидролиза соли?

г) Влияние реакции среды на равновесие гидролиза в растворе соли.

В пробирку с осадком $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, оставшимся от предыдущего опыта, прибавить несколько капель концентрированной азотной кислоты. Наблюдать растворение осадка. Дать мотивированный ответ.

Опыт 4. Совместный гидролиз двух солей.

В две пробирки налить по 2–3 мл раствора сульфата алюминия. В одну пробирку добавить такой же объем раствора сульфида аммония, в другую – раствора карбоната натрия. Отметить выделение сероводорода в первой пробирке (по запаху) и пузырьков углекислого газа во второй. В обоих случаях в осадок выпадает гидроксид алюминия.

Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, которые привели к образованию гидроксида алюминия. Почему не получилось сульфида и карбоната алюминия?

Контрольные задания

1. Вычислить pH 0,3%-ного раствора уксусной кислоты ($\rho = 1020 \text{ кг/м}^3$).

2. Какую массу KCN следует прибавить к 10^{-3} м^3 0,1 М раствора HCN, чтобы pH раствора стало равным 7?

3. В $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ насыщенного раствора карбоната серебра содержится $6,3 \cdot 10^{-6}$ моль ионов CO_3^{2-} . Вычислить произведение растворимости (ПР) карбоната серебра.

4. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов Mn^{2+} в насыщенном растворе сульфида марганца при прибавлении к 1 м^3 насыщенного раствора 0,1 кг сульфида калия?

5. Образуется ли осадок, если к 10 м^3 0,001 н. раствора хлорида стронция прибавить 1 м^3 0,001 М раствора хромата калия?

6. $0,02 \text{ м}^3$ 6%-ной серной кислоты ($\rho = 1040 \text{ кг/м}^3$) разбавили водой до объема 1 м^3 . Вычислить pH раствора, считая диссоциацию полной.

7. Как изменится концентрация ионов OH^- и pH раствора гидроксида аммония, если к $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ 0,2 М раствора прибавить 0,1 моль NH_4Cl ?

8. ПР ортофосфата кальция составляет $2 \cdot 10^{-29}$. Вычислить растворимость соли (моль/л, г/л) и объем воды, необходимый для растворения 0,100 кг ортофосфата.

9. Выпадет ли осадок, если смешать 20 м^3 0,01 н. раствора серной кислоты и 10 м^3 0,001 н. раствора нитрата серебра?

10. Какая масса KOH содержится в $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ раствора, pH которого равен 12?

11. Рассчитать pH 0,2 М раствора уксусной кислоты. Как изменится pH, если к 1 м^3 этого раствора добавить 200 моль CH_3COONa ?

12. В $0,1 \text{ м}^3$ насыщенного раствора йодида свинца (II) содержится 0,0135 кг свинца в виде ионов. Вычислить ПР йодида свинца.

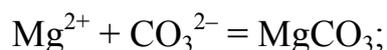
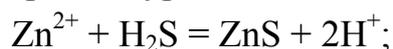
13. Выпадает ли осадок фосфата серебра, если смешивают равные объемы 0,001 М раствора фосфата натрия и 0,0001 н. раствора нитрата серебра?

14. Вычислить константу диссоциации слабого однокислотного основания, если pH его 0,001 М раствора равен 9.

15. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами NaHCO_3 и NaOH ; K_2SiO_3 и HCl ; BaCl_2 и Na_2SO_4 .

16. Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами K_2S и HCl ; FeSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и KOH.

17. Составить молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:

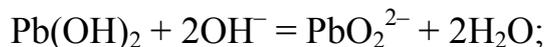


18. К каждому из веществ: $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, прибавили раствор едкого кали. В каких случаях произошли реакции? Выразить их молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

19. Выразить реакции, протекающие между веществами: KHCO_3 и H_2SO_4 ; $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и NaOH ; CaCl_2 и AgNO_3 , в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

20. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами: CuSO_4 и H_2S ; BaCO_3 и HNO_3 ; FeCl_3 и KOH.

21. Написать молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:

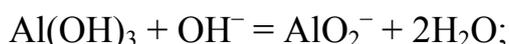


22. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и HCl ; BeSO_4 и KOH ; NH_4Cl и $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

23. К каждому из веществ: KHCO_3 , CH_3COOH , NiSO_4 , Na_2S , прибавили раствор серной кислоты: в каких случаях произошли реакции? Выразить их молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

24. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и NaI ; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и KI ; CdSO_4 и Na_2S .

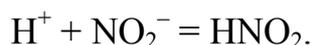
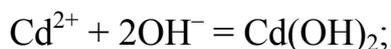
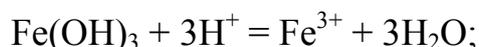
25. Написать молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



26. Привести молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций растворения гидроксида бериллия в растворе едкого натра; гидроксида меди в растворе азотной кислоты.

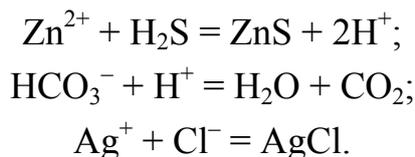
27. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами Na_3PO_4 и CaCl_2 ; K_2CO_3 и BaCl_2 ; $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и KOH .

28. Написать молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



29. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами CdS и HCl ; $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и NaOH ; $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и CoCl_2 .

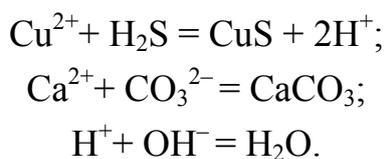
30. Составить молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



31. Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами H_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$; FeCl_3 и NH_4OH ; CH_3COONa и HCl .

32. Выразить реакции, протекающие между веществами: FeCl_3 и KOH ; NiSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; MgCO_3 и HNO_3 , в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

33. Составить молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



34. К каждому из веществ: $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, HNO_3 , FeCl_3 , прибавили раствор едкого кали. В каких случаях произошли реакции? Выразить их молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

35. Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза ацетата бария, цианида кальция, ортофосфата цезия, сульфита калия, гидроселенида натрия, сульфата железа (III). Определить реакцию среды и pH растворов.

36. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих при сливании растворов нитрата цинка и сульфида калия, сульфата алюминия и карбоната калия.

37. Вычислить константу гидролиза ортофосфата натрия. Каковы pH 2,4 М раствора Na_3PO_4 и степень гидролиза соли?

38. Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза гипохлорита натрия, сульфида калия, сульфата хрома (III), гидрофосфата натрия, гидрокарбоната аммония и определить реакцию их водных растворов.

39. Вычислить константу гидролиза карбоната натрия, степень гидролиза соли в 0,1 М растворе и pH раствора.

40. Вычислить константу, степень и pH гидролиза 0,1 М раствора гидрокарбоната натрия.

41. Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза формиата аммония, ацетата калия, гидрокарбоната калия сульфида бария, гидросульфида натрия, хлорида хрома (III). Определить реакцию среды и pH растворов.

42. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих при сливании растворов нитрата алюминия и сульфида натрия, сульфата хрома (III) и карбоната натрия.

43. Вычислить константу гидролиза цианида натрия, степень гидролиза соли в 0,1 М растворе и pH раствора.

44. Записать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза фторида натрия, сульфата меди (II), гидросульфита калия, карбоната аммония, нитрата никеля (II).

45. На примере процесса гидролиза ортофосфата калия покажите связь константы гидролиза с константой диссоциации слабого электролита, образующего соль. Вычислить pH 0,1 М раствора ортофосфата калия.

46. Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза перхлората аммония, гидросульфида калия, сульфата алюминия, фосфата натрия, нитрата алюминия, хлорида магния. Указать реакцию среды и pH растворов.

47. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих при сливании растворов хлорида железа (III) и сульфита натрия, нитрата меди (II) и ацетата калия.

48. Вычислить константу гидролиза гипохлорита калия. Каковы степень гидролиза соли в 0,1 М растворе и pH раствора?

49. Написать процессы гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной форме для гипохлорита натрия, цианида калия, нитрата аммония, дигидрофосфата калия, нитрита кальция.

50. Рассчитать константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,1 М раствора гидрокарбоната калия.

51. Вычислить константу, степень и pH гидролиза 0,05 М раствора гидросульфида натрия.

52. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза хлорида цинка (II), сульфида натрия, бромид магния, сульфита железа (III), гидрокарбоната рубидия, хлорида кобальта (II). Определить реакцию среды и pH растворов.

53. Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих при сливании растворов силиката натрия и хлорида никеля (II), сульфата кобальта (II) и сульфита калия.

54. Вычислить константу гидролиза сульфата железа (II). Каковы степень гидролиза соли в 0,01 М растворе и pH раствора?

9. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

9.1. Электродный потенциал

Одним из центральных понятий в электрохимии является электродный потенциал, который связан с возникновением двойного электрического слоя на границе металл – раствор.

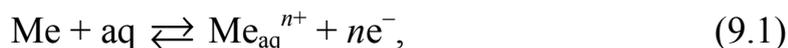
Рассмотрим механизм возникновения электродного потенциала на примере ионно-металлического электрода, который представляет собой металлическую пластину, погруженную в полярную жидкость.

Как известно, в кристаллической решетке металлов находятся как атомы, так и ионы, связанные подвижным равновесием:



где Me – атом металла; Me^{n+} – ион металла; n – заряд иона; e^{-} – электрон.

Под действием полярных молекул воды ионы поверхностного слоя металла гидратируются и переходят в раствор, заряжая его положительно, а избыток электронов на металле создает отрицательный заряд. Появление отрицательного заряда на электроде препятствует выходу катионов в раствор, часть же катионов из раствора, взаимодействуя с электронами, входит в узлы кристаллической решетки металла, которую атомы покинули. При достижении равенства скоростей выхода катионов в раствор и их вхождения в металл устанавливается динамическое равновесие:



где aq – молекулы воды.

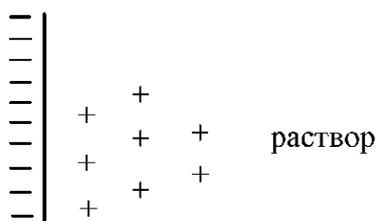


Рис. 9.1. Двойной электрический слой на границе раздела фаз металл – раствор

Результатом установившегося динамического равновесия является возникновение двойного электрического слоя (рис. 9.1), который напоминает плоский конденсатор, одна из обкладок которого

представлена поверхностью металла, а другая – слоем ионов, находящихся в растворе.

Однако ионный слой не весь сосредоточен у поверхности металла, а вследствие теплового движения частично размыт в растворе. На границе раздела фаз металл – раствор (как и в случае между обкладками конденсатора) возникает разность электростатических потенциалов, которую называют скачком потенциала или *электродным потенциалом*.

Аналогичный процесс можно наблюдать и при погружении металла в водный раствор собственной соли. Здесь могут наблюдаться три случая.

1. Вследствие увеличения концентрации катионов в растворе равновесие (1) будет смещено в сторону входа катионов в узлы кристаллической решетки, поэтому отрицательный заряд электрода в растворе собственной соли будет меньше, чем в чистой воде.

2. Изменяя концентрацию соли в растворе, можно добиться того, что образование двойного электрического слоя не произойдет.

3. Малоактивные металлы – медь, серебро, золото, платина и другие, характеризуются наличием прочной кристаллической решетки (высокой энергией связи катиона с электроном). В данном случае окисление металла происходит с трудом, в то время как катионы из раствора активно осаждаются на поверхность металла. Электрод в этом случае заряжается положительно, а раствор отрицательно из-за избытка оставшихся в нем анионов.

Таким образом, строение двойного электрического слоя, а следовательно, и электродный потенциал зависят от металла, который используют в качестве электрода, концентрации катионов металла в растворе, оказывающей влияние на равновесие (1), и температуры, которая влияет на K_p .

Зависимость электродного потенциала от концентрации катионов в растворе и температуры описывается уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{ox})}{a(\text{red})}, \quad (9.2)$$

где n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции; F – число Фарадея; R – универсальная газовая постоянная; $a(\text{ox})$, $a(\text{red})$ – активности соответственно окисленной и восстановленной форм.

Если рассматривать потенциал металла в растворе его собственной соли, то при $P = 101,325$ кПа и $T = 298$ К активность чистого металла постоянна и принята равной единице, следовательно $a(\text{red}) = a(\text{Me}) = 1$. В этом случае выражение (2) упрощается:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a(\text{Me}^{n+}). \quad (9.3)$$

В разбавленном растворе вместо активностей можно подставить концентрации. Уравнение Нернста (2) характеризует электродный потенциал в условиях, отличных от стандартных. В данном уравнении φ° – стандартный электродный потенциал. *Стандартным электродным потенциалом считают потенциал, возникающий при погружении металлического электрода в раствор собственной соли при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$, концентрация катионов металла – 1 моль/л) и измеренный относительно водородного электрода.* Если в уравнение (2) подставить значения соответствующих констант R , T и F , то с учетом перехода от \ln к \lg получим

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg C(\text{Me}^{n+}).$$

Измерение электродного потенциала

Измерить абсолютное значение электродного потенциала, возникающего на границе металл – раствор, невозможно, так как для подключения измерительного прибора необходим второй металлический электрод. В таком случае измеряют только относительную величину потенциала по отношению к электроду, принятому за стандарт. Согласно международному соглашению таким стандартным электродом является водородный электрод, потенциал которого принят равным нулю.

Водородный электрод состоит из платиновой пластины, покрытой тонким слоем платиновой черни и опущенной в водный раствор серной кислоты с активной концентрацией $a(\text{H}^+)$, равной 1 моль/л. Через этот раствор пропускается ток чистого водорода под давлением 101,3 кПа ($T = 298 \text{ K}$), который омывает платиновую пластину. Избыток водорода удаляется через верхнюю трубку (рис. 9.2). Платина, как и многие другие металлы этой группы, способна насыщаться водородом, в результате чего вся поверхность платиновой пластинки оказывается покрытой слоем водорода. В результате адсорбции на платине в газовой форме устанавливается равновесие



Таким образом, водородный электрод, подобно металлическому, представляет собой восстановительную форму H_2^0 , погруженную в раствор, содержащий окисленную форму H^+ .

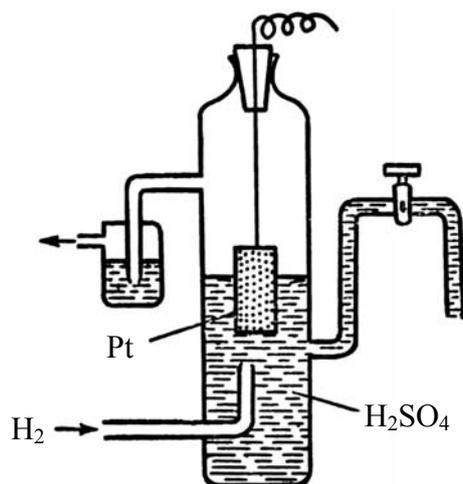
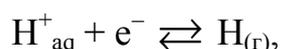


Рис. 9.2. Строение водородного электрода

Между поверхностным слоем водорода на платине и раствором устанавливается равновесие



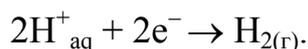
и возникает разность потенциалов, которая, как указано выше, принята равной нулю.

Для измерения величины стандартного электродного потенциала металлического электрода, данный электрод соединяют с водородным электродом проводником первого рода. При замыкании электрической цепи вследствие разности электродных потенциалов начнется движение электронов от электрода с меньшим потенциалом (обладающего избытком электронов) к электроду с большим потенциалом (обладающему меньшим количеством электронов). Так, если в качестве измеряемого электрода выступает цинк (рис. 9.3), то движение электронов будет направлено от цинка к платине.

Уменьшение электронов на цинковой пластине будет смещать равновесие в сторону выхода катионов цинка в раствор, а следовательно на цинковом электроде будет протекать процесс окисления:



На водородном электроде катионы H^+ принимают электроны и восстанавливаются:



Принято считать электрод, на котором протекает процесс окисления *анодом*, а на котором процесс восстановления – *катодом*.

Зная величину ЭДС (электродвижущей силы), измеренную в такой системе, можно легко вычислить потенциал электрода.

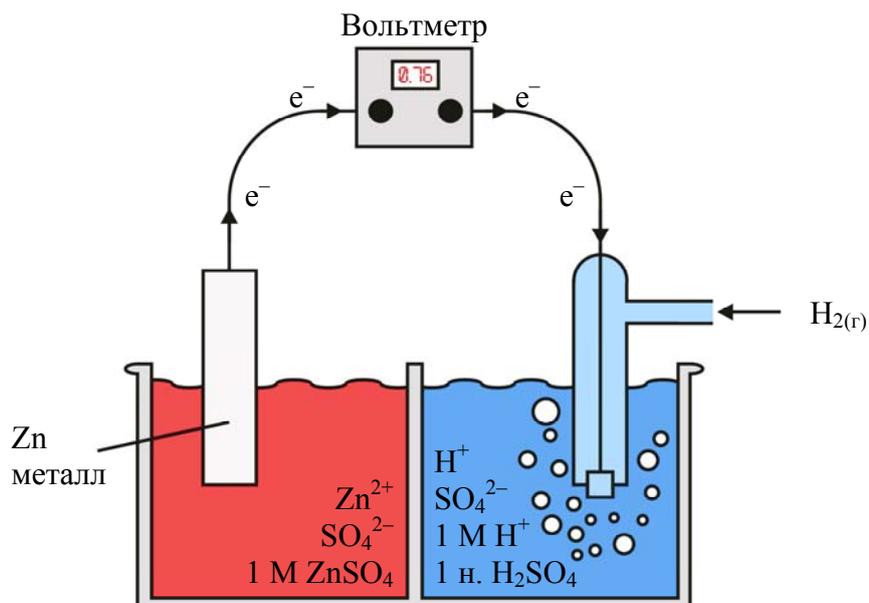


Рис. 9.3. Измерение стандартного потенциала цинкового электрода

Так как в рассматриваемом процессе катодом является водородный электрод, то

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0; \quad -\varphi_{\text{A}_2}^\circ = \text{ЭДС}; \quad \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0,76 \text{ В.}$$

Если потенциал измеряемого электрода больше водородного, то движение электронов будет направлено от платины к металлу и величина потенциала электрода будет положительной.

Электрохимический ряд напряжений металлов

Если расположить все металлы по возрастанию величины стандартного электродного потенциала, получится ряд напряжений металлов, который представляет собой электрохимическую характеристику металлов (табл. 9.1). В этом ряду, чем ниже алгебраическая величина электродного потенциала, тем с большей легкостью данный металл отдает электроны (окисляется) и тем самым проявляет более высокую восстановительную способность. Например, кальций ($\varphi_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}}^\circ = -2,868 \text{ В}$) является лучшим восстановителем, чем железо ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ = -0,447 \text{ В}$). Чем больше алгебраическая величина электродного потенциала, тем тяжелее данный металл отдает электроны, а катион, соответствующий данному металлу, является более активным акцептором электронов. Например, катион Cu^{2+} более сильный окислитель, чем Zn^{2+} , а тем более Ca^{2+} . Таким образом, в электрохимическом ряду напряжений с возраста-

нием величины стандартного электродного потенциала металлов увеличивается окислительная способность катионов, соответствующих этим металлам, восстановительная же способность атомов металлов в этом ряду уменьшается. С уменьшением стандартного электродного потенциала наблюдается зависимость, противоположная вышерассмотренной.

Таблица 9.1

Электрохимический ряд напряжений металлов

Электрод	φ° , В	Электрод	φ° , В
Li ⁺ /Li	-3,0401	Cd ²⁺ /Cd	-0,4030
Cs ⁺ /Cs	-3,026	In ³⁺ /In	-0,3382
Rb ⁺ /Rb	-2,98	Co ²⁺ /Co	-0,28
K ⁺ /K	-2,931	Ni ²⁺ /Ni	-0,257
Ba ²⁺ /Ba	-2,912	Pb ²⁺ /Pb	-0,1262
Ca ²⁺ /Ca	-2,868	Fe ³⁺ /Fe	-0,037
Na ⁺ /Na	-2,71	2H ⁺ /H ₂	0,000
Mg ²⁺ /Mg	-2,372	Re ³⁺ /Re	+0,300
Al ³⁺ /Al	-1,662	Bi ³⁺ /Bi	+0,308
Ti ²⁺ /Ti	-1,630	Cu ²⁺ /Cu	+0,3419
Zr ⁴⁺ /Zr	-1,45	Cu ⁺ /Cu	+0,521
Mn ²⁺ /Mn	-1,185	Hg ₂ ²⁺ /Hg	+0,7973
V ²⁺ /V	-1,175	Ag ⁺ /Ag	+0,7996
Cr ²⁺ /Cr	-0,913	Hg ²⁺ /Hg	+0,851
Zn ²⁺ /Zn	-0,7618	Pt ²⁺ /Pt	+1,18
Cr ³⁺ /Cr	-0,744	Au ³⁺ /Au	+1,498
Fe ²⁺ /Fe	-0,447	Au ⁺ /Au	+1,692

Все металлы, расположенные в электрохимическом ряду напряжений до водорода, имеют более отрицательный потенциал, чем у водорода, а следовательно, в стандартных условиях могут быть окислены H⁺. По этой причине эти металлы могут вытеснять водород из растворов разбавленных сильных минеральных кислот. Металлы, расположенные после водорода, не вытесняют водород из растворов разбавленных кислот.

Потенциал водородного электрода зависит от концентрации катионов H⁺ в растворе.

$$\varphi_{2H^+/H_2} = 0,059 \lg C_{H^+}$$

Так как величина $\lg C_{H^+} = -pH$, то

$$\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 pH.$$

Из этого следует, что металлы, имеющие более отрицательный потенциал, чем $-0,413$ В, могут восстанавливать водород из воды. К ним относятся металлы, расположенные до кадмия (включительно). Однако на практике не все эти металлы вытесняют водород из воды, а металлы, расположенные до водорода – водород из растворов кислот. Это происходит потому, что при окислении некоторых металлов на их поверхности образуются нерастворимые пленки, препятствующие дальнейшему взаимодействию. Примером этому может служить пассивирование свинца в серной кислоте из-за нерастворимости соли $PbSO_4$. Металлы в ряду электрохимического напряжения до магния взаимодействуют с водой, магний вытесняет водород из горячей воды, а все последующие металлы, включая кадмий, образуют на поверхности нерастворимые гидроксиды и не взаимодействуют с водой.

Таким образом, электрохимический ряд напряжений металлов нужно использовать с учетом особенностей данного химического процесса.

9.2. Окислительно-восстановительные потенциалы

Окислительно-восстановительным называют потенциал, возникающий на границе платинового электрода и раствора, содержащего окисленную и восстановленную форму вещества. Для примера рассмотрим платиновую пластину, погруженную в водный раствор солей $FeCl_2$ и $FeCl_3$.

Платина является инертным металлом и поэтому переход катионов платины в раствор невозможен.

Катионы Fe^{3+} являются окисленной формой по отношению к катионам Fe^{2+} и могут восстанавливаться, отбирая при этом электроны у платинового электрода и заряжая его положительно. Катионы Fe^{2+} являются восстановленной формой и отдают электроны платине, окисляясь до Fe^{3+} . При достижении равенства скоростей процессов окисления и восстановления устанавливается химическое равновесие.

Суммарный окислительно-восстановительный потенциал зависит от концентрации как окисленной (Fe^{3+}), так и восстановленной (Fe^{2+}) форм катионов железа в растворе и определяется уравнением Нернста:

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}}. \quad (9.4)$$

Стандартным окислительно-восстановительным потенциалом $\varphi_{ox/red}^{\circ}$ считают потенциал, возникающий на платиновом электроде,

погруженном в раствор с концентрацией окисленной и восстановленной форм, равной 1 моль/л при температуре 298 К.

Измеряют величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов относительно стандартного водородного электрода. Некоторые значения $\varphi^{\circ}_{\text{ox/red}}$ приведены в табл. 9.2.

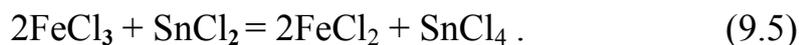
Таблица 9.2

**Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
в водных растворах при 25 °С**

Электродная полуреакция	φ° , В
$\text{Al(OH)}_4^- + 3e^- = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,328
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,172
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,232
$\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3e^- = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,350
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$	0,401
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,076
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2$	0,695
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,595
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,679
$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0,558
$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	2,866
$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	1,35827
$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	1,066
$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	0,5355
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,957
$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,803
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,01
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,010

Направление окислительно-восстановительных реакций

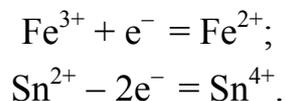
Рассмотрим реакцию хлорида железа (III) с хлоридом олова (II), которая протекает по схеме



Для предсказания возможности протекания данной реакции необходимо рассчитать величину изменения энергии Гиббса ΔG° . Реакция

протекает в сторону уменьшения свободной энергии Гиббса ($\Delta G^\circ < 0$). Однако для окислительно-восстановительных реакций критерием направленности процесса могут служить величины окислительно-восстановительных потенциалов.

Представим реакцию (5) в следующем виде:



Каждая из этих реакций характеризуется своим потенциалом ($\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ = 0,77 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\circ = 0,15 \text{ В}$).

Как перемещение электрона возможно от электрода с меньшим потенциалом к электроду с большим потенциалом, так и окислительно-восстановительная реакция протекает от меньшего значения окислительно-восстановительного потенциала к большему. На электроде с меньшим значением φ° идет процесс окисления, а на электроде с большим значением φ° – восстановления. Следовательно, в стандартных условиях катионы Fe^{3+} могут окислить катионы Sn^{2+} , так как значение $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\circ < \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ$.

С увеличением концентрации катионов Sn^{4+} величина окислительно-восстановительного потенциала $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^\circ$ увеличивается, а с увеличением концентрации Fe^{2+} величина $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ$ уменьшается. Окислительно-восстановительная реакция возможна до установления в системе равенства потенциалов. Таким образом, разность $\Delta\varphi^\circ$ (т. е. ЭДС) при стандартных условиях может служить критерием возможности протекания процесса. Окислительно-восстановительная реакция протекает в направлении от меньшего окислительно-восстановительного потенциала к большему до состояния равновесия. В этом же направлении изменяется (уменьшается) свободная энергия Гиббса, которая связана с изменением потенциала уравнением

$$\Delta G^\circ_{298} = -nF\Delta\varphi^\circ,$$

где n – число электронов; F – число Фарадея (96485).

9.3. Гальванический элемент

Гальванический элемент – это устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции непосредственно

преобразуется в электрический ток. Гальванический элемент состоит из двух электродов, соединенных металлическим проводником. Работа гальванических элементов основана на пространственном разделении процессов окисления и восстановления.

Например, если из окислительно-восстановительных систем Zn^{2+}/Zn и Cu^{2+}/Cu составить электрохимическую цепь (цинковую и медную пластинки поместить соответственно в растворы $ZnSO_4$ и $CuSO_4$, разделенные диафрагмой), то получим гальванический элемент Даниэля – Якоби (рис. 9.4).

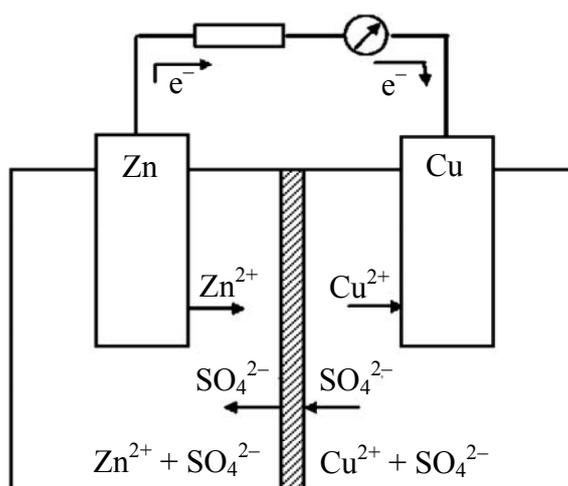


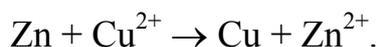
Рис. 9.4. Схема гальванического элемента Даниэля – Якоби

На границе раздела фаз металл – раствор возникает двойной электрический слой и устанавливаются равновесные электродные потенциалы, характеризующие равновесие для цинкового электрода $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$ и для медного электрода $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$.

Для внешней цепи этой электрохимической системы цинковый электрод станет отрицательным полюсом ($\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = -0,76 \text{ В}$), а медный – положительным ($\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = 0,34 \text{ В}$).

Если замкнуть внешнюю цепь, то вследствие разности потенциалов цинка и меди, часть электронов с цинковой пластины перейдет на медную. Это нарушит равновесие в двойном слое у цинка (его потенциал повысится) и у меди (ее потенциал понизится). Изменение потенциала связано с изменением концентрации катионов металла у электродов. Обе системы Zn^{2+}/Zn и Cu^{2+}/Cu снова стремятся к равновесию за счет окисления цинка ($Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$) и восстановления меди ($Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$). Этими процессами сохраняется разность

потенциалов пластинок, обеспечивающая электрический ток в цепи. Во внутреннем участке цепи анионы SO_4^{2-} перемещаются от медного электрода, где их избыток, к цинковому, а катионы Zn^{2+} и Cu^{2+} – в обратном направлении, обеспечивая протекание ионного тока в растворе. Суммарный процесс выражается тем же уравнением реакции, что и при непосредственном взаимодействии окислительно-восстановительных систем Zn^{2+}/Zn и Cu^{2+}/Cu :



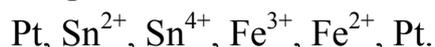
Электрический ток в гальваническом элементе возникает за счет окислительно-восстановительной реакции, протекающей так, что окислительный и восстановительный процессы оказываются разделенными пространственно: на положительном электроде (катоде) происходит процесс восстановления, а на отрицательном (аноде) – процесс окисления.

Необходимое условие работы гальванического элемента – разность потенциалов электродов. Наибольшего значения работа гальванического элемента достигает при изотермическом обратимом проведении реакции. В этом случае разность потенциалов максимальна и называется электродвижущей силой гальванического элемента (ЭДС). При схематической записи гальванического элемента границу раздела между металлом и раствором обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между растворами – двумя чертами. Схема элемента Даниэля – Якоби, например, записывается в виде:



ЭДС элемента (ΔE) равна разности электродных потенциалов Cu и Zn . Так как ЭДС величина положительная, то для ее расчета от потенциала катода вычитают потенциал анода ($\Delta E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = 1,10 \text{ В}$).

В рассмотренном элементе Даниэля – Якоби материал электрода сам участвует в окислительно-восстановительных реакциях. Такие элементы называются элементами с активным растворимым электродом. В окислительно-восстановительных гальванических элементах с инертными электродами металл электрода служит лишь передатчиком электронов. Например,



Один полуэлемент (электрод) представляет собой раствор, состоящий из смеси солей Sn^{2+} и Sn^{4+} , в который погружен платиновый электрод. На поверхности электрода устанавливается равновесие

$\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2e^-$, которое определяет потенциал электрода (в стандартных условиях) $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} = 0,15 \text{ В}$). В другом полуэлементе платиновый электрод погружается в раствор смеси солей Fe^{3+} и Fe^{2+} (например, FeCl_3 и FeCl_2). На его поверхности устанавливается равновесие $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$, характеризующееся в стандартных условиях потенциалом $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ В}$.

Следовательно, при замыкании внешней цепи, состоящей из этих двух полуэлементов, один из них будет выступать анодом ($\text{Pt}/\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$), а второй – катодом ($\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Pt}$), и ЭДС = $0,77 \text{ В} - 0,15 = 0,62 \text{ В}$.

Необходимую для работы гальванического элемента разность потенциалов можно создать, используя одинаковые электроды и один и тот же раствор, но разной концентрации. В этом случае гальванический элемент называется *концентрационным* и работает он за счет выравнивания концентраций растворов.

$$\begin{aligned} & \text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}; \\ & a_1 = 0,1 \text{ моль/л}; \quad a_2 = 0,001 \text{ моль/л}; \\ \text{ЭДС} = \varphi_{\text{К}} - \varphi_{\text{А}} &= \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1 \text{Zn}^{2+}}{a_2 \text{Zn}^{2+}} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{10^{-1}}{10^{-3}} = 0,059. \end{aligned}$$

Топливный элемент

Разновидностью гальванического элемента является *топливный элемент*, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции сгорания газообразного и жидкого топлива превращается непосредственно в электрическую. Особенность топливных элементов состоит в том, что топливо и окислитель подводятся по мере их расходования. Это обеспечивает непрерывность работы источника тока теоретически в течение сколь угодно длительного времени. Одновременно и также непрерывно выводятся продукты окисления.

В качестве окислителя в топливных элементах почти всегда используется или чистый кислород, или кислород воздуха. В качестве топлива применяются водород, гидразин, метанол, водяной и генераторный газы. Наибольшие успехи достигнуты в разработке водородно-кислородного топливного элемента (рис. 9.5).

Рассмотрим работу такого топливного элемента, который представляет собой два электрода специальной конструкции, погруженные в раствор щелочи (КОН). К поверхности одного из них непрерывно подводится водород (топливо), а к другому окислитель (кислород).

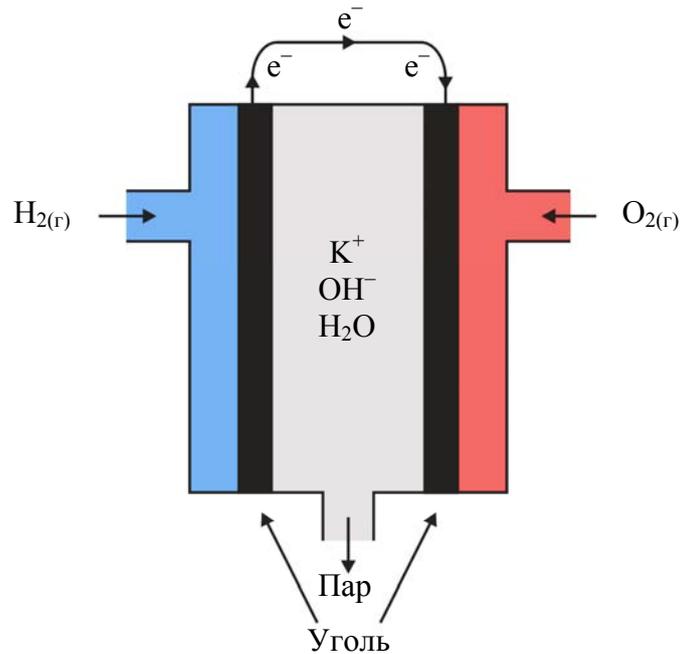
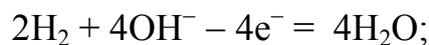
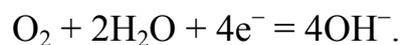


Рис. 9.5. Схема водородно-кислородного топливного элемента со щелочным электролитом

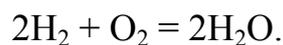
При замыкании внешней цепи на аноде протекает реакция окисления водорода:



на катоде восстанавливается кислород:



По внешней цепи электроны перемещаются от анода к катоду, а в растворе цепь замыкается движением ионов OH^- от катода к аноду. Суммарное уравнение реакции сводится к получению воды:



Для эффективной работы топливного элемента используются катализаторы, которые наносят на электроды.

Важнейшей проблемой топливного элемента является кинетика электродных процессов – даже при очень слабом токе напряжение на клеммах источника быстро падает, так как элемент сильно поляризуется. Только большая скорость реакции окисления и восстановления позволяет получить довольно высокий коэффициент использования топлива. Для снижения поляризации топливного элемента используются пористые электроды с сильно развитой поверхностью, изготовленные из порошков металлов или угля, обладающие каталитическим действием. В качестве катализаторов электродов используются

металлы платиновой группы, серебро, специально обработанные никель и кобальт (поэтому топливные элементы еще являются дорогостоящими). Скорость электродных процессов можно также увеличить путем увеличения температуры и давления.

Топливные элементы вырабатывают постоянный ток низкого напряжения (1–1,1 В), обеспечивают довольно высокий КПД 70% (по сравнению с тепловыми машинами), работают бесшумно и не выделяют вредных продуктов. Топливные элементы использовались в космических кораблях «Джемини» и «Апполон».

9.4. Химические источники тока

Любой гальванический элемент может быть источником постоянного тока. Но лишь немногие удовлетворяют техническим требованиям, которые делают возможным их использование.

В основе некоторых современных сухих батарей, питающих слуховые аппараты, карманные фонари, переносную аппаратуру связи, лежит схема элемента Лекланше, предложенная в 1876 г.

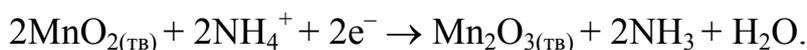


Удобство такого портативного источника тока заключается в том, что все его составные части представляют собой твердые или пастообразные вещества, упаковка которых предотвращает их попадание на окружающие предметы. Анодом сухого элемента служит его цинковая оболочка, а катодом – графитовый стержень, спрессованный в слой оксида марганца (IV) и углерода. В качестве электролита используется паста из хлорида цинка, хлорида аммония и воды. На электродах сухого элемента протекают следующие полуреакции:

– на аноде:



– на катоде:



Суммарная реакция описывается уравнением:



Напряжение такого элемента 1,5 В. *Сухие элементы* представляют собой *первичные химические источники тока*, или гальванический элемент одноразового действия. После разрядки сухой элемент использовать нельзя и его приходится выбрасывать.

Вторичным источником тока являются аккумуляторы. Работоспособность разряженного аккумулятора можно восстановить, зарядив его, т. е. пропустив через него в обратном направлении ток от внешнего источника (электролиз). При зарядке аккумулятор работает как электролизер, а при разрядке – как гальванический элемент. Процессы заряда аккумуляторов осуществляются многократно. В табл. 9.3. приведены характеристики наиболее распространенных гальванических элементов.

Таблица 9.3

**Некоторые гальванические элементы,
применяемые в промышленности и на транспорте**

Название элемента. Электрохимическая схема	Электрохимические процессы	$\Delta\varphi^\circ$, В
Марганцево-магниевый $\text{Mg} \text{MgBr}_2 \text{MnO}_2 \text{C}$	А: $\text{Mg} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ К: $2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^-$	2,0
Свинцово-цинковый $\text{Zn} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{PbO}_2 \text{Pb}$	А: $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ К: $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$	2,5
Серебряно-цинковый с оксидом серебра $\text{Zn} \text{KOH} \text{Ag}_2\text{O} \text{Ag}$	А: $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ К: $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	1,85
Кислородно-цинковый $\text{Zn} \text{NH}_4\text{Cl} \text{O}_2 \text{C}$	А: $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ К: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ К: $4\text{OH}^- + 4\text{NH}_4^+ \rightarrow 4\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,4
Свинцово-кадмиевый $\text{Cd} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{PbO}_2 \text{Pb}$	А: $\text{Cd} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}^{2+}$ К: $\text{PbO}_2 + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$	2,2

Наиболее распространенным является свинцовый (кислотный) аккумулятор. Свинцовый аккумулятор представляет собой систему свинцовых перфорированных пластин, заполненных губчатым свинцом и являющихся катодом, а положительным электродом служит оксид свинца PbO_2 , впрессованный в свинцовую решетку. В качестве электролита используется 30%-ный раствор серной кислоты. Схема аккумулятора:



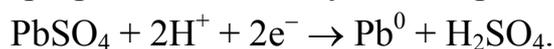
При погружении пластин в серную кислоту на их поверхности образуется труднорастворимая соль – сульфат свинца PbSO_4 . В этом состоянии электроды имеют одинаковый химический состав и окислительно-восстановительное взаимодействие невозможно – аккумулятор

разряжен. Поэтому предварительно проводят зарядку аккумулятора, пропуская через него постоянный электрический ток от внешнего источника. Процессы, протекающие при зарядке, подобны процессам при электролизе.

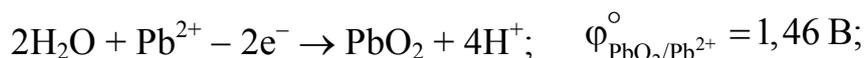
На катоде (–) происходит процесс восстановления:



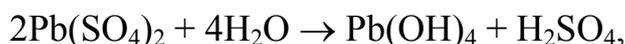
Этой реакции разряда соответствует электрохимическая реакция



На аноде (+) ионы Pb^{2+} окисляются:



Образующаяся соль подвергается гидролизу:



с последующим разложением $\text{Pb}(\text{OH})_4 = \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, т. е. конечным результатом является образование оксида свинца (IV) PbO_2 .

Таким образом, после зарядки один электрод аккумулятора представляет собой губчатый металлический свинец, а другой – оксид свинца (IV).

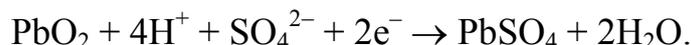
Общее химическое уравнение процесса зарядки:



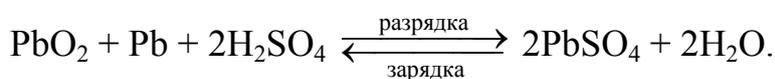
При работе аккумулятора (разрядке) процессы на электродах протекают в обратном направлении. Окисление на аноде:



восстановление на катоде:



Суммарная реакция:



В процессе зарядки концентрация кислоты увеличивается, а в процессе разрядки наоборот, уменьшается. Относительная плотность серной кислоты указывает насколько разряжен аккумулятор. ЭДС свинцового аккумулятора достигает 2,1 В.

Напряжение при заряде выше ЭДС и растет в течение заряда. В конце напряжение достигает значения, достаточного для электролиза

воды, тогда начинается выделение водорода и кислорода, поэтому выделение пузырьков газа (кипение) служит признаком окончания заряда аккумулятора.

При разрядке аккумулятора его ЭДС и напряжение падают. Если напряжение упадет ниже 1,7 В, на электродах начинается образование пленки PbSO_4 особой кристаллической структуры (так называемое сульфатирование), которая изолирует электроды от электролита. Вследствие этого недопустимо снижение напряжения до 1,7 В.

Свинцовый аккумулятор обладает высоким КПД ($\approx 80\%$), высокой ЭДС, простотой и невысокой ценой. Недостатки – небольшая удельная энергия $\approx 20\text{--}30 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ и малый срок службы (от 2 до 5 лет).

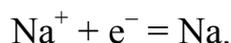
9.5. Электролиз

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Процессы окисления и восстановления и в этом случае пространственно разделены: они протекают на разных электродах. На отрицательном электроде (катоде) происходит восстановление катионов, а на положительном электроде (аноде) – окисление анионов. Характер протекания электродных процессов при электролизе зависит от многих факторов: состава электролитов, материала электрода, режима электролиза (силы тока, температуры).

Электролиз расплавов и растворов электролитов

В качестве примера рассмотрим электролиз расплава бромида натрия. В расплаве соли бромида натрия NaBr существуют ионы Na^+ и Br^- . При подведении напряжения к электродам через расплав начнет протекать электрический ток.

Катионы Na^+ подходят к катоду и восстанавливаются до металлического натрия за счет электронов, поступающих к электроду от внешнего источника:



К аноду подходят бромид-ионы Br^- и окисляются до Br_2 , отдавая электроны во внешнюю цепь:



Общая реакция электрохимического разложения вещества представляет собой сумму двух электродных реакций, и для бромида натрия она выразится уравнением:

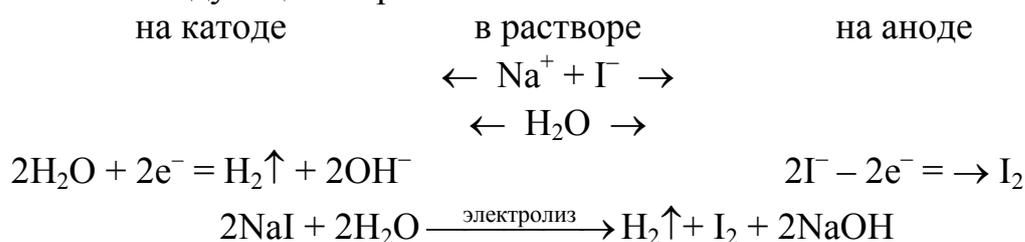


Электролиз водных растворов электролитов

Такой электролиз осложняется участием в электродных реакциях молекул воды, способных восстанавливаться на катоде ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, $\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^\circ = -0,8277 \text{ В}$) и окисляться на аноде ($2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ = 1,229 \text{ В}$). На электродах возможна разрядка и ионов H^+ , и OH^- , относительная концентрация которых определяется средой.

Из нескольких возможных параллельных электродных процессов будет протекать тот, осуществление которого требует меньшей затраты энергии. Критериями, определяющими преимущества того или иного электрохимического процесса, служат величины электродных потенциалов соответствующих равновесных систем.

В общем случае на аноде легче окисляются атомы, молекулы или ионы с наименьшим электродным потенциалом, а на катоде восстанавливаются те ионы, молекулы, атомы, потенциалы которых наиболее высокие. Например, при электролизе нейтрального водного раствора NaI на катоде будут восстанавливаться молекулы воды, так как $\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^\circ = -0,8277 \text{ В}$, а $\varphi_{\text{Na}^+/\text{Na}}^\circ = -2,71 \text{ В}$. Окисляются же на аноде ионы I^- , так как $\varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^\circ = 0,5355 \text{ В}$, а $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ = 1,229 \text{ В}$. Схематически это можно записать следующим образом:



Для качественного предсказания результатов электролиза водных растворов электролитов можно руководствоваться следующими практическими правилами.

Процессы на катоде

1. В первую очередь восстанавливаются катионы металлов, имеющие электродный потенциал положительнее водородного (от Cu^{2+} до Au^{3+}).

2. Катионы металлов, электродные потенциалы которых отрицательнее потенциала алюминия включительно, не восстанавливаются, на катоде идет восстановление молекул воды или ионов H^+ .

3. При электролизе солей металлов, электродные потенциалы которых находятся между потенциалами алюминия и водорода, на катоде выделяются совместно как металлы, так и водород.

Если электролит содержит катионы различных металлов, то при электролизе восстановление их на катоде протекает в порядке уменьшения стандартного электродного потенциала соответствующего металла. Так из смеси Sn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} сначала будут восстанавливаться катионы меди, $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = 0,3419$ В, затем катионы олова $\varphi_{Sn^{2+}/Sn}^{\circ} = -0,1375$ В и, наконец, катионы хрома $\varphi_{Cr^{3+}/Cr}^{\circ} = -0,744$ В.

Процессы на аноде

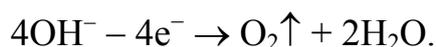
Характер окислительных процессов зависит от материала электрода. Различают *нерастворимые* (инертные) электроды и *растворимые* (активные) электроды.

Инертные электроды изготавливают обычно из платины, графита, иридия. В процессе электролиза они служат лишь для передачи электронов во внешнюю цепь. При использовании инертных электродов:

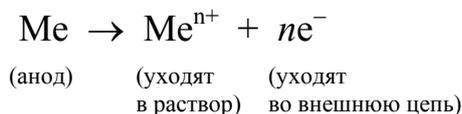
1) в первую очередь окисляются анионы бескислородных кислот в порядке возрастания их $\varphi^{\circ}(S^{-2}, I^{-}, Br^{-}, Cl^{-})$;

2) при электролизе водных растворов, содержащих анионы кислородсодержащих кислот (CO_3^{2-} , NO_3^{-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), на аноде окисляются молекулы воды;

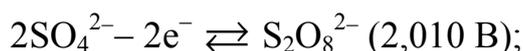
3) в щелочных растворах окисляются гидроксид-ионы:



При использовании растворимых анодов (из меди, цинка, никеля, серебра и т. д.) анодному окислению будет подвергаться сам материал анода.



Так, например, при электролизе раствора сульфата меди с медным анодом происходит его растворение, поскольку потенциал системы $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^{-}$ (0,3419 В) меньше потенциалов других возможных анодных процессов:

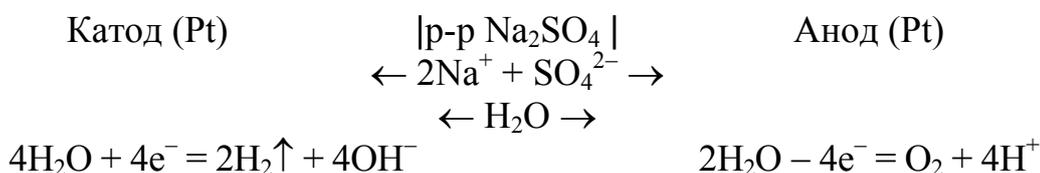


Как будет показано ниже, указанные правила не являются догмой, а руководством к действию, и зачастую процессы на аноде и катоде осложняются, так как на практике электрохимические процессы проводят в условиях, отличных от стандартных.

Рассмотрим примеры электролиза водных растворов.

Пример 1. Электролиз раствора сульфата натрия с инертными электродами.

Схематически процесс можно представить так:

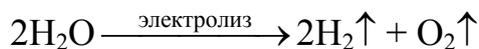


Из вышеприведенной схемы видно, что если катодное и анодное пространство будут разделены перегородкой, то в прикатодном пространстве будут накапливаться катионы Na⁺ и гидроксид-анионы, образующиеся в результате восстановления воды. При упаривании воды из этого раствора может быть выделен NaOH. Около анода среда становится кислой из-за окисления воды, в результате чего в этой области накапливается серная кислота.

Если катодное и анодное пространство не разделены перегородкой, то ионы H⁺ и OH⁻ образуют воду:

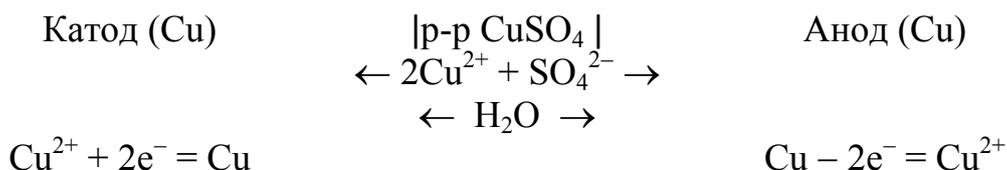


Электролиз водного раствора Na₂SO₄ в конечном итоге сводится к электролизу воды, которая окисляется на аноде и восстанавливается на катоде.



Пример 2. Электролиз водного раствора сульфата меди с использованием электродов из меди.

Схематически процесс можно изобразить следующим образом:



Медный анод растворяется, ионы меди Cu^{2+} перемещаются к катоду и там восстанавливаются до свободного металла. При равных площадях электродов количество соли в растворе остается неизменным: сколько меди растворяется на аноде, столько же ее восстанавливается на катоде.

Напряжение (потенциал) разложения электролита. Поляризация электродов

Протекание электрического тока через ванну для электролиза приводит к сдвигу потенциалов от их равновесных значений, отвечающему определенной плотности тока, т. е. к *поляризации электродов*.

Рассмотрим электролиз 0,1 М раствора HCl. Если к электродам приложить небольшую разность потенциалов от внешнего источника тока, а затем постепенно ее увеличивать, то можно зафиксировать изменение силы тока в цепи в зависимости от приложенного напряжения (рис. 9.6). Лишь при определенном напряжении (1,3 В) происходит резкое увеличение тока в цепи и одновременно начинается видимое разложение электролита.

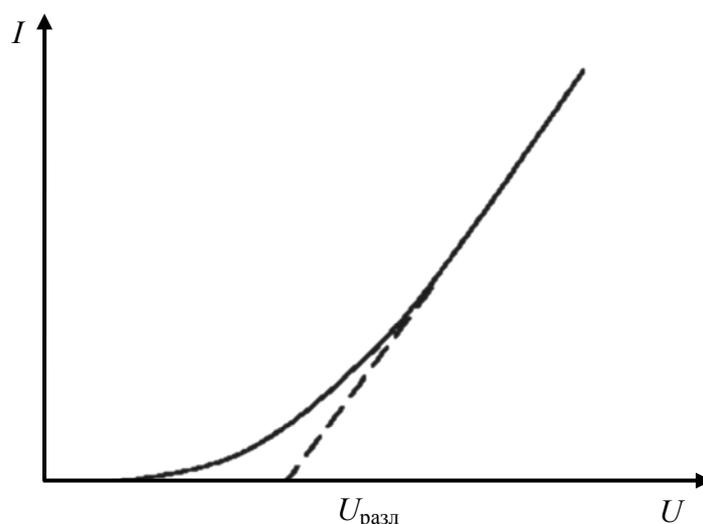
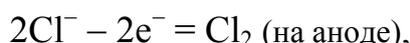
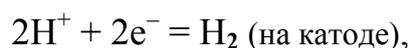


Рис. 9.6. Зависимость силы тока от напряжения при электролизе

При электролизе водного раствора серной кислоты это напряжение – 1,7 В, а для раствора сульфата натрия – 2,3 В. То есть каждому электролиту свойственно определенное минимальное напряжение, которое необходимо приложить к раствору, чтобы начался электролиз. Такое необходимое напряжение получило название «напряжение разложения» ($U_{\text{разл}}$).

Это объясняется тем, что катодный и анодный процессы:



для раствора HCl сопровождаются химической поляризацией электродов, обусловленной превращением катода в водородный электрод, а анода в хлорный с соответствующими потенциалами.

В результате химической поляризации электродов возникает гальванический элемент, электродвижущая сила которого равна $\Delta\phi_{\text{пол}} = \phi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^\circ - \phi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 1,36 - 0,00 = 1,36 \text{ В}$ и имеет направление противоположное внешней ЭДС. *Возникновение обратной ЭДС при электролизе, называемой ЭДС поляризации, составляет сущность явления поляризации при электролизе.* Поэтому электролиз возможен при условии компенсации ЭДС поляризации внешним напряжением. На практике напряжение разложения оказывается много больше ЭДС поляризации, так как необходимо скомпенсировать еще и водородное перенапряжение на катоде, и хлорное перенапряжение на аноде, вызванные замедленностью реакции разряда.

Таким образом, в общем случае напряжение, при котором будет происходить электролиз (напряжение разложения), складывается из ЭДС поляризации ($\Delta\phi_{\text{пол}} = \phi_{\text{А}} - \phi_{\text{К}}$), анодного и катодного перенапряжения ($\eta_{\text{А}}$ и $\eta_{\text{К}}$), омического падения напряжения на электролите ($\Delta U_{\text{эл}}$):

$$U_{\text{разл}} = \Delta\phi_{\text{пол}} + \eta_{\text{А}} + \eta_{\text{К}} + \Delta U_{\text{эл}}.$$

Перенапряжение для катодных реакций, в процессе которых выделяются металлы, обычно невелико. Так, для меди и цинка $\eta_{\text{К}}$ достигает несколько десятков милливольт. Ртуть, серебро, олово, свинец выделяются из водных растворов солей почти без перенапряжения. Наибольшее перенапряжение достигается у металлов семейства железа, доходя до нескольких десятых долей вольта. Очень велико перенапряжение при выделении водорода (водородное перенапряжение). Оно очень сильно зависит от природы катода и состояния его поверхности.

Водородное и кислородное перенапряжения имеют большое прикладное значение и должны учитываться при электролизе водных растворов. Их роль в процессах очень различна. Она носит отрицательный характер, например, при промышленном получении кислорода и водорода электролитическим способом, так как перенапряжение связано с дополнительным расходом электроэнергии в этом случае, и положительный – при электролитическом получении металлических покрытий, при зарядке кислотных аккумуляторов и т. д.

Законы электролиза

Количественная характеристика электролиза выражается двумя законами Фарадея.

1. Масса вещества, выделяющегося на электродах, прямо пропорциональна количеству прошедшего через электролит электричества:

$$m = K_{\text{Э}} \cdot Q = K_{\text{Э}} \cdot I \cdot t,$$

где m – масса выделившегося вещества, г; $K_{\text{Э}}$ – электрохимический эквивалент вещества, выделившегося на электродах при протекании тока силой в 1 А в течение 1 с (или количеством электричества в 1 Кл); Q – количество электричества, Кл; I – сила тока, А; t – время, с.

2. При электролизе различных электролитов равные количества электричества выделяют на электродах массы веществ, пропорциональные молярным массам их эквивалентов:

$$K_{\text{Э}} = \frac{M_{\text{Э}}}{F}; \quad m = \frac{M_{\text{Э}}}{F} I \cdot t,$$

где F – число Фарадея; $M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента.

Если $I \cdot t = F = 96485$ Кл, то $m = M_{\text{Э}}$. Для химического превращения молярной массы эквивалента любого вещества необходимо пропустить через электролит количество электричества, равное числу Фарадея (96485 Кл).

На законах Фарадея основан один из точных способов измерения количества электричества, прошедшего в системе. Для этого служат приборы, называемые кулонометрами.

Вследствие параллельных побочных процессов масса вещества, получаемого при электролизе, оказывается часто меньше той, которая соответствует количеству прошедшего электричества. Отношение массы реально выделенного вещества на электроде к теоретической и умноженное на 100% называют выходом по току:

$$\eta_{\text{Э}} = \frac{m_{\text{экс}}}{m_{\text{теор}}} 100\%.$$

9.6. Коррозия

Коррозией называется процесс самопроизвольного разрушения металлов под влиянием внешней среды.

Вред, причиняемый коррозией, весьма велик. По имеющимся данным, примерно треть получаемого металла выбывает из технического употребления из-за коррозии.

В процессе коррозии происходит переход из металлического состояния в ионное. *Коррозия* – самопроизвольный процесс, сопровождается уменьшением свободной энергии ($\Delta G^\circ < 0$), увеличением энтропии системы и определенным энергетическим эффектом.

В некоторых случаях коррозия поражает всю поверхность, в других – часть ее. Характер разрушения зависит от свойств металла и условий протекания процесса. На рис. 9.7 представлены различные виды коррозионных разрушений: сплошное равномерное (*а*), сплошное неравномерное (*б*), структурно-избирательное (*в*), пятнами (*г*), язвами (*д*), точками (питтинг) (*е*), подповерхностное (*ж*), межкристаллитное (*з*). Наиболее опасными являются питтинг и межкристаллитное разрушения.

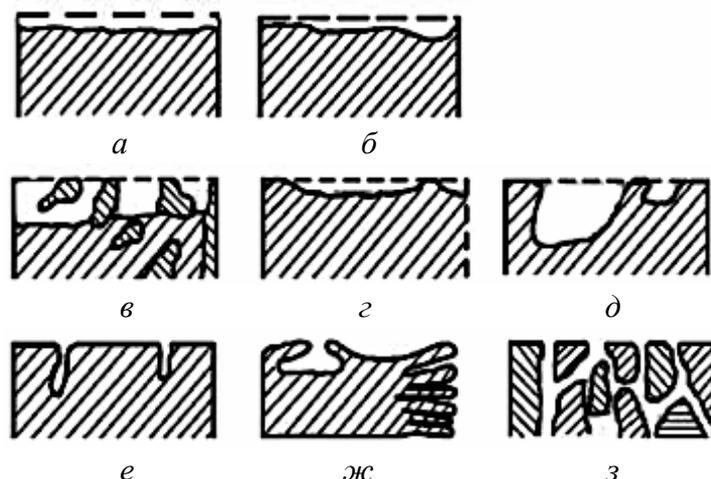


Рис. 9.7. Виды коррозионных разрушений

По принципу протекания все коррозионные процессы принято подразделять на химические и электрохимические.

Химическая коррозия

Химическая коррозия обусловлена взаимодействием металла с сухими газами или жидкостями, не проводящими электрический ток. Химической коррозии подвергаются детали и узлы машин, работающих в атмосфере кислорода, галогенов, при высоких температурах (турбинные, ракетные двигатели, оборудование химических производств).

Механизм реакции сравнительно прост. Продукты реакции образуются на тех участках металлической поверхности, которые вступили в реакцию. Так, на железе при 250–300 °С появляется видимая пленка оксидов, при 600 °С и выше поверхность металла покрывается слоем окалина, состоящей из оксидов железа различной степени окисления (FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃). Окалина не может защитить металл от дальнейшего окисления, так как содержит трещины и поры, которые позволяют проникать кислороду к металлу. При повышении температуры свыше 800 °С скорость окисления железа резко увеличивается.

Образующиеся на металле оксидные пленки часто препятствуют дальнейшему окислению (образуется так называемая «защитная» пленка, которая препятствует проникновению к металлу как газов, так и жидкостей). Защитными свойствами обладает только та пленка, которая может покрывать сплошь весь металл. Расчеты показывают, что это возможно, если объем оксида металла больше объема самого металла, пошедшего на образование этого оксида:

$$V_{\text{окс}} / V_{\text{Me}} > 1.$$

Для щелочных и щелочно-земельных металлов это условие не соблюдается ($V_{\text{окс}} / V_{\text{Me}} < 1$). Такие пленки защитными свойствами не обладают, и эти металлы ввиду своей химической активности принадлежат к числу коррозионно нестойких. На алюминии и хrome образуются хорошие защитные пленки, благодаря чему металлы в атмосферных условиях коррозионно стойки (хотя химически активны). Толщина таких пленок крайне мала. Они состоят всего из нескольких слоев молекул и могут быть обнаружены только специальными оптическими методами.

Если металл, покрытый пленкой, продолжает корродировать, то это означает, что имеет место диффузия атомов кислорода сквозь пленку к металлу, а атомов металла – в обратном направлении. Диффузия металла и кислорода в слое твердого защитного оксида может происходить по одному из двух возможных механизмов:

- а) движение ионов в междуузельном пространстве кристаллической решетки;
- б) движение ионов по пустым узлам решетки.

Первый механизм задействован при образовании пленок ZnO, CdO, BeO, Al₂O₃; второй – Cu₂O, FeO, NiO, CoO, ZrO₂, TiO₂.

Диффузия катионов в защитной пленке сопровождается одновременным перемещением в том же направлении эквивалентного числа электронов в междуузлиях при первом механизме и по «электронным

дефектам» (катионом с более высокой валентностью) при втором механизме. При повышении температуры окисление металлов на воздухе происходит более интенсивно (увеличивается скорость диффузии).

Электрохимическая коррозия

Разрушение металла при соприкосновении с электролитом с возникновением в системе электрического тока называется *электрохимической коррозией*.

В атмосферных условиях роль электролита играет водная пленка на металлической поверхности, в которой часто растворены электропроводящие примеси. Electroдами обычно являются металлы и примеси, в них содержащиеся. В качестве примера рассмотрим действие серной кислоты на железо, содержащее примесь меди. При таком контакте возникает множество микроскопических гальванических элементов.

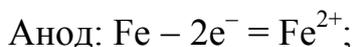


$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,447 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,3419 \text{ В}.$$

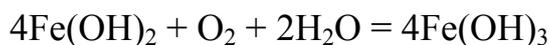
Более активный металл железо окисляется, посылая электроны атомам меди и переходит в раствор в виде ионов Fe^{2+} , а ионы водорода разряжаются (восстанавливаются) на меди.

Помимо этого, железо может растворяться и при непосредственном взаимодействии с кислотой ($\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$), но опыт показывает, что скорость этой реакции мала по сравнению со скоростью растворения железа как анода гальванопары. Механизм коррозии в кислой и нейтральной среде различен.

Рассмотрим коррозию технического железа на воздухе, когда оно покрыто влажной пленкой (рис. 9.8), или находится в растворе электролитов с небольшой концентрацией гидроксид-ионов. В качестве анода здесь служит основной металл – железо, катодом являются примеси, содержащиеся в металле, например, зерна графита:



Ионы OH^- соединяются с перешедшими в раствор ионами Fe^{2+} .



Согласно теории электрохимической коррозии при соприкосновении металла с электролитом на его поверхности возникает множество микрогальванических элементов. При этом анодами являются частицы металлов, катодами – загрязнения, примеси и участки металла, имеющие более положительный потенциал. Механическая обработка изменяет электродный потенциал, поэтому соприкосновение двух участков металла, деформированного и недеформированного, достаточно для появления разности потенциалов. Корродировать будет деформированный участок. Разность потенциалов возникает и там, где соприкасаются обнаженный и покрытый пленкой участки.

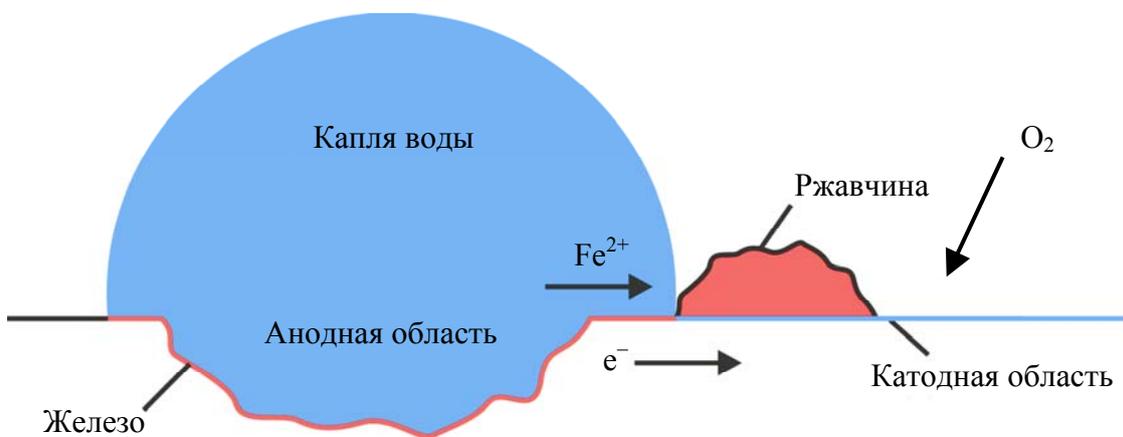


Рис. 9.8. Схема коррозии технического железа на воздухе

Ионы и молекулы, связывающие электроны в катодном процессе, называют деполаризаторами, поэтому часто говорят о водородной деполаризации в кислой и кислородной деполаризации в нейтральной и слабощелочной средах.

Поскольку электрохимическая коррозия обусловлена деятельностью гальванических элементов, можно сделать вывод, что факторы, способствующие работе гальванических элементов, усиливают коррозию. Скорость коррозии тем больше, чем дальше отстоят в ряду напряжений металлы, из которых образовалась гальваническая пара. Скорость коррозии возрастает с ростом температуры и с увеличением концентрации окислителя в растворе.

Нередко продукты коррозии оказываются малорастворимыми в данной среде и своим присутствием защищают металл от дальнейшего разрушения. Например, железо в щелочных растворах, свинец в разбавленной серной кислоте коррозионно стойки вследствие образования пленок $\text{Fe}(\text{OH})_2$, PbSO_4 .

Большое значение в процессах коррозии имеют поляризация электродов, образование пленок на металлах, перенапряжение водорода. Если бы в коррозионных процессах не происходило поляризации электродов (см. с. 122), то процессы коррозии протекали бы с такой скоростью, что железо и ряд других металлов потеряли бы свое значение в технике.

Подземная (почвенная) коррозия

Под влиянием веществ, растворимых в почве, или под действием блуждающих токов происходит разрушение газо- и нефтепроводов, оболочек кабелей, металлических конструкций, свай – *почвенная коррозия*.

Интенсивность почвенной коррозии зависит от агрессивности действующих кислот, органических соединений и от деятельности бактерий. Наиболее активными считаются торфянистые и болотистые почвы, особенно под действием блуждающих токов, исходящих от электроустановок, работающих на постоянном токе, трамваев, метро, электрических железных дорог. Блуждающие токи вызывают появление на металлических предметах (трубопроводах, кабелях, рельсах) участков входа и выхода постоянного тока, т. е. образование катодных и анодных зон на металле (анодные зоны – места выхода тока – подвергаются коррозии). Блуждающие токи от источников переменного тока вызывают слабую коррозию изделий из стали и сильную у изделий из цветных металлов.

Резко увеличивают коррозию ионы хлора, брома, йода.

Методы защиты от коррозии

Широко применяются следующие методы защиты металлических конструкций от коррозии.

1. Защитные покрытия.
2. Антикоррозионное легирование металла.
3. Электрохимическая защита.
4. Обработка коррозионной среды.
5. Разработка и производство новых металлических конструктивных материалов повышенной коррозионной устойчивости.

Выбор одного из методов защиты основывается не только на технических соображениях, но и на экономических расчетах. Наиболее дешевым и распространенным методом являются лакокрасочные покрытия.

Наличие пассивных пленок, образующихся в атмосфере на поверхности таких металлов, как алюминий, титан, хром, никель, значительно повышает их коррозионную стойкость. Защитная способность этих пленок зависит от плотности и электронной проводимости. Пассивные пленки наносят искусственно на такие металлы, как алюминий, железо (воронение железа), медь, магний.

Такие искусственно созданные пленки имеют значительно большую толщину и обладают большей механической и противокоррозионной стойкостью. Широко используют жаростойкое легирование, т. е. введение в состав сплава компонентов, повышающих жаростойкость. Например, для повышения коррозионной стойкости стали в нее вводят легирующие элементы – хром, никель, титан, вольфрам, присутствие которых обеспечивает возникновение на поверхности сплошных пассивных пленок.

Для защиты от коррозии используют металлические покрытия. По характеру защитного действия различают анодные и катодные покрытия. К анодным покрытиям относятся такие покрытия, в которых покрываемый металл обладает в данной среде более отрицательным электродным потенциалом (оцинкованное железо). К катодным относятся покрытия из менее активных металлов (луженое железо, никелевое покрытие железа).

Пока слой, покрывающий основной металл, полностью изолирует его от воздействия окружающей среды, принципиального различия между этими двумя видами покрытий нет. При нарушении целостности покрытия создаются совершенно различные условия. В порах цинкового покрытия на железе при образовании микрогальваноэлемента цинк является анодом, а железо – катодом. Цинк растворяется в электролите, а железо не будет разрушаться до тех пор, пока сохраняется цинковое покрытие. Никелевое покрытие на железе – катодное. При образовании микрогальваноэлемента железо выполняет роль анода и разрушается.

Для защиты от коррозии в коррозионную среду вводят небольшое количество добавок, или замедлителей коррозии (ингибиторов), которые в зависимости от среды разделяют на парофазные (или летучие) и жидкофазные. В качестве жидкофазных ингибиторов для нейтральных растворов применяют в основном неорганические ингибиторы анионного типа (нитриты, хроматы, фосфаты). Их тормозящее действие сводится к образованию или оксидных пленок, или пленок труднорастворимых соединений, в результате которого потенциал сдвигается в область более положительных значений. Ингибиторами

кислотной коррозии, как правило, являются органические соединения, которые, абсорбируясь на поверхности металла, тормозят как анодный, так и катодный процесс.

В агрессивных средах (морская вода, почва) применяют электрохимический метод защиты. В промышленности часто применяют так называемую протекторную защиту. К стальной конструкции (корпус судна, трубопровод) присоединяют пластины цинка или цинка с алюминием. При этом образуется макрогальванический элемент, где роль анода выполняет цинк, а защищаемая конструкция становится катодом, коррозия конструкции вследствие сдвига потенциала уменьшается или вообще прекращается.

В других методах, называемых катодной защитой, аналогичный результат достигается присоединением защищаемого металла к отрицательному полюсу внешнего источника.

Сравнительно легкопассивирующие металлы, такие, как титан, никель, нержавеющая сталь, можно защитить от коррозии, присоединяя их к положительному полюсу генератора (так называемая анодная защита). Анодную плотность тока доводят до величины, которая приводит к полной пассивации, в результате чего металл перестает растворяться. Этот метод применяют для защиты конструкции от коррозии в сильно агрессивных средах.

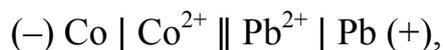
Пример 1. Цинковую пластинку погрузили в раствор ее соли, где $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,01$ моль/л. Вычислить электродный потенциал цинкового электрода.

Решение. Согласно уравнению Нернста:

$$\varphi = -0,762 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -0,762 - 0,059 = -0,821 \text{ В.}$$

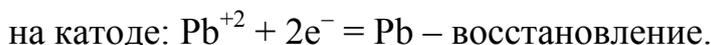
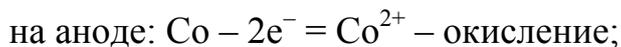
Пример 2. Составить схему гальванического элемента, в котором электродами являются кобальт и свинец, опущенные в растворы, где $C_{\text{Co}^{2+}} = C_{\text{Pb}^{2+}} = 1$ моль. Какой металл служит анодом? Написать уравнение реакции, протекающей в элементе, и вычислить его ЭДС.

Решение. Схема гальванического элемента

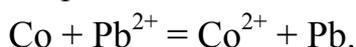


где вертикальная черта обозначает поверхность раздела между металлом и раствором, а две черты – границу раздела двух жидких фаз (обычно это пористая перегородка или соединительная трубка,

заполненная раствором электролита). Кобальт имеет меньший потенциал ($-0,28$ В) и является анодом, на котором протекает окисление. Свинец, потенциал которого равен $-0,13$ В, выступает в качестве катода:



Для получения уравнения реакции, характеризующей работу данного гальванического элемента, необходимо суммировать уравнения анодного и катодного процессов:



Так как $C_{\text{Co}^{2+}} = C_{\text{Pb}^{2+}} = 1$ моль/л, то ЭДС элемента равна разности стандартных электродных потенциалов катода и анода:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} - \varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^{\circ} = -0,13 - (-0,28) = 0,15 \text{ В}.$$

Пример 3. Составить схему электролиза раствора хлорида меди (II) с угольными электродами.

Решение. Раствор содержит ионы Cu^{2+} и Cl^- . При пропускании электрического тока ионы Cu^{2+} направляются к катоду, а ионы Cl^- – к аноду. Принимая от катода электроны, ионы Cu^{2+} восстанавливаются до меди. Катод покрывается слоем меди. Ионы Cl^- , достигая анода, отдают ему электроны и превращаются в молекулы Cl_2 . У анода выделяется хлор.

Схема электролиза раствора CuCl_2 .



Пример 4. Составить схему электролиза раствора сульфата натрия.

Решение. Раствор содержит ионы Na^+ , SO_4^{2-} и молекулы воды, находящиеся в равновесии с ионами H^+ и OH^- : $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

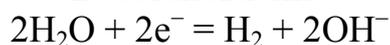
Поскольку ионы натрия – это ионы щелочного металла, т. е. натрий в ряду напряжения находится левее водорода, то у катода выделяется H_2 из воды. Анионы SO_4^{2-} содержат кислород, поэтому у анода в основном выделяется O_2 из воды. В то же время у катода образуется

раствор щелочи NaOH, а у анода – раствор кислоты H₂SO₄. Схема электролиза раствора Na₂SO₄.



(–) Катод
Na⁺, H₂O

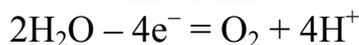
Восстановление



Раствор у катода
Na⁺ + OH⁻ = NaOH.

(+) Анод
SO₄²⁻, H₂O

Окисление



Раствор у анода
SO₄²⁻ + 2H⁺ = H₂SO₄.

Лабораторная работа № 8 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Опыт 1. Вытеснение водорода из кислоты металлами.

В пять пробирок, содержащих по 1–2 мл раствора соляной кислоты, поместить: в первую – кусочек магния, во вторую – цинка, в третью – меди, в четвертую – алюминия, в пятую – железа. Что наблюдается? Сделать вывод о расположении этих металлов в ряду стандартных электродных потенциалов.

Опыт 2. Вытеснение одних металлов другими из растворов солей.

В пробирки налить по 1–2 мл растворов солей цинка, железа (II), свинца, меди и серебра и опустить в них по кусочку цинка. Что происходит? Повторить опыт, заменив цинк медью. Что наблюдается? Написать уравнения реакций. Расположить взятые металлы в ряд по их активности и сравнить стандартные электродные потенциалы этих металлов.

Опыт 3. Химические реакции при контакте металлов.

В пробирку с 1–2 мл разбавленной серной кислоты поместить кусочек цинка. Что наблюдается? Опустить в раствор кислоты медную проволоку так, чтобы она не касалась цинка. Что происходит? Коснуться этой проволокой цинка. Что наблюдается на поверхности металлов? Объяснить сущность проведенного опыта.

Опыт 4. Коррозия металлов.

а) Коррозия при контакте металлов.

На кусочках меди и цинка закрепить тонкую железную проволоку так, чтобы между металлами был тесный контакт (можно исполь-

зовать канцелярские скрепки). Поместить эти металлы в две пробирки с разбавленной серной кислотой. Добавить в каждую пробирку по две капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ (реактив на ион Fe^{2+}). Что наблюдается? Объяснить процессы, происходящие в каждой пробирке.

б) Взаимодействие олова с кислотой в присутствии иона Cu^{2+} .

В две пробирки налить по 2–3 мл разбавленной серной кислоты, в одну из пробирок добавить несколько капель раствора сульфата меди. В обе пробирки поместить по кусочку олова. В какой из пробирок водород выделяется более интенсивно и почему?

Опыт 5. Гальванический элемент.

Собрать гальванический элемент по схеме (рис. 9.9).

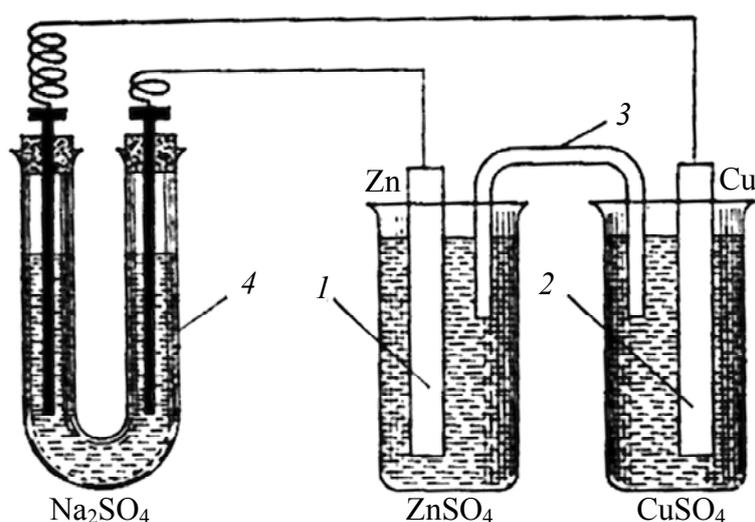


Рис. 9.9. Гальванический элемент:

1 – цинковый электрод; 2 – медный электрод;
3 – электролитический ключ; 4 – раствор Na_2SO_4

В один стакан налить 1 М раствор сульфата цинка и поместить цинковый электрод, во второй – 1 М раствор сульфата меди и внести медный электрод. Соединить стаканы стеклянной трубкой с раствором хлорида калия. U-образную трубку, выполняющую роль электролизера, заполнить раствором сульфата натрия, добавив к нему несколько капель фенолфталеина. Опустить в эту трубку очищенные концы медных проводов, соединенных с цинковым и медным электродами. Как меняется цвет индикатора в U-образной трубке? Написать уравнения химических реакций, происходящих на электродах гальванического элемента. Какой электрод играет роль анода? Привести схему электролиза раствора сульфата натрия.

Опыт 6. Электролиз раствора йодида калия.

В U-образную трубку налить раствор йодида калия, к которому добавлено несколько капель фенолфталеина и крахмального клейстера. Опустить в трубку графитовые электроды и присоединить их к источнику постоянного тока. Как меняется окраска растворов у электродов? Составить схему электролиза водного раствора йодида калия.

Контрольные задания

1. Что называется стандартным электродным потенциалом металла?
2. Как построен ряд напряжений металлов? Какой вывод о восстановительных свойствах металлов и их ионов можно сделать исходя из положения металла в ряду напряжения?
3. Серебро не вытесняет водород из разбавленных кислот (почему?). Однако, если к серебру, опущенному в кислоту, прикоснуться цинковой палочкой, то на нем начинается бурное выделение водорода. Объяснить это явление. Какая химическая реакция при этом происходит?
4. Растворяются ли в разбавленной соляной кислоте железо, ртуть, серебро?
5. Будет ли реагировать цинк с растворами хлорида натрия, сульфата меди, сульфата магния, нитрата ртути?
6. Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель – катод, а в другом – анод. Написать уравнения реакций, протекающих при работе этих элементов.
7. Составить схемы электролиза водных растворов AgNO_3 , KCl , Na_2CO_3 при угольных электродах.
8. Через растворы NaCl и Na_2SO_4 пропускали в течение некоторого времени постоянный ток. Изменилось ли от этого количество соли в том или другом случае? Ответ мотивировать, составив электронные уравнения процессов, идущих на аноде и катоде.
9. Можно ли получить любой металл электролизом водного раствора его соли? Составить схемы электролиза водных растворов CuSO_4 и NaCl при угольных электродах.
10. Какие процессы окисления-восстановления протекают на катоде и на аноде при электролизе водного раствора NiCl_2 , если анод: а) никелевый; б) угольный?
11. При пропускании электрического тока через раствор CuSO_4 за 30 мин выделилась медь массой 1 г. Определить силу тока.

12. Рассчитать электрохимические эквиваленты цинка, серебра.

13. Сколько времени надо пропускать электрический ток силой 20 А через раствор кислоты, чтобы получить водород объемом 28 л, измеренный при нормальных условиях?

14. В каком направлении будут перемещаться электроны по проволоке, соединяющей электроды, в гальванических элементах, которые состоят: а) из никеля и серебра, опущенных в растворы их солей; б) из меди и ртути, погруженных в растворы их солей? Написать уравнения реакций, протекающих у электродов в обоих элементах.

15. Как построить гальванический элемент из следующих материалов: цинк, раствор нитрата цинка, ртуть, раствор нитрата ртути? Какие химические реакции протекают при работе этого элемента? Определить стандартную ЭДС данного гальванического элемента.

16. В чем сущность электрохимической коррозии металлов? Почему химически чистый цинк очень медленно вытесняет водород из кислот, а технический – интенсивно?

17. Привести примеры и объяснить сущность анодной и катодной защиты металлов от коррозии. В чем заключается принцип протекторной защиты от коррозии?

18. Железные детали часто хромируют. Как влияет это покрытие на коррозионную устойчивость железных изделий. Какое это покрытие – анодное или катодное?

19. Как протекает коррозия, если слой никеля на железе нарушен?

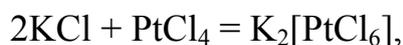
20. Железная тара, используемая для транспортировки концентрированной серной кислоты, после освобождения от кислоты быстро корродирует. Чем это можно объяснить?

10. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

При кристаллизации из раствора, содержащего две соли, может образоваться соединение, называемое двойной солью. Например, если в растворе содержатся K_2SO_4 и $Al_2(SO_4)_3$, то при кристаллизации образуется двойная соль $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. В растворе двойные соли диссоциируют на те же самые ионы, из которых они образовались:



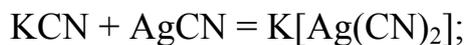
Однако очень часто при совместном присутствии двух солей образуются вещества, при диссоциации которых получаются новые, более сложные ионы, называемые комплексными ионами. Например, при реакции между KCl и $PtCl_4$:



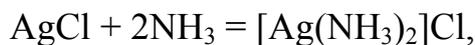
образующееся соединение диссоциирует в растворе с образованием комплексного иона $[PtCl_6]^{2-}$ и двух ионов K^+ :



Цианид калия KCN и цианид серебра $AgCN$, реагируя друг с другом, дают соединение, диссоциирующее с образованием комплексного аниона $[Ag(CN)_2]^-$:



В состав комплексного аниона могут входить не только ионы, но и электронейтральные (полярные) молекулы, например NH_3 , H_2O и др. В этом случае образуется комплексный катион. Например, если на хлорид серебра подействовать аммиаком:



то полученное комплексное соединение диссоциирует по следующему уравнению:



Вещества, дающие при диссоциации комплексные ионы, называются комплексными соединениями.

Комплексными называются соединения, в состав которых входят комплексные ионы или нейтральные комплексы. Например:



В комплексном соединении, например, $K_3[Fe(CN)_6]$ различают внешнюю сферу – ионы K^+ и внутреннюю сферу, или комплексные ионы – $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Комплексные ионы (комплексы) могут быть заряжены положительно – комплексные катионы $[Cu(NH_3)_2]^{2+}$, отрицательно – комплексные анионы $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и существовать в виде нейтральных комплексов – $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Внутренняя сфера состоит из комплексообразователя, или центрального атома (Cu^{2+} , Fe^{3+} и т. п.), и окружающих его лигандов (NH_3 , CN^- и т. п.). В качестве комплексообразователя, как правило, выступают *d*-элементы. Лигандами могут быть или отрицательно заряженные ионы (CN^- , Cl^- , NO_2^- и т. п.), или полярные молекулы (NH_3 , H_2O и т. п.).

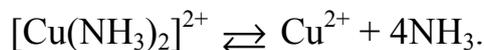
Для комплексных соединений существует понятие координационного числа, которое характеризует число одинарных химических связей, образуемых центральным атомом. В простейшем случае число лигандов, располагающихся вокруг комплексообразователя, определяет его координационное число. Чаще всего его можно найти путем удвоения степени окисления центрального атома. Например, для Fe^{3+} координационное число равно шести, для Cu^{2+} – четырем. В комплексном соединении $K_2[Cu(CN)_4]$ центральным атомом является Cu^{2+} , степень окисления его равна двум. Удваивая ее, получаем координационное число, равное четырем.

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов и противоположен по знаку заряду внешней сферы. В качестве примера рассмотрим, какое комплексное соединение может образоваться при взаимодействии растворов KCN и $NiSO_4$. В составе веществ, участвующих в реакции, ион Ni^{2+} является *d*-элементом и поэтому будет комплексообразователем. Лигандами будут отрицательно заряженные ионы CN^- . Так как степень окисления Ni^{2+} равна двум, удваивая ее, получаем координационное число, равное четырем. Поэтому записываем комплексный ион в виде $[Ni(CN)_4]^{2-}$, определяем его заряд как алгебраическую сумму зарядов центрального атома (+2) и лигандов $(-1) \cdot 4$, в итоге получаем -2 . Тогда окончательная формула комплексного иона будет $[Ni(CN)_4]^{2-}$. Поскольку молекула должна быть электронейтральной, компенсируем заряд комплексного иона положительно заряженными ионами, в данном случае это будут ионы калия K^+ . Молекула комплексного соединения отвечает составу $K_2[Ni(CN)_4]$.

Комплексные соединения диссоциируют на внешнюю и внутреннюю сферы. Например,



Внутренняя сфера, включающая в себя комплексообразователь и лиганды, существует в растворе в виде слабодиссоциирующего комплексного иона. Чтобы отметить эту особенность, комплексный ион заключают в квадратные скобки. В свою очередь ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, хотя и в незначительной степени, диссоциирует на ион меди и молекулы аммиака:



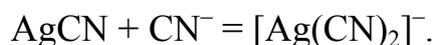
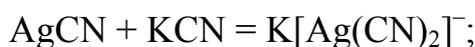
Равновесие процесса диссоциации комплексного соединения количественно характеризуется константой, которая называется константой нестойкости комплексного иона и обозначается $K_{\text{н}}$. Например, для иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$:

$$K_{\text{н}} = \frac{C_{\text{Cu}^{2+}} C_{\text{NH}_3}^4}{C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}}} = 5,0 \cdot 10^{-14}.$$

Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплексный ион.

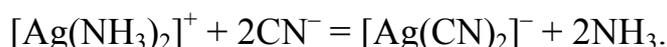
Пример 1. Составить формулу соединения, которое образуется при взаимодействии KCN и AgCN. Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

Решение. При действии цианида калия на цианид серебра комплексообразователем может быть ион серебра (как ион *d*-элемента). Поскольку лигандами могут быть ионы противоположного знака, то в состав внутренней сферы войдут цианид-ионы. Так как координационное число равно удвоенной степени окисления комплексообразователя, то состав внутренней сферы соответствует иону $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Заряд этого иона равен $(+1) - 2 = -1$, т. е. определяется как алгебраическая сумма зарядов комплексообразователя и лигандов. Во внешней среде будет находиться катион калия, компенсирующий заряд внутренней сферы комплекса $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Соответствующие уравнения реакций:



Пример 2. Константа нестойкости $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ равна $1,0 \cdot 10^{-7}$, а $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- - 1,0 \cdot 10^{-21}$. Будет ли разрушаться комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{NO}_3$ при действии на него раствора KCN?

Решение. Напишем уравнения реакций:



Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплексный ион. Константа нестойкости $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ меньше, чем $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, поэтому реакция будет протекать в направлении образования более прочного иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, и ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ под действием раствора KCN превратится в ион $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

Контрольные задания

1. Приведены примеры комплексных соединений *d*-элементов: $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{OH}_2)_3]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Na}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$. Определить заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя.

2. Составить формулы комплексных ионов хрома (III), если координационное число его равно шести, а лигандами являются молекулы H_2O , NH_3 и ионы F^- , OH^- .

3. Приведены формулы комплексных ионов: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$. Определить степень окисления и координационное число комплексообразователя.

4. Составить координационные формулы и написать уравнения диссоциации следующих комплексных соединений кобальта в водных растворах: $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$; $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$; $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$. Координационное число комплексообразователя равно 6.

5. Чем объяснить, что при приливании к растворам хлорида цинка и нитрата серебра раствора аммиака вначале образуется осадок, а при дальнейшем добавлении раствора аммиака он растворяется? Написать уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

6. Записать уравнения реакций взаимодействия амфотерного гидроксида хрома (III) с кислотами и щелочами с образованием комплексных ионов Cr (III).

7. Что называется константой нестойкости комплексного иона? Значения констант нестойкости ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ соответственно равны $4,68 \cdot 10^{-8}$ и $5,0 \cdot 10^{-14}$. В каком из растворов при одинаковой молярной концентрации будет содержаться больше ионов меди?

8. Не прибегая к числовым величинам, указать, какой из комплексных ионов устойчивее: $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ или $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$. Чем это объясняется?

9. Чем объяснить растворение осадка бромида серебра в растворах аммиака и тиосульфата натрия? Написать соответствующие реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

10. Как объяснить, что при действии на раствор, содержащий комплексные ионы $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, раствором хлорида натрия осадок не образуется, в то время как при действии на этот же раствор раствором сульфида натрия выпадает осадок сульфида серебра? Записать уравнения протекающих реакций.

11. Объяснить механизм образования связи в комплексном ионе $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ с позиций метода ВС.

12. Написать выражения для констант нестойкости комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователей в этих ионах?

13. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ – соответственно равны $1 \cdot 10^{-31}$, $1 \cdot 10^{-41}$, $1,6 \cdot 10^{-19}$. В каком растворе, содержащем эти ионы (при равной молярной концентрации), ионов CN^- больше? Написать выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов.

14. Написать выражения для констант нестойкости следующих комплексных ионов: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$. Зная, что они соответственно равны $1,0 \cdot 10^{-21}$; $1,0 \cdot 10^{-7}$; $5,89 \cdot 10^{-9}$, указать, в каком растворе, содержащем эти ионы (при равной молярной концентрации), больше ионов Ag^+ .

15. При прибавлении раствора KCN к раствору $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ образуется растворимое комплексное соединение $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$. Написать молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции. Константа нестойкости какого иона: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ или $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, больше? Почему?

16. Написать уравнения диссоциации солей $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ в водном растворе. К каждой из них прилили раствор щелочи. В каком случае выпадает осадок гидроксида железа? Написать молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакций. Какие комплексные соединения называются двойными солями?

17. Составить координационные формулы следующих комплексных соединений платины (+2), координационное число которой равно четырем: $\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$; $\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{KCl}$; $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Написать уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах. Какое из них является комплексным неэлектролитом?

11. ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Большинство химических элементов являются металлами и обладают рядом специфических свойств, что обусловлено особенностями строения атомов и положением в Периодической системе Д. И. Менделеева.

Металлы при обыкновенной температуре – вещества твердые (за исключением ртути), с характерным металлическим блеском, хорошей тепло- и электропроводностью.

Атомы типичных металлов имеют на внешнем энергетическом уровне от 1 до 3 электронов, поэтому наиболее характерным химическим свойством металлов является способность их атомов легко отдавать свои валентные электроны, превращаясь в положительно заряженные ионы. Свободные металлы являются восстановителями.

С увеличением порядкового номера металлов одной и той же главной подгруппы увеличиваются радиусы атомов, что ведет к усилению металлических свойств, т. е. к возрастанию восстановительной активности. У металлов одного и того же периода с увеличением порядкового номера наблюдается ослабление металлических свойств.

Большинство металлов непосредственно реагирует с кислородом, образуя оксиды. Характер оксида зависит от проявляемой металлом степени окисления. Например, оксид марганца (II) $Mn^{+2}O$ имеет основной характер, диоксид $Mn^{+4}O_2$ – амфотерен, а двуоксид $Mn_2^{+7}O_7$ является ангидридом марганцевой кислоты (кислотным оксидом).

Некоторые металлы, например цинк, алюминий и др., реагируют со щелочами, в результате чего образуются соли соответствующих очень слабых кислот и выделяется водород.

Действие кислот на металлы

Почти все металлы окисляются кислотами и превращаются в соли. Этот окислительно-восстановительный процесс зависит как от активности металла, так и от свойств и концентрации кислоты.

При действии кислоты на металл роль окислителя играет либо ион водорода, либо неметалл, входящий в состав кислотного остатка кислородсодержащей кислоты.

Соляная и разбавленная серная кислоты окисляют только те металлы, которые стоят в ряду напряжений до водорода, так как роль окислителя в этом случае играют ионы водорода, восстанавливающиеся до атомов.

Концентрированная серная кислота окисляет при нагревании почти все металлы (не окисляются золото, платина и некоторые редкие металлы). В этом случае окислителем является сера со степенью окисления +6, которая, в зависимости от металла, может восстанавливаться до SO_2 (малоактивными металлами), до свободной серы и даже до S^{-2} (активными металлами).

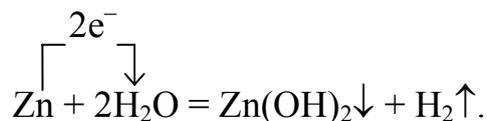
Азотная кислота как концентрированная, так и разбавленная, окисляет почти все металлы, причем водород, как правило, не выделяется даже в случае разбавленной кислоты (в отличие от серной кислоты), так как окислителем является азот со степенью окисления $w = +5$.

Концентрированная азотная кислота восстанавливается неактивными металлами до NO_2 . Разбавленная кислота восстанавливается малоактивными металлами (например, Cu , Pb) до NO , а более активными металлами (например, Fe , Zn) – до N_2O . Продуктом восстановления очень разбавленной кислоты является аммиак NH_3 , образующий с избытком кислоты аммонийную соль NH_4NO_3 .

Алюминий, железо и хром при действии на них концентрированной азотной кислоты становятся «пассивными». Покрываясь тонкой пленкой оксида, они перестают после этого подвергаться действию не только концентрированных, но и разбавленных кислот.

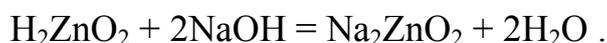
Действие щелочей на металлы

Некоторые металлы (цинк, алюминий, олово, свинец, хром) подвергаются действию раствора щелочи, в результате чего образуются соли очень слабых кислот (цинковой, метаалюминиевой и др.) с выделением свободного водорода. Следует отметить, что образование водорода является результатом взаимодействия атомов металла с ионами водорода воды, а не водорода, входящего в состав щелочи, например:



В отсутствие щелочи образующийся гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ как труднорастворимое соединение покрывает поверхность металла и процесс прекращается. По этой причине указанные выше металлы не растворяются в воде.

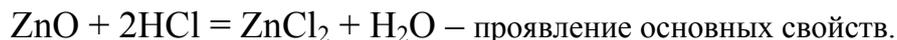
Роль щелочи заключается в растворении гидроксида, защищающего металл при соприкосновении с водой ($\text{Zn}(\text{OH})_2 \equiv \text{H}_2\text{ZnO}_2$):



Взаимодействие с кислородом

Почти все металлы непосредственно *взаимодействуют с кислородом*, образуя оксиды.

Оксиды большинства металлов с постоянной степенью окисления, например Li_2O , CaO , MgO и другие, имеют основной характер. Некоторые металлы с постоянной степенью окисления (Zn , Al) образуют так называемые *амфотерные оксиды*, которые ведут себя по отношению к кислотам как основные оксиды, а по отношению к щелочам – как кислотные.



Металлы, обладающие переменной степенью окисления, образуют несколько оксидов, характер которых зависит от степени окисления металла: низшие оксиды имеют основной характер, средние – амфотерный, а высшие, в большинстве случаев, проявляют кислотные свойства. Например: Cr^{+2}O – основной оксид; $\text{Cr}_2^{+3}\text{O}_3$ – амфотерный оксид; Cr^{+6}O_3 – кислотный оксид.

Аналогично, с повышением степени окисления металла свойства гидроксидов изменяются от основных через амфотерные к кислотным. Например: $\text{Fe}^{+2}(\text{OH})_2$ – основной гидроксид; $\text{Fe}^{+3}(\text{OH})_3$ – амфотерный гидроксид; $\text{H}_2\text{Fe}^{+6}\text{O}_4$ – кислотный гидроксид.

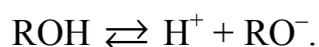
Если металл образует только одно соединение с кислородом, то это соединение называется оксидом, например CaO – оксид кальция. Если металл образует два оксида, то оксид с меньшим содержанием кислорода может называться закисью, а с большим содержанием кислорода – окисью; например FeO – закись железа, Fe_2O_3 – окись железа. Кислотные оксиды металлов называются ангидридами соответствующих кислот, например CrO_3 – хромовый ангидрид.

Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов непосредственно соединяются с водой, образуя растворимые в воде *гидроксиды основного характера – щелочи*.

Основные оксиды других металлов с водой непосредственно не соединяются. Их гидраты (труднорастворимые основания) получают действием щелочи на растворы солей.

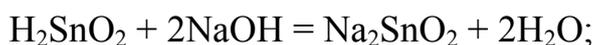
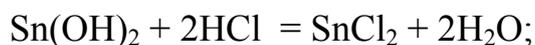
Кислотным оксидам металлов соответствуют гидроксиды кислотного характера – кислородсодержащие кислоты, например, хромовому ангидриду CrO_3 соответствует хромовая кислота H_2CrO_4 , марганцовому ангидриду Mn_2O_7 – марганцовая кислота HMnO_4 и т. д.

Существуют гидроксиды, которые диссоциируют в водных растворах одновременно по двум направлениям:

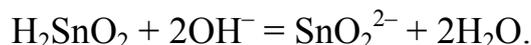
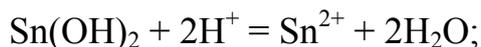


Такие гидроксиды называются *амфотерными*. Амфотерные гидроксиды труднорастворимы в воде.

На практике характер гидроксидов, т. е. их принадлежность к тому или другому классу, устанавливается или при помощи индикатора, если гидроксиды растворимы в воде (растворимые кислоты, щелочи), или по их отношению к кислотам и щелочам. Гидроксиды кислотного характера растворяются в щелочах, но не растворяются в кислотах. Гидроксиды основного характера растворяются в кислотах, но не растворяются в щелочах. Амфотерные гидроксиды растворяются и в кислотах, и в щелочах, например:



или в ионно-молекулярной форме:



Химические свойства гидроксида зависят: от величины радиуса иона металла, от заряда этого иона и от количества электронов во внешнем электронном слое иона. Если заряды ионов металлов, а также количество электронов в наружном слое одинаковы, то увеличение радиуса сопровождается усилением основных свойств гидроксида. Так, например, из металлов главной подгруппы второй группы наибольший радиус имеет ион Ra^{2+} , поэтому основные свойства выражены наиболее сильно у $\text{Ra}(\text{OH})_2$.

Порядковый номер	12	20	38	56
Ион	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
Радиус, нм	0,072	0,100	0,118	0,135

При равных или близких по величине радиусах ионов металлов и одинаковом количестве электронов во внешнем слое повышение заряда иона ведет к ослаблению основных свойств гидроксида. Например, гидроксид иттрия $\text{Y}(\text{OH})_3$ является более слабым основанием, чем гидроксид кальция, хотя радиусы их ионов и строение внешнего электронного слоя одинаковы.

Прочность различных гидроксидов в отношении разложения на оксид и воду различна. Например, гидроксиды щелочных металлов очень устойчивы при высокой температуре, а гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ разлагается уже при слабом нагревании даже в присутствии воды.

Серебро и ртуть практически не образуют гидроксидов, при действии щелочей на растворы их солей образуются оксиды и вода.

Лабораторная работа № 9 **ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ**

Опыт 1. Действие воды на щелочные металлы.

1. Получить у лаборанта кусочек натрия. Обратит внимание на быстрое потускнение свежего среза. С помощью фильтровальной бумаги удалить с поверхности натрия керосин. Поместить натрий в стакан с водой и тотчас же прикрыть его стеклом, так как при реакции натрия с водой возможно разбрызгивание.

2. То же проделать с металлическим калием. Калий реагирует с водой значительно энергичнее, поэтому при работе с ним необходимо быть особенно осторожным: брать маленький кусочек металла, а реакционный стакан сейчас же закрывать стеклом.

По окончании опытов исследовать индикатором реакцию полученных растворов. Написать уравнения реакций взаимодействия натрия и калия с водой.

Опыт 2. Получение малорастворимых солей калия и натрия.

1. К раствору хлорида или нитрата калия прилить раствор кислого виннокислого натрия. Если осадок сразу не выпадает, то потереть стенки пробирки стеклянной палочкой. Написать уравнение реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

2. К раствору хлорида или нитрата натрия добавить насыщенный раствор кислого пиросурьмянокислого калия. Трение стеклянной палочкой о стенки пробирки ускорит появление осадка. Написать уравнение реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Опыт 3. Взаимодействие пероксида натрия с водой.

В пробирку с 3–4 мл воды всыпать немного Na_2O_2 и опустить туда тлеющую лучинку (не касаться поверхности жидкости). Какой газ выделяется? Составить уравнение реакции.

Опыт 4. Окрашивание пламени солями натрия и калия.

Платиновую или нихромовую проволоку промыть соляной кислотой, налитой в пробирку, и прокалывать до полного исчезновения окрашивания пламени. Эту операцию проделать несколько раз.

В одну пробирку налить раствор летучей соли калия, в другую – натрия. Очищенную проволоку погрузить в раствор соли калия, затем вынуть и внести в нижнюю часть пламени горелки. Наблюдать фиолетовую окраску пламени. Очистить проволоку повторными промываниями и прокалыванием и проделать аналогичный опыт с солью натрия. В какой цвет окрашивается пламя в этом случае?

Контрольные задания

1. Какие элементы входят в группу щелочных металлов?
2. Почему металлы главной подгруппы первой группы называются щелочными?
3. Составить электронные формулы атомов лития, натрия и калия. Объяснить причину сходства их свойств.
4. Какие соединения натрия и калия наиболее распространены в природе?
5. Каким образом получают натрий и калий в технике?
6. Можно ли получить металлические натрий и калий электролизом водных растворов их солей?
7. Перечислить физические и химические свойства натрия и калия.
8. Как хранят металлический натрий в лаборатории?
9. Какой из щелочных металлов более активен: натрий или калий? Почему?
10. Какие вещества образуются при горении Na и K на воздухе?
11. Что такое пероксиды и каковы их свойства?
12. Написать уравнение реакции взаимодействия натрия с водой.
13. Как получают гидроксид натрия в технике? Где он применяется?
14. Почему щелочи хранят в плотно закупоренных банках?
15. Каким способом получают соду? Написать уравнения реакций.
16. Что такое каустическая, кальцинированная, кристаллическая и питьевая сода?
17. Где применяют соли калия?
18. Какая масса металлического натрия и хлора получится при электролизе хлорида натрия массой 1 кг?
19. Вычислить массовую долю калия в сильвините, содержащем 57% чистого хлорида калия.

20. Какая масса кальцинированной соды и углекислого газа получится при нагревании гидрокарбоната натрия массой 0,1 кг (н. у.)?

21. Какова молярная концентрация 20%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,22 г/см³)?

22. При выпаривании 16%-ного раствора гидроксида натрия из раствора массой 1 кг удалена вода массой 0,2 кг. Какова массовая доля гидроксида натрия в растворе после выпаривания?

23. Раствор карбоната натрия, содержащий кальцинированную соду массой 26,5 г и воду массой 100 г, обрабатывался медленным током углекислого газа до тех пор, пока не прекратилось его действие. Написать уравнение реакции и вычислить, какая масса гидрокарбоната натрия выделится из раствора, если растворимость его при температуре опыта равна 8 г в 100 г воды.

24. Чем отличается электролиз расплавленного гидроксида натрия от электролиза его раствора? Какие вещества и в каком количестве выделяются у электродов, если через расплавленный гидроксид натрия пропускать ток силой 5 А в течение 6 ч 40 мин?

Лабораторная работа № 10 СВОЙСТВА МАГНИЯ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Опыт 1. Восстановительные свойства магния и кальция.

В одну пробирку налить 2–3 мл воды, в другую – столько же 2 н. раствора соляной кислоты. В каждую пробирку поместить по кусочку магния. Взаимодействует ли магний с холодной водой? Нагреть эту пробирку. Что наблюдается?

Такой же опыт проделать, взяв вместо магния металлический кальций. Одинаково ли ведут себя эти металлы? Объяснить явления и написать уравнения реакций.

Опыт 2. Свойства гидроксидов и солей магния, кальция, стронция и бария.

1. На растворы нитратов или хлоридов магния, кальция, стронция и бария подействовать раствором гидроксида натрия, наливая в пробирки по 2–3 мл каждого раствора. Что происходит? Написать уравнения реакций.

2. В шесть пробирок налить по 2–3 мл растворов солей кальция, стронция, бария так, чтобы каждый раствор был в двух пробирках.

В первый ряд пробирок прилить по 5 мл раствора Na_2SO_4 , во второй по 5 мл раствора Na_2CO_3 . Что происходит?

Прокипятить растворы, где образовались углекислые соли. Что происходит?

Дав отстояться осадкам в первом и втором рядах пробирок, подействовать на них соляной кислотой. Записать, что при этом происходит.

Опыт 3. Окрашивание пламени газовой горелки.

Платиновую проволоку (предварительно прокаленную в пламени) смочить раствором летучей соли кальция и внести в бесцветное пламя горелки. В какой цвет оно окрашивается?

Проделать аналогичные опыты с солями стронция и бария. Платиновую проволоку перед каждым опытом промывать соляной кислотой и прокаливать в пламени горелки.

Опыт 4. Жесткость воды и ее устранение.

1. В пробирку насыпать немного MgCO_3 и CaCO_3 . До $1/2$ пробирки налить воды и взболтать в ней смесь этих двух солей. Из аппарата Киппа пропустить углекислый газ до полного растворения солей. Написать уравнения реакций.

Полученную жесткую воду оставить для следующего опыта.

2. Взять четыре пробирки, в одну налить дистиллированной воды, в остальные три – полученную в предыдущем опыте жесткую воду.

В пробирку № 1 с дистиллированной водой приливать по каплям при помощи пипетки мыльный раствор, встряхивая пробирку после каждой капли, до получения постоянной пены. Записать, сколько капель мыльного раствора потребовалось для этого.

То же самое проделать с пробиркой № 2, в которой находится жесткая вода. Обратит внимание на осадок, появляющийся на стенках пробирки. Объяснить, почему для жесткой воды нужно больше капель мыльного раствора.

В пробирку № 3 с жесткой водой добавлять, все время взбалтывая, по каплям известковую воду до появления исчезающей мути. Прилить, как и в первые две пробирки, мыльный раствор и заметить количество капель.

Пробирку № 4 с жесткой водой прокипятить, после чего определить, сколько капель мыльного раствора требуется для образования постоянной пены (как в предыдущем опыте).

Полученные результаты записать в виде таблицы, сопоставить их и сделать выводы.

Форма записи

Количество капель мыльного раствора	Пробирка			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4

3. В пробирку налить 2–3 мл раствора сульфата магния и добавить 1–2 мл раствора соды. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

4. В пробирку налить гипсовой воды (насыщенный раствор CaSO_4) и умягчить ее добавлением небольшого количества фосфата натрия. Что происходит? Написать уравнение реакции.

Контрольные задания

1. Какие элементы относятся к щелочноземельным металлам?
2. Чем отличаются щелочноземельные металлы от щелочных?
3. Написать электронные формулы атомов кальция и стронция.
4. В виде каких соединений встречается кальций в природе?
5. Как получают металлический кальций в технике?
6. Как получают щелочноземельные металлы и магний?
7. Написать уравнение реакции взаимодействия кальция с водой.
8. Что такое негашеная известь и как ее получают?
9. Что такое гашеная известь?
10. Что называется известковой водой, гипсовой водой, баритовой водой? Для чего они применяются?
11. Чем объясняется затвердевание на воздухе известкового раствора, применяемого при кирпичной кладке?
12. Присутствие каких солей в природной воде обуславливает ее жесткость?
13. Как устраняется временная жесткость воды?
14. Какими способами можно устранить постоянную жесткость? Написать уравнение реакций.
15. Какой объем ацетилена (н. у.) получится при взаимодействии карбида кальция массой 12,8 г с водой?
16. Какая масса гидрокарбоната кальция образуется при взаимодействии CO_2 объемом 488 мл при давлении 104 кПа и температуре 17 °С с раствором гидроксида кальция?
17. При взаимодействии двухвалентного металла массой 10 г с водой выделился водород объемом 5,6 л (н. у.). Назвать металл.

18. Какую массу CaCO_3 надо взять, чтобы при прокаливании получить CO_2 объемом 3 л при 101,3 кПа и 0 °С?

19. Какая масса сульфата натрия необходима для получения сульфата бария массой 5 кг?

20. Какая масса гидрокарбоната кальция содержится в воде объемом 10 л, временная жесткость которой 5 мэкв/л?

21. Какую массу гидроксида кальция надо прибавить к воде объемом 5 л, чтобы устранить ее временную жесткость, равную 3 мэкв/л?

22. В медицине применяется 10%-ный раствор хлорида кальция. Какая масса кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ необходима для приготовления раствора массой 300 г?

23. Жесткость воды 2,8 мэкв/л. Какую массу соды надо прибавить к воде объемом 5 л для устранения ее жесткости?

24. Как отличить: а) оксид кальция от его гидроксида; б) гидроксид кальция от мела?

25. На титрование воды объемом 100 мл пошло 5 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты. Какова жесткость воды?

26. Какая масса соды потребуется для устранения жесткости воды объемом 500 л, насыщенной сульфатом кальция, если растворимость последнего 1,033 г/л?

27. Какая масса 10%-ной соляной кислоты расходуется на растворение доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ массой 18,4 г?

28. При взаимодействии магния с раствором, содержащим 486 г галогеноводорода, образовалась соль массой 552 г. Определите молекулярную формулу галогеноводорода.

29. Как распознать соду, мел, сульфат натрия и гипс, имея воду и азотную кислоту?

Лабораторная работа № 11 АЛЮМИНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Опыт 1. Свойства металлического алюминия.

а) Действие воды на алюминий.

В пробирку с 2–3 мл дистиллированной воды поместить кусочек алюминия. Что наблюдается? Нагреть воду до кипения. Происходит ли реакция?

б) Взаимодействие алюминия с разбавленными кислотами.

В три пробирки налить по 1–2 мл разбавленных соляной, серной и азотной кислот, внести по кусочку алюминия. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

в) Взаимодействие алюминия с концентрированными кислотами.

В две пробирки поместить по кусочку алюминия. В первую пробирку добавить 1–2 мл концентрированной серной кислоты, во вторую – такое же количество концентрированной азотной кислоты. Протекают ли реакции при комнатной температуре? Нагреть растворы. Что происходит? Написать уравнения реакций.

г) Взаимодействие алюминия со щелочью.

В пробирку внести кусочек алюминия и прилить 1–2 мл раствора щелочи. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

Опыт 2. Получение и свойства гидроксида алюминия.

В две пробирки налить 1–2 мл раствора соли алюминия и добавлять по каплям раствор щелочи до образования осадка. В первой пробирке на осадок подействовать разбавленной соляной кислотой, во второй – раствором гидроксида натрия. Что наблюдается? Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций получения гидроксида алюминия. Дать схему равновесия диссоциации гидроксида алюминия. Как смещается равновесие диссоциации гидроксида алюминия при добавлении кислоты? Щелочи? Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения взаимодействия гидроксида алюминия с кислотой и щелочью.

Опыт 3. Гидролиз соединений алюминия.

В две пробирки налить по 1–2 мл нейтрального раствора лакмоида. В первую пробирку внести несколько кристаллов сульфата алюминия, а во вторую – хлорида алюминия. Как изменяется окраска лакмоида? Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакции.

Контрольные задания

1. Из каких природных соединений получают металлический алюминий? Написать уравнения процессов, происходящих при электролизе у анода и катода при получении алюминия.

2. Привести примеры реакций, в которых алюминий является восстановителем.

3. При сжигании алюминия массой 3 г в кислороде выделяется 91,12 кДж теплоты. Определить теплоту образования Al_2O_3 .

4. Каков состав алюмоаммонийных квасцов? Как получить из них аммиак, гидроксид алюминия, сульфат бария, алюминат натрия? Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

5. Написать уравнения реакций взаимодействия алюминия с разбавленной серной кислотой и гидроксидом натрия. Идентичны ли объемы выделившегося водорода при действии на одинаковую навеску алюминия избытка этих растворов?

6. Дать графическое изображение формул гидроксида алюминия и метаалюмината кальция.

7. Какой из растворов нельзя кипятить в алюминиевом сосуде: сульфат натрия, соду или хлорид калия?

8. Почему алюминий не вытесняет водород из воды, но вытесняет его из растворов щелочей?

9. Написать уравнения реакций взаимодействия оксида алюминия с азотной кислотой и гидроксидом калия.

10. Как экспериментально убедиться в амфотерности гидроксида алюминия? Написать уравнения реакций.

11. Как получить из нитрата алюминия алюминат натрия? Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

12. Что образуется при действии избытка кислоты на раствор алюмината калия?

13. Как объяснить растворение алюминия в растворе хлорида алюминия.

14. Какой процесс называется алюмотермией? Что представляет собой термит? Написать уравнение реакции, на которой основано применение термита.

15. Одинаковые ли объемы водорода (н. у.) выделяются при действии на алюминий растворов, содержащих: а) соляную кислоту массой 10 г; б) гидроксид калия массой 10 г?

16. Какой объем 2 н. раствора аммиака необходим для того, чтобы полностью осадить алюминий из 3 н. раствора хлорида алюминия объемом 500 мл?

17. Определить массовые доли меди и алюминия в смеси, если при обработке смеси массой 1 г избытком соляной кислоты выделился водород объемом 0,56 л (н. у.).

18. Какой объем 20%-ного раствора NaOH (плотность 1,22 г/см³) потребуется для растворения алюминия массой 9 г? Какой объем водорода (н. у.) выделится при этой реакции?

19. При обработке раствором гидроксида калия смеси алюминия с его оксидом массой 31,2 г выделился газ объемом 13,44 л. Определить массовую долю алюминия в смеси. Какой объем 12%-ного раствора KOH (плотность 1,11 г/см³) вступит в реакцию со смесью массой 31,2 г?

20. Как из алюмокалиевых квасцов можно получить: а) гидроксид алюминия; б) алюминат калия; в) сульфат бария?

21. Какая масса металлического алюминия образуется из Al_2O_3 массой 1000 кг при электролизе его расплава?

22. Определите число нитрат-ионов в растворе нитрата алюминия массой 213 г с массовой долей растворенного вещества, равной 10%.

23. Из раствора сульфата алюминия массой 20 г выделили оксид алюминия массой 1,19 г. Вычислить массовую долю $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в растворе.

Лабораторная работа № 12 ХРОМ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Опыт 1. Взаимодействие хрома с кислотами.

В две пробирки налить по 1–2 мл растворов соляной и серной кислот, всыпать шпателем немного порошкообразного хрома и нагреть смеси. Что наблюдается? Составить уравнения реакций.

Опыт 2. Получение и свойства гидроксида хрома (III).

В пробирку налить 1–2 мл раствора сульфата хрома (III), добавлять по каплям, перемешивая, 2 н. раствор гидроксида натрия до образования осадка. Осадок разделить на две пробирки. В одну пробирку прибавить раствор серной кислоты, в другую – щелочи. Что наблюдается? Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций получения гидроксида хрома (III) и его взаимодействия с кислотой и щелочью.

Опыт 3. Переход хромата калия в бихромат в зависимости от реакции среды.

В пробирку налить 1–2 мл раствора хромата калия K_2CrO_4 и прибавить 1–2 мл раствора серной кислоты. Как меняется цвет раствора? К полученному раствору добавить 2–3 мл раствора щелочи. Что наблюдается? Написать уравнения происходящих реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

Опыт 4. Получение малорастворимых хроматов.

В одну пробирку налить 1–2 мл раствора хромата калия, в другую – такое же количество бихромата калия. В каждую пробирку добавить 2–3 капли раствора нитрата серебра. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

Опыт 5. Окислительные свойства бихроматов.

В пробирку налить 1–2 мл раствора бихромата калия, добавить 1–2 мл раствора серной кислоты (для создания кислой среды) и при-

лить 1–2 мл раствора сульфита натрия. Как изменяется цвет раствора? Написать уравнение реакции, указав окислитель и восстановитель.

Контрольные задания

1. Распределить электроны по энергетическим уровням и подуровням атома хрома.

2. Какие оксиды и гидроксиды образуют хром?

3. Определить степень окисления хрома в следующих соединениях: Cr_2O_3 , BaCrO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, CaCr_2O_7 . Дать графическое изображение формул этих соединений.

4. Написать молекулярные и ионно-молекулярные реакции, характеризующие свойства Cr_2O_3 .

5. Написать схему равновесия диссоциации гидроксида хрома (III). Как смещается данное равновесие диссоциации гидроксида хрома при добавлении кислоты? Щелочи?

6. Написать уравнения реакций взаимодействия гидроксида хрома (III) с соляной кислотой и гидроксидом натрия. Назвать полученные при этом соединения хрома.

7. Как получить из оксида хрома (III): а) метахромит калия; б) хромат калия? Написать уравнения реакций.

8. Написать уравнения реакций перехода: а) сульфата хрома (III) в бихромат калия; б) хромата калия в хлорид хрома; в) дихромата калия в хромат калия; г) бихромата калия в хромит калия.

9. Как из руды состава $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ получить бихромат калия?

10. При взаимодействии йодида калия в кислой среде с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ израсходован 0,1 М раствор дихромата калия объемом 300 мл. Какая масса йода выделилась в результате этой реакции?

11. Какой объем хлора (н. у.) выделяется при взаимодействии бихромата калия массой 1,47 г с избытком концентрированной соляной кислоты?

12. Определить массовую долю примесей в техническом хrome, если при действии избытка соляной кислоты на этот металл массой 5,3 г выделился водород объемом 2,24 л (н. у.).

13. Какая масса хромата серебра образуется при действии раствора AgNO_3 на 0,5 М раствор хромата калия объемом 0,02 л?

14. Выпадет ли осадок при добавлении 10%-ного раствора гидроксида натрия массой 200 г к 1 М раствору сульфата хрома (III) объемом 0,05 л?

15. Какая масса алюминия необходима для восстановления хрома алюмотермическим методом из технического препарата оксида хрома (III) массой 1 кг, содержащего 5 массовых долей примесей?

Лабораторная работа № 13 ЖЕЛЕЗО И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Опыт 1. Действие кислот на железо.

В три пробирки налить по 1–2 мл разбавленных соляной, серной и азотной кислот. Поместить в каждую пробирку немного железных опилок. Что наблюдается?

Повторить опыт, используя концентрированные серную и азотную кислоты. Взаимодействует ли железо с концентрированной серной кислотой при комнатной температуре? Нагреть растворы в пробирках. Написать уравнения реакций, указав окислитель и восстановитель.

Опыт 2. Вытеснение железом некоторых металлов из растворов их солей.

В три пробирки налить по 1–2 мл растворов хлорида олова (II), хлорида цинка и сульфата меди (II). В каждую пробирку поместить кусочек железа. Что наблюдается? Дать объяснение с учетом стандартных электродных потенциалов металлов.

Опыт 3. Восстановительные свойства иона Fe^{2+} .

В пробирку налить 1–2 мл раствора перманганата калия, добавить столько же раствора серной кислоты (для создания кислой среды) и всыпать шпателем несколько кристаллов сульфата железа (II). Полученный раствор нагреть. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

Опыт 4. Получение гидроксида железа (II) и его окисление кислородом воздуха.

В пробирку налить 1–2 мл раствора сульфата железа (II) и добавить такой же объем щелочи. Как окрашен выпавший осадок? Как изменяется цвет осадка на воздухе? Написать уравнения реакций.

Опыт 5. Свойства водных растворов солей железа.

В две пробирки налить по 1–2 мл растворов сульфата железа (II) и сульфата железа (III), добавить такие же объемы раствора сульфида натрия. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

Опыт 6. Получение гидроксида железа (III).

В пробирку налить 1–2 мл раствора сульфата железа (III) или хлорида железа (III), добавить столько же щелочи. Что происходит? Написать уравнение реакции. Разделить выпавший осадок на две пробирки. В одну пробирку прилить раствор соляной кислоты, во вторую – щелочи. Что наблюдается? Сделать вывод о кислотно-основных свойствах гидроксида железа.

Опыт 7. Окислительные свойства иона Fe^{3+} .

В пробирку налить 1–2 мл раствора хлорида железа (III), добавить 1–2 мл раствора йодида калия. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

Опыт 8. Характерные реакции на ион Fe^{3+} .

1. В пробирку налить 1–2 мл раствора хлорида железа (III), добавить несколько капель роданида калия (или аммония). Что наблюдается?

Повторить опыт, используя вместо хлорида железа (III) раствор сульфата железа (II). Что происходит? Написать уравнение реакции.

2. В пробирку налить 1–2 мл хлорида железа (III), добавить раствор желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

Опыт 9. Открытие ионов Fe^{2+} .

В 1–2 мл дистиллированной воды растворить несколько кристаллов сульфата железа (II), добавить раствор красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Что происходит? Написать уравнение реакции. Проверить, протекает ли подобная реакция с раствором соли трехвалентного железа.

Контрольные задания

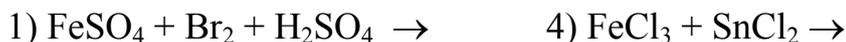
1. Каков состав важнейших руд железа? Рассчитать массовую долю железа в каждой из руд в отдельности.
2. Почему в домне нельзя получить чистое железо?
3. Составить уравнения основных химических реакций, протекающих в доменной печи.
4. Как получают чистое железо?
5. Перечислить физические и химические свойства чистого железа.
6. Какие оксиды и гидроксиды образует железо?
7. Какие превращения происходят с солями Fe^{2+} на воздухе?

8. При помощи каких реактивов можно обнаружить в растворе ионы железа?

9. Как окрашены ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} ?

10. Объяснить процессы коррозии оцинкованного и луженого железа при возникновении на их поверхности трещин или глубоких царапин.

11. Закончить уравнения окислительно-восстановительных реакций.



12. При нагревании оксида железа (III) с калийной селитрой и гидроксидом калия образуется сплав, содержащий калиевую соль железной кислоты H_2FeO_4 – так называемый феррат калия K_2FeO_4 . Написать полное уравнение окислительно-восстановительной реакции.

13. Дать графическое изображение формулы Fe_3O_4 . Солью какой кислоты можно считать это соединение?

14. На какие ионы диссоциирует в водном растворе $\text{Fe}(\text{OH})_3$? Как смещается равновесие от прибавления кислот и щелочей?

15. Как влияет реакция среды на окисление соединений двухвалентного железа в растворе? Привести примеры.

16. На какие ионы диссоциируют в водном растворе железные квасцы? Как доказать это на опыте?

17. Какой объем оксида углерода (II) (н. у.) необходим для восстановления оксида железа (III) массой 32 г до металлического железа?

18. Какую массу чугуна, содержащего 4 массовые доли углерода и 2 массовые доли других элементов, можно получить при переработке в доменной печи бурого железняка массой 10 т, включающего 20 массовых долей примесей?

19. Какой объем 2 М раствора серной кислоты надо взять для того, чтобы растворить железо массой 10 г?

20. Какой объем раствора перманганата калия, содержащего KMnO_4 массой 31,6 г в растворе объемом 1 л, нужен для окисления сульфата железа (II) массой 3,04 г в присутствии серной кислоты?

21. К раствору сульфата некоторого металла со степенью окисления +3, содержащего 4 г растворенного вещества, добавили раствор гидроксида натрия, что привело к образованию осадка массой 2,14 г. Какой металл входил в состав сульфата?

22. Определить формулу кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в котором массовая доля сульфата железа (II) составляет 54,68%.

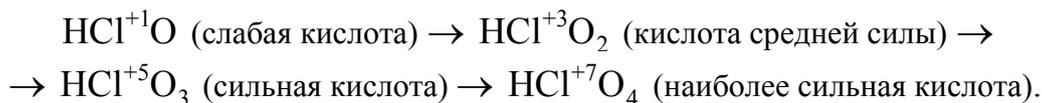
12. НЕМЕТАЛЛЫ

На наружном слое электронной оболочки атомов неметаллов содержится от 4 до 7 электронов соответственно номеру группы, в которой находится неметалл, кроме бора, неметалла третьей группы, у которого на наружном слое 3 электрона.

В реакциях с металлами и водородом неметаллы выступают как окислители. Окислительная способность неметаллов проявляется тем сильнее, чем больше электронов в наружном слое атома и чем меньше радиус атома. Поэтому она возрастает в пределах периода в направлении слева направо, а в подгруппе – снизу вверх.

Неметаллы образуют с металлами соединения преимущественно с ионной связью, проявляя при этом отрицательную степень окисления. С водородом неметаллы образуют летучие соединения. Водородные соединения наиболее типичных неметаллов (HCl , HI , H_2S и др.) в водных растворах диссоциируют с образованием ионов водорода, т. е. являются кислотами. Анионы этих кислот (Cl^- , I^- , S^{2-} и др.) обладают восстановительными свойствами.

С кислородом неметаллы образуют оксиды, из них почти все являются ангидридами кислот. Если неметалл образует несколько кислот, то, как правило, более сильной является кислота, в которой степень окисления неметалла выше. Например, HClO_4 является более сильной кислотой, чем HClO_3 , H_2SO_4 – кислота более сильная, чем H_2SO_3 . По мере повышения степени окисления неметалла кислотные свойства возрастают. Например:



Наряду с элементами, проявляющими резко выраженные неметаллические свойства, и элементами с резко выраженными металлическими свойствами, существуют элементы, обладающие промежуточным характером. Следовательно, между неметаллами и металлами нет резкой границы.

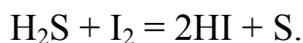
Рассмотрим типичные неметаллы и их соединения на примере галогенов.

В группу галогенов входят фтор, хлор, бром, йод, а также астат, не имеющий стабильных изотопов. Атомы галогенов характеризуются наличием семи электронов на внешнем слое, поэтому они, присоединяя

один электрон до восьми, проявляют типичную для галогенов валентность, равную единице.

Максимальная положительная степень окисления хлора и йода равна семи, брома и астата (в известных в настоящее время соединениях) – пяти, а для фтора положительная степень окисления не характерна. Соединения, в которых галогены проявляют отрицательную степень окисления, прочнее соединений, в которых они проявляют положительную степень окисления.

Обладая большим сродством к электрону, все галогены в свободном состоянии являются сильными окислителями, вследствие чего они весьма энергично реагируют с водородом и металлами, а также с различными сложными веществами, способными окисляться, например:



Окислительная активность галогенов уменьшается с увеличением порядкового номера, т. е. с увеличением радиуса атома. Этим объясняется вытеснение одних галогенов другими из их соединений: например, хлор вытесняет бром и йод, а бром может вытеснить только йод. В зависимости от порядкового номера меняется и агрегатное состояние свободных галогенов. При обыкновенной температуре фтор – бледно-желтый газ, хлор – желто-зеленый газ, бром – красно-бурая жидкость, йод – твердое кристаллическое вещество серо-фиолетового цвета. Свободные галогены обладают очень резким запахом. Все они даже в небольших количествах вызывают сильное раздражение дыхательных путей и воспаление слизистых оболочек горла и носа, поэтому работа с ними требует большой осторожности и должна производиться только под тягой.

Растворимость галогенов в воде сравнительно мала. Значительно лучше, чем в воде, галогены растворяются в органических растворителях – спирте, эфире, бензоле, бензине, хлороформе, сероуглероде. Например, растворимость йода в сероуглероде в 600 раз больше, чем в воде.

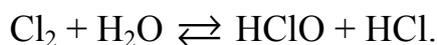
Различные способы получения галогенов в свободном состоянии сводятся к окислению их отрицательно заряженных ионов. Чем больше порядковый номер галогена, тем легче окисляется его ион и легче получить данный галоген в свободном состоянии.

Соединения галогенов с водородом – галогеноводороды – бесцветные газы с резким запахом, хорошо растворимые в воде. Один объем воды растворяет при 0 °С около 500 объемов хлороводорода.

Водные растворы галогеноводородов являются типичными кислотами. Из всех галогеноводородных кислот наибольшее значение имеет соляная кислота (HCl). Продажная концентрированная соляная кислота, имеющая удельный вес 1,19 г/см³, содержит около 38% HCl.

С кислородом галогены непосредственно не соединяются, поэтому кислородные соединения галогенов могут быть получены только косвенным путем. Они представляют собой сравнительно малоустойчивые вещества. Во всех кислородных соединениях (кроме OF₂) галогены проявляют положительную степень окисления.

Все кислородсодержащие соединения хлора являются сильными окислителями. При пропускании хлора через воду получается раствор, содержащий наряду с хлором хлорноватистую и соляную кислоты:



Если пропускать хлор через раствор щелочи, то образуются соответствующие соли, например, NaClO и NaCl. Жидкость, содержащая в растворе смесь этих солей (жавелева вода), действует обесцвечивающим образом на красящие вещества.

Лабораторная работа № 14 **ВОДОРОД. КИСЛОРОД. ВОДА.** **ПЕРОКСИД ВОДОРОДА**

Опыт 1. Получение водорода.

1. Собрать прибор по схеме рис. 12.1.

В пробирку для получения водорода поместить несколько кусочков цинка, прилить разбавленную серную кислоту (1 : 5), вставить пробку с газоотводной трубкой и укрепить пробирку вертикально в зажиме штатива. Собрать выделяющийся газ, как показано на рис. 12.1. Как проверить чистоту газа?

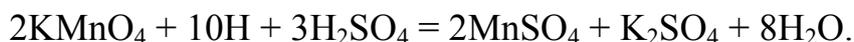
2. В пробирку для получения водорода поместить несколько кусочков алюминиевой стружки, добавить 2–3 мл раствора щелочи и вставить пробку с газоотводной трубкой. Какой газ выделяется? Написать уравнения реакций.

Опыт 2. Водород в момент выделения.

1. В две пробирки налить по 1–2 мл раствора H₂SO₄, добавить несколько капель раствора KMnO₄. В одну пробирку поместить кусочек цинка, в другую пропускать водород из аппарата Киппа. Сравнить

скорости изменения цвета раствора в пробирках. Объяснить результаты наблюдений.

Реакция восстановления перманганата калия водородом происходит следующим образом:



2. В две пробирки налить 1–2 мл раствора FeCl_3 , добавить такой же объем раствора HCl . В первую пробирку поместить кусочек цинка, во вторую пропускать водород из аппарата Киппа. Через 1–2 мин в каждую пробирку прилить раствор щелочи до появления осадка. Какой цвет осадка в пробирках?

Реакция восстановления FeCl_3 водородом идет по уравнению

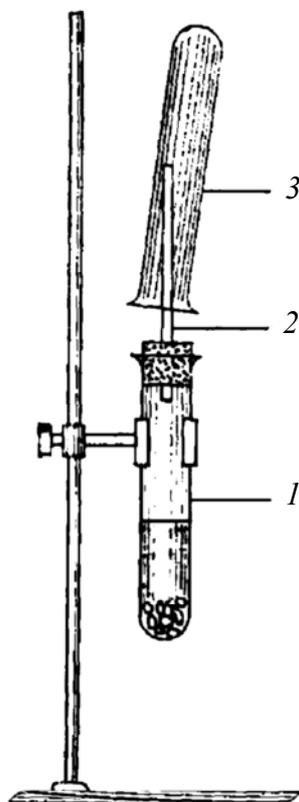
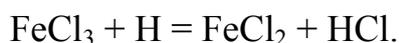


Рис. 12.1. Прибор для получения водорода:

1 – пробирка для получения водорода;

2 – газоотводная трубка;

3 – пробирка для собирания водорода

Опыт 3. Получение кислорода из бертолетовой соли.

В сухую пробирку поместить KClO_3 массой приблизительно 0,5 г. Пробирку закрепить в штативе и осторожно нагревать до расплавления.

ния соли. Испытать выделяющийся газ тлеющей лучинкой. Написать уравнение реакции, указав окислитель и восстановитель.

Опыт 4. Получение кислорода из перманганата калия. Собрать прибор по схеме рис. 12.2.

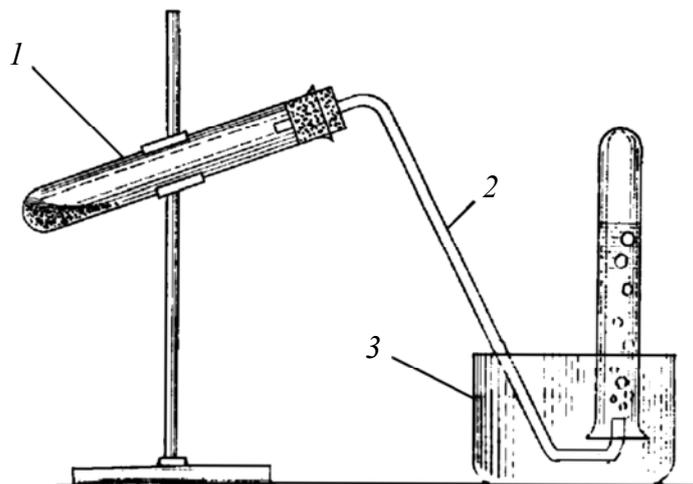


Рис. 12.2. Прибор для получения кислорода:
1 – пробирка с перманганатом калия;
2 – трубка, отводящая кислород;
3 – кристаллизатор

В пробирку поместить KMnO_4 массой примерно 0,5 г. Закрепить пробирку в зажиме штатива, закрыть пробкой с изогнутой газоотводной трубкой, конец которой опущен в кристаллизатор с водой, и нагреть. Выделяющийся газ собрать в пробирку, заполненную водой, испытать его тлеющей лучинкой. Что наблюдается?

Опыт 5. Взаимодействие воды с металлами.

В три пробирки налить по 1–2 мл дистиллированной воды. В первую пробирку поместить кусочек меди, во вторую – алюминия, в третью – кальция. Что наблюдается? В пробирку с алюминием добавить немного щелочи. Что происходит? Написать уравнения реакций.

Опыт 6. Взаимодействие воды с оксидами.

В сухую пробирку насыпать немного фосфорного ангидрида и добавлять по каплям воду. К полученному раствору прилить лакмоид. Что наблюдается?

Такой же опыт выполнить с оксидами кальция, меди, свинца. Написать уравнения реакций.

Опыт 7. Вода как катализатор.

На сухое часовое стекло поместить небольшое количество (на кончике шпателя) цинковой пыли и столько же растертого в порошок кристаллического йода. Перемешать их стеклянной палочкой. Происходит ли реакция? Добавить 1–2 капли воды. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

Опыт 8. Разложение пероксида водорода.

В пробирку налить 1–2 мл 3%-ного раствора пероксида водорода. Всыпать шпателем немного оксида марганца (IV). Что наблюдается? Выделяющийся газ испытать тлеющей лучинкой.

Опыт 9. Окислительные свойства пероксида водорода.

В пробирку налить 1–2 мл 3%-ного раствора пероксида водорода, добавить несколько капель раствора серной кислоты и 1–2 мл раствора йодида калия. Что происходит? Написать уравнения реакций.

Опыт 10. Восстановительные свойства пероксида водорода.

В пробирку поместить немного (на кончике шпателя) оксида ртути (II), прибавить 3%-ный раствор пероксида водорода и каплю раствора щелочи. Нагреть. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

Контрольные задания

1. Какими способами получают водород: а) в технике; б) в лаборатории?
2. Перечислить физические и химические свойства водорода.
3. Что такое гремучая смесь?
4. Где применяется водород?
5. Чем объяснить, что атомарный водород активнее молекулярного?
6. Перечислить методы получения водорода и кислорода. Для химических методов получения написать уравнения реакций.
7. Написать уравнения реакций, в которых водород в одних случаях является восстановителем, а в других – окислителем.
8. Какая масса воды получится при взрыве гремучего газа объемом 6 л при нормальных условиях?
9. Какую массу цинка надо взять, чтобы при взаимодействии его с серной кислотой получить водород объемом 5,6 л?

10. Какая масса водорода должна вступить в реакцию для восстановления оксида меди (II) массой 20 г?

11. Определить массы растворов серной кислоты и гидроксида натрия, необходимые для растворения алюминия массой 1,5 г. Учесть, что при действии раствора гидроксида натрия на алюминий образуется метаалюминат натрия (NaAlO_2). Какой объем водорода получается при этом, если температура равна 18°C , а давление 101,3 кПа?

12. Какая масса гидрида кальция потребуется, чтобы восстановить оксид меди (II) массой 10 г водородом, выделяющимся при взаимодействии гидрида кальция с водой?

13. Какой объем кислорода получится (условия нормальные) при разложении: а) хлората калия KClO_3 массой 25 г; б) перманганата калия KMnO_4 массой 0,25 г? Составить электронные и молекулярные уравнения этих реакций.

14. Исходя из содержания кислорода в воздухе, определить его парциальное давление при нормальном давлении воздуха.

15. Вычислить объем молекулярного кислорода массой 8 кг при нормальных условиях.

16. Почему кислород становится более активным от действия тихого электрического разряда?

Лабораторная работа № 15 УГЛЕРОД. КРЕМНИЙ

Опыт 1. Свойства оксида углерода (IV).

1. Пробирку заполнить оксидом углерода (IV) из аппарата Киппа и внести в нее горящую лучинку. Что наблюдается? Написать реакцию получения CO_2 в аппарате Киппа.

2. Коническую колбу (или стакан) наполнить оксидом углерода (IV). Внести в нее подожженную на воздухе ленту магния. Что происходит? Написать уравнение реакции.

Опыт 2. Взаимодействие оксида углерода (IV) с водой.

В пробирку налить 1–2 мл дистиллированной воды, добавить несколько капель лакмоида и пропускать CO_2 из аппарата Киппа. Как изменяется окраска лакмоида? Прокипятить раствор. Что наблюдается? Написать схему равновесия, существующего в водном растворе CO_2 . Как сместится оно при повышении температуры?

Опыт 3. Получение карбоната и гидрокарбоната кальция.

1. В пробирку налить несколько миллилитров известковой воды и пропускать CO_2 из аппарата Киппа. Чем объяснить помутнение воды? Что происходит при дальнейшем пропускании CO_2 ? Написать уравнения реакций.

2. Полученный раствор разлить в две пробирки. В одну пробирку прибавить известковой воды, другую нагреть. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

Опыт 4. Действие кислот на карбонаты.

В одну пробирку насыпать немного Na_2CO_3 , в другую K_2CO_3 , в третью $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и в каждую из них прилить раствор соляной кислоты. Как доказать, что при этих реакциях выделяется один и тот же газ? Написать уравнения реакций.

Опыт 5. Разложение солей угольной кислоты при нагревании.

Собрать прибор по схеме рис. 12.3.

В пробирку насыпать гидроксокарбонат меди (II). Газоотводную трубку опустить в пробирку с известковой водой. Нагреть пробирку с солью. Как изменяется цвет соли при нагревании? Что происходит с известковой водой? Написать уравнение реакции.

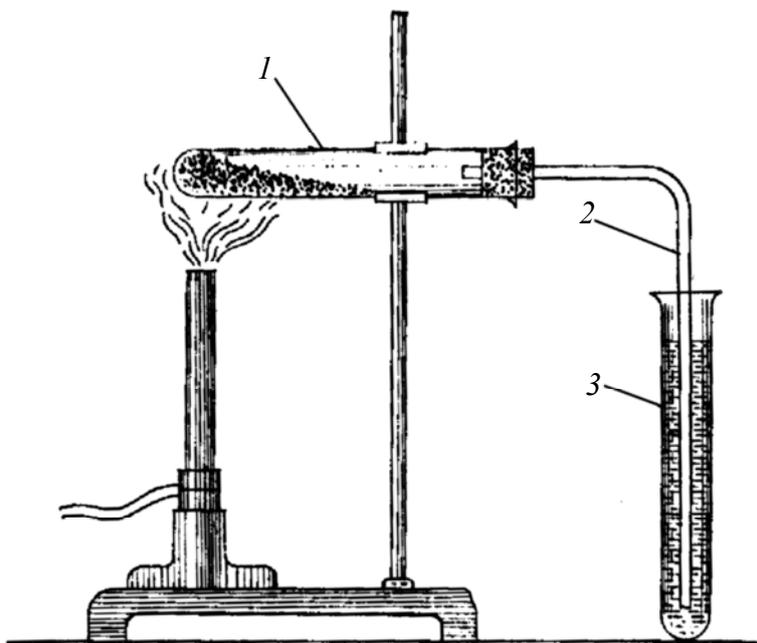


Рис. 12.3. Прибор для термического разложения солей:
1 – пробирка с солью; 2 – газоотводная трубка;
3 – пробирка с известковой водой

Опыт 6. Получение аморфного кремния (работать под тягой!).

В сухую пробирку насыпать немного порошка магния и песка (7 : 10). Пробирку закрепить вертикально в зажиме штатива. Прогреть всю смесь. Затем нагревать дно пробирки, пока смесь не раскалится. После этого горелку убрать. Пробирке дать остыть, потом разбить ее в ступке и полученную массу бросать маленькими кусочками в стакан с разбавленной (1 : 1) соляной кислотой. Что наблюдается? Написать уравнения реакций. После окончания реакции слить жидкость и промыть осадок.

Опыт 7. Взаимодействие кремния со щелочами.

В пробирку поместить небольшое количество кремния, полученного в предыдущем опыте, прибавить 2–3 мл концентрированного раствора щелочи и нагреть. Какой газ выделяется? Написать уравнение реакции.

Опыт 8. Получение кремниевой кислоты.

В пробирку налить 1–2 мл раствора силиката натрия, добавить равный объем концентрированной соляной кислоты. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

Опыт 9. Вытеснение кремниевой кислоты из ее соли угольной кислотой.

В пробирку с 1–2 мл раствора силиката натрия пропускать углекислый газ из аппарата Киппа. Какое вещество выпадает в осадок? Написать уравнение реакции. На основании результатов опыта сделать вывод, какая из двух кислот – кремниевая или угольная – более слабая.

Контрольные задания

1. Чем отличается по химическим свойствам углерод от кремния?
2. Написать формулы соединений с кислородом и формулы кислородных кислот элементов группы углерода. Как изменяются свойства кислот с увеличением порядковых номеров элементов?
3. Как отделить оксид углерода (II) от оксида углерода (IV) химическим и физическим путем?
4. Что такое сухой лед?
5. Как получить силициды? Каковы их свойства?

6. Почему в водных растворах угольная кислота вытесняет кремниевую, а в расплавах наоборот?

7. Как можно получить соду из гидрокарбоната аммония?

8. Назвать природные соединения кремния.

9. Каковы физические и химические свойства кремния? Как его получают?

10. Каковы химические свойства оксида кремния (IV)? Где его применяют?

11. Написать уравнения реакций, протекающих при прокаливании смесей: а) кремнезема и соды; б) кремнезема и гидроксида натрия; в) кремнезема и гидроксида кальция; г) кремнезема и оксида магния.

12. Как получают кремниевые кислоты? Какими свойствами они обладают?

13. Что такое растворимое стекло?

14. Что такое силикаты?

15. Как получают обычное оконное стекло?

16. Что такое цемент, керамика?

17. Какую массу соды, известняка и кремнезема нужно затратить для получения обычного стекла массой 2 т?

18. Какой объем углекислого газа (н. у.) выделится при нагревании гидрокарбоната натрия массой 1 т?

19. Почему при получении CO_2 из мрамора на него действуют соляной, а не серной кислотой? Какой объем CO_2 при нормальных условиях можно получить из мрамора массой 1 кг, содержащего 96 массовых долей CaCO_3 ?

20. Для вытеснения всего CO_2 из поташа массой 276 г по расчету необходим раствор HCl объемом 1 л. Какова должна быть молярная концентрация кислоты?

21. Какой объем CO_2 (н. у.) выделится при действии 2 М раствора соляной кислоты объемом 0,5 л на: а) Na_2CO_3 ; б) CaCO_3 ?

22. Изобразить с помощью химических уравнений следующие превращения:



23. Написать формулы: а) фосгена; б) цианамид кальция; в) поташа; г) малахита.

24. Какая масса CaO необходима для получения карбида кальция массой 32 г? Какая масса оксида углерода (II) выделится при этом?

25. При обжиге природного известняка массой 100 г выделился оксид углерода (IV) массой 40 г. Какова массовая доля карбоната кальция в этом известняке?

26. При сливании растворов карбоната натрия массой 150 г и хлорида кальция массой 130 г соли полностью прореагировали друг с другом. В результате реакции образовалось твердое вещество, при действии на которое раствора соляной кислоты выделилось 5,6 дм³ газа (н. у.). Определите массовые доли карбоната натрия и хлорида кальция в исходных растворах.

Лабораторная работа № 16 АЗОТ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Опыт 1. Получение и свойства аммиака.

В пробирку поместить смесь массой около 0,5 г, состоящую из одной части хлорида аммония и двух частей гидроксида кальция. Нагреть. Осторожно понюхать выделяющийся газ. Подержать над отверстием пробирки смоченную водой красную лакмусовую бумажку. Что происходит? Смочить стеклянную палочку концентрированной соляной кислотой и поднести к отверстию пробирки. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

Опыт 2. Окислительные свойства азотной кислоты (проводить под тягой!).

1. В пробирку поместить немного мелких стружек меди и прибавить 1–2 мл концентрированной азотной кислоты. Что наблюдается? Составить электронные уравнения. Написать уравнение реакции.

2. Повторить опыт, заменив концентрированную азотную кислоту разбавленной (1 : 1). Если реакция идет медленно, пробирку слегка подогреть. Что наблюдается? Составить электронные уравнения. Написать уравнения реакций.

Опыт 3. Окислительные свойства селитры.

В сухую пробирку поместить селитру (KNO₃ или NaNO₃) массой приблизительно 0,5 г. Закрепить пробирку вертикально в зажиме штатива и, осторожно ее обогреть, расплавить соль. Как только начнут выделяться пузырьки газа, взять щипцами кусочек угля, зажечь его и внести в пробирку; горелку отставить. Когда почти весь уголь сгорит, положить в пробирку кусочек серы. Проводя опыт, необходимо соблюдать осторожность и не приближать лицо к пробирке, так как при горении угля и серы расплавленная соль может разбрызгиваться. Написать уравнения реакций.

Опыт 4. Восстановительные свойства азотистой кислоты.

В пробирку налить 1–2 мл раствора перманганата калия, добавить 1–2 мл раствора серной кислоты (для создания кислой среды) и такой же объем раствора соли азотистой кислоты. Как изменяется цвет раствора? Составить электронные уравнения. Написать уравнение реакции.

Опыт 5. Окислительные свойства азотистой кислоты.

В пробирку с раствором йодида калия, подкисленного серной кислотой, прилить немного раствора нитрита натрия. Что наблюдается? Добавить несколько капель крахмального раствора. Как изменяется цвет крахмала? Написать уравнение реакции.

Контрольные задания

1. Перечислить оксиды азота и указать их физические и химические свойства.
2. Как получают аммиак в промышленности и в лаборатории?
3. Как получают аммонийные соли? Привести примеры реакций.
4. Перечислить характерные свойства аммонийных солей. Написать уравнения реакций.
5. На каких свойствах нашатыря основано применение его в паяльном деле?
6. Составить уравнения реакций взаимодействия гидроксида аммония с соляной, серной и фосфорной кислотами.
7. Как выделить хлорид аммония из смеси его с поваренной солью?
8. Какая масса хлорида аммония и гидроксида кальция потребуется для получения аммиака количеством вещества 0,5 моль?
9. Какие химические процессы происходят при получении азотной кислоты из аммиака?
10. Перечислить химические свойства азотной кислоты. Привести примеры реакций.
11. Какие газы выделяются при действии на медь концентрированной и разбавленной азотной кислоты.
12. Что такое «царская водка» и для чего ее применяют? Написать уравнения реакций.
13. Что такое селитры? Привести примеры реакций, происходящих при нагревании этих солей.
14. Написать уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



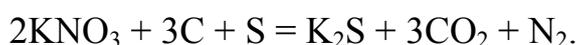
15. Какое удобрение богаче всего азотом?

16. При окислении аммиака до оксида азота и воды прореагировал кислород количеством вещества 4 моль. Какое количество вещества оксида азота (II) получилось при этом?

17. Какой объем оксида азота (II) (н. у.) выделяется при взаимодействии меди массой 31,7 г с разбавленной азотной кислотой.

18. Какой объем оксида азота (IV) (н. у.) получится при взаимодействии меди массой 12,8 г с концентрированной азотной кислотой?

19. Горение пороха протекает по следующему приближенному уравнению:



Какой объем газа (н. у.) выделится при сжигании пороха массой 100 г?

20. Смешали NH_3 массой 51 г с HCl массой 80 г. Какое вещество образуется в результате реакции?

21. В воде объемом 1 л при 0°C растворяется аммиак объемом 1200 л. Какова массовая доля аммиака в образующемся при этом растворе?

Лабораторная работа № 17 ФОСФОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Опыт 1. Фосфорный ангидрид (работать под тягой!).

На крышку тигля, поставленную на кусочек асбеста, положить немного красного фосфора. Над крышкой укрепить сухую воронку так, чтобы между нею и асбестом было пространство для доступа воздуха. Зажечь фосфор нагретой стеклянной палочкой. Получающийся фосфорный ангидрид осаждается на стенках воронки.

Смыть водой фосфорный ангидрид со стенок воронки в стакан. Полученный таким образом раствор испытать лакмусовой бумагой и раствором AgNO_3 .

Опыт 2. Фосфорная кислота и ее соли (работать под тягой!).

Немного красного фосфора нагреть в фарфоровой чашке с 5–6 мл концентрированной азотной кислоты. Если фосфор прореагирует не весь, добавить 1–2 мл кислоты. После этого раствор выпарить, часть

раствора нейтрализовать содой, но так, чтобы реакция осталась слабокислой, и испытать раствором нитрата серебра. Написать уравнение реакции.

Другую часть раствора нейтрализовать гидратом аммиака до слабощелочной реакции и прилить немного раствора CaCl_2 . Выпадает осадок фосфата кальция. К полученному осадку прилить серной кислоты. Образуется кислая соль. Написать уравнение реакции.

Опыт 3. Реакция на ионы PO_4^{3-} .

В пробирку налить 1–2 мл раствора H_3PO_4 , добавить такое же количество раствора AgNO_3 . Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

Опыт 4. Свойства солей ортофосфорной кислоты.

В стакан на 50 мл до половины его объема налить известковой воды и добавить несколько капель 1%-ного раствора ортофосфорной кислоты, перемешивая содержимое стеклянной палочкой. Наблюдать образование нерастворимого ортофосфата кальция. При дальнейшем прибавлении фосфорной кислоты муть исчезает вследствие образования растворимого дигидрофосфата кальция. Написать уравнения реакций.

Контрольные задания

1. Почему фосфор не встречается в природе в свободном состоянии? Какие соединения в природе он образует?
2. Как получают фосфор?
3. Назвать аллотропические видоизменения фосфора. Каковы их свойства?
4. Как можно получить белый фосфор из красного и наоборот?
5. Каковы химические свойства фосфора?
6. Написать уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



7. Как получают простой суперфосфат, двойной суперфосфат, преципитат и аммофос?
8. Какая масса фосфата кальция, угля и песка потребуется для получения фосфора массой 31 кг?

9. Какую массу простого суперфосфата можно получить из фосфата кальция массой 124 кг?

10. Какое количество вещества двойного суперфосфата можно получить из фосфата кальция количеством вещества 2 моль?

11. Какую массу преципитата можно получить из фосфорной кислоты массой 48 т?

12. Написать формулы соединений с водородом и формулы кислот, образованных элементами группы азота. Как изменяются свойства этих соединений с увеличением порядковых номеров элементов?

13. Какую массу 80%-ной фосфорной кислоты теоретически можно получить действием серной кислоты на фосфорит массой 120 кг, содержащий 65 массовых долей фосфата кальция?

14. Какая масса апатита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ необходима для получения фосфора массой 1 т?

15. Фосфорит содержит 65 массовых долей $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Какая масса фосфорита необходима для получения из него фосфора массой 2 т?

16. Какая масса суперфосфата образуется при обработке фосфата кальция массой 15,5 кг избытком серной кислоты?

17. Составить уравнение реакции получения преципитата из фосфорной кислоты. Какая масса преципитата получится из фосфорной кислоты массой 39,2 кг?

18. Какая масса фосфата кальция, угля и песка потребуется для получения оксида фосфора (V) массой 1 кг?

19. Соединяясь с фосфором, кальций массой 1,26 г дает фосфид кальция массой 1,91 г. Найти формулу соединения.

20. Составить уравнение реакции взаимодействия фосфида кальция с водой. Из какой массы фосфида кальция может быть получен фосфин объемом 1 л при нормальных условиях?

21. Относительная плотность пара одного из оксидов фосфора по воздуху 7,6. Массовая доля фосфора в оксиде 56,4. Найти формулу оксида.

Лабораторная работа № 18 СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

Опыт 1. Получение и свойства сероводорода (работать под тягой!).

1. В пробирку положить несколько кусочков сульфида железа и прилить на $\frac{1}{3}$ пробирки раствор серной кислоты. Закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Что происходит?

2. Когда станет выделяться сероводород без примеси воздуха (через 2–3 мин после начала реакции), зажечь газ у отверстия газоотводной трубки. Наблюдать горение сероводорода.

3. Подержать над пламенем горящего сероводорода влажную синюю лакмусовую бумагу. Что происходит?

4. Подержать в пламени горящего сероводорода холодную фарфоровую чашку. Что наблюдается?

5. Погасить пламя и опустить газоотводную трубку в пробирку с водой, пропуская несколько минут ток сероводорода в воду. Испытать раствор сероводорода в воде (сероводородную воду) синей лакмусовой бумагой. Написать уравнения реакций.

Опыт 2. Восстановительные свойства сероводорода (работать под тягой!).

1. В пробирку налить немного сероводородной воды и прибавлять в нее по каплям бромную воду. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

2. В пробирку налить 2–3 мл раствора дихромата калия, добавить несколько капель концентрированной серной кислоты и сероводородной воды. Наблюдать изменение цвета раствора. Написать уравнение реакции.

Опыт 3. Образование сульфидов.

В три пробирки налить по 1–2 мл растворов: в одну $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, в другую ZnSO_4 , в третью CuSO_4 . В каждую пробирку добавить такое же количество сероводородной воды. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

Опыт 4. Восстановительные свойства сернистой кислоты.

В пробирку налить 1–2 мл раствора серной кислоты, добавить несколько капель раствора перманганата калия и влить в него раствор сернистой кислоты. Что наблюдается? Составить электронные уравнения. Написать уравнение реакции окисления сернистой кислоты в серную.

Опыт 5. Окислительные свойства сернистой кислоты.

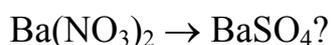
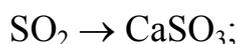
В пробирку налить 1–2 мл сероводородной воды и добавить такой же объем раствора сернистой кислоты. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

Опыт 6. Окислительные свойства серной кислоты (работать под тягой!).

В пробирку поместить небольшой кусочек (с горошину) угля и прилить около 1 мл концентрированной серной кислоты. Осторожно нагреть. Какие газы выделяются? Написать уравнение реакции.

Контрольные задания

1. Как получить водородные соединения серы и ее аналогов?
2. Какую степень окисления проявляет сера в соединениях с водородом, кислородом и металлами?
3. Перечислить физические и химические свойства сероводорода.
4. Какую массу при нормальных условиях занимает сероводород объемом 1 л?
5. Написать уравнение реакции взаимодействия сульфита натрия с сульфатом цинка. Объяснить, почему эта реакция идет до конца.
6. Написать формулы средних и кислых солей сероводородной кислоты с натрием, кальцием и алюминием. Назвать эти соли. Дать графическое изображение формул.
7. Как получают сернистый ангидрид? Перечислить его физические и химические свойства.
8. Если к йодной воде прибавить раствор сернистой кислоты, то бурная окраска исчезает. Объяснить это явление. Написать уравнение реакции.
9. Перечислить свойства сернистой кислоты и ее солей. Привести примеры средних и кислых солей сернистой кислоты и назвать их.
10. Как осуществить следующие превращения:



Написать уравнения реакций.

11. Гидросульфит натрия можно получить, пропуская сернистый газ в водный раствор NaOH. Написать уравнение этой реакции.

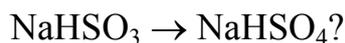
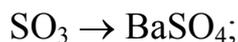
12. Какое вещество именуется в технике «гипосульфитом»? Написать его формулу и дать химическое название. Указать способ получения и применение.

13. Перечислить физические и химические свойства серного ангидрида.

14. Как получают серную кислоту?

15. Что такое олеум, моногидрат и купоросное масло?

16. Как осуществить следующие превращения:



Написать уравнения реакций.

17. Дать графическое изображение формул следующих веществ: а) H_2S и Al_2S_3 ; б) H_2SO_3 и H_2SO_4 ; в) KHSO_3 и MgSO_4 ; г) $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

18. Какой объем (н. у.) сероводорода можно получить при взаимодействии сульфида железа (II) массой 176 г с соляной кислотой?

19. Какой объем кислорода (н. у.) необходим для полного сгорания H_2S массой 1 г?

20. Какой объем (при н. у.) кислорода и воздуха потребуется: а) для сжигания серы массой 1 кг; б) для обжига серного колчедана массой 1 кг?

21. Водородное соединение элемента подгруппы серы имеет массу 2,43 г. При температуре 27 °С и давлении 100 кПа оно занимает объем 750 мл. Какой это элемент?

22. Определить рН и степень диссоциации 0,1 М раствора сероводорода (по первой ступени его диссоциации).

23. Определить объем сернистого газа и массу оксида железа (III), получаемых при обжиге пирита массой 1 т.

24. Через 0,2 М раствор брома (бромная вода) объемом 2 л пропустили 8,86 л сернистого газа (н. у.). Обесцветилась ли при этом бромная вода?

Лабораторная работа № 19 ГАЛОГЕНЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Опыт 1. Получение хлора (работать под тягой!).

1. В пробирку всыпать немного оксида марганца (IV) и на $\frac{1}{3}$ ее объема прилить концентрированной соляной кислоты (рис. 12.4).

Какой газ выделяется? Обратите внимание на его цвет, приложив к пробирке белую бумагу.

2. Вставить в пробирку пробку с газоотводной трубкой, укрепить пробирку наклонно в зажиме штативе. Подставить под конец газоотводной трубки другую пробирку, как показано на рис. 12.4, и наполнить ее хлором (о наполнении можно судить по цвету).

Опыт 2. Получение и свойства хлороводорода (работать под тягой!).

1. В пробирку насыпать поваренную соль массой 2–3 г и слегка смочить ее несколькими каплями концентрированной серной кислоты (осторожно!). Вставить в пробирку пробку с газоотводной трубкой и укрепить пробирку наклонно в зажиме штатива (рис. 12.4).

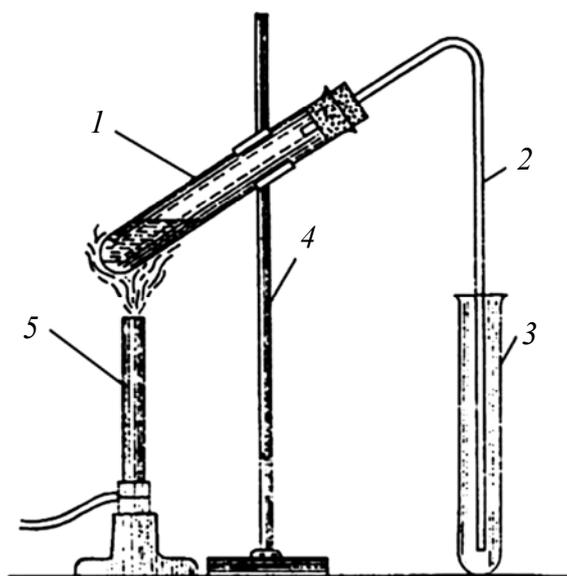


Рис. 12.4. Прибор для получения хлора:
1 – пробирка с оксидом марганца (IV);
2 – газоотводная трубка;
3 – приемник хлора;
4 – штатив Бунзена; 5 – горелка

2. Под конец газоотводной трубки подставить сухую пробирку так, чтобы трубка доходила почти до дна. Закрывать отверстие пробирки рыхлым комочком ваты. Рядом поставить чашку с водой.

3. Слегка нагреть пробирку с солью и серной кислотой. Наблюдать реакцию образования хлороводорода. Написать уравнение реакции.

4. Когда над ватой, которой закрыто отверстие пробирки, появится обильный белый туман, прекратить нагревание, осторожно отнять горелку и, вынув вату, тотчас закрыть отверстие пробирки пальцем.

5. Перевернуть пробирку, погрузить закрытый конец в чашку с водой и отнять палец. Наблюдать подъем воды в пробирке. Объяснить происходящее явление.

6. Снова закрыв пробирку под водой пальцем, вынуть ее из воды. Испытать раствор синей лакмусовой бумагой.

7. Отлив из пробирки часть жидкости, добавить к ней немного раствора нитрата серебра. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

8. Взяв раствор какой-нибудь соли соляной кислоты, например хлорида натрия, прилить к нему нитрата серебра. Что происходит? Написать уравнение реакции.

Опыт 3. Получение и свойства хлорной извести.

1. В стаканчике объемом 100–150 мл взболтать гидроксид кальция массой 3–4 г с водой объемом 15–20 мл. Полученную смесь подогреть до 30 °С и пропустить в нее хлор из прибора (см. опыт 1). В результате взаимодействия хлора с гидроксидом кальция образуется хлорная известь в виде мелкокристаллического осадка.

2. Осадок разделить на две равные части. К одной части добавить раствор соляной кислоты. Что происходит? Написать уравнение реакции. Другую часть растворить в воде и прилить раствор фуксина. Что наблюдается?

Опыт 4. Окислительные свойства хлорной воды.

В одну пробирку налить 1–2 мл раствора бромида калия, в другую – столько же йодида калия и добавить в них немного бензина. Взболтать. Что наблюдается?

Прибавить в пробирки несколько миллилитров хлорной воды (Cl_2) и вновь взболтать. Что происходит? Написать уравнения реакций. Для каждой реакции составить электронные уравнения. Указать окислитель и восстановитель.

Опыт 5. Окислительные свойства брома.

В пробирку налить 1–2 мл бромной воды (Br_2), прибавить 3–4 капли сероводородной воды (H_2S) и сильно взболтать. Что наблюдается? Составить электронные уравнения. Указать окислитель и восстановитель. Написать уравнение реакции.

Опыт 6. Реакции на ионы Cl^- , Br^- , I^- .

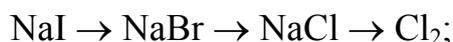
В три пробирки налить по 1–2 мл растворов: в первую – хлорида натрия, во вторую – бромида натрия, в третью – йодида натрия.

В каждую пробирку добавить несколько капель раствора нитрата серебра. Что наблюдается? Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

Контрольные задания

1. Написать уравнения реакций взаимодействия: а) брома с натрием, кальцием и алюминием; б) хлора с йодидами калия и алюминия.

2. Написать уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



3. Чем объясняется белящее действие хлора в присутствии влаги?

4. Как получают хлороводород и соляную кислоту?

5. Написать формулы кислородных кислот хлора. Назвать эти кислоты.

6. Как получают хлорную известь и бертолетову соль?

7. Какой объем хлора (н. у.) можно получить при взаимодействии оксида марганца (IV) массой 342 г с соляной кислотой?

8. Какая масса хлорида натрия и серной кислоты потребуется для получения хлороводорода массой 109,5 г: а) при нагревании; б) без нагревания?

9. Какую массу фтороводорода можно получить из плавикового шпата массой 156 кг?

10. Привести примеры соединений галогенов, в которых они являются только окислителями, только восстановителями, окислителями и восстановителями.

11. Какой объем хлороводорода (н. у.) растворен в 10%-ном растворе соляной кислоты объемом 3 л (плотность 1,05 г/см³)?

12. Из поваренной соли массой 0,5 т, содержащей 98% хлорида натрия, получена 38%-ная соляная кислота объемом 625 л (плотность 1,19 г/см³). Определить выход хлороводорода в процентах.

13. Написать уравнения реакций взаимодействия хлора с гидроксидом калия на холоду и при нагревании. Назвать полученные соединения.

14. Рассчитать молярную концентрацию 20%-ной соляной кислоты (плотность 1,10 г/см³).

15. Написать формулы натриевых солей хлорсодержащих кислот и назвать их.

16. Какими реакциями можно получить хлорную известь, имея следующие вещества: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MnO_2 , NaCl , H_2SO_4 ?

17. Составить полное уравнение окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме



18. Вывести формулу парообразного брома, если относительная плотность его по воздуху 5,517.

19. Написать уравнения реакций окисления соляной кислоты следующими окислителями: MnO_2 , KClO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

20. Как получают в технике хлор?

21. Какой объем хлора (н. у.) можно получить при взаимодействии перманганата калия массой 15,8 г с концентрированной соляной кислотой?

22. Каким свойством – окислительным или восстановительным – обладают отрицательно заряженные ионы галогенов и свободные галогены? Ответ мотивировать.

23. Плотность молекулярного брома 3,12 г/см³. Какое количество вещества брома содержится в бrome объемом 1 л?

24. Почему есть хлорная вода, бромная вода, йодная вода, но нет фторной воды? Ответ мотивировать.

25. Можно ли получить фтор взаимодействием плавиковой кислоты с MnO_2 ?

26. Какой объем хлора (н. у.) выделяется при взаимодействии избытка концентрированной соляной кислоты с дихроматом калия массой 29,4 г?

27. Что называется хлорной водой? Как доказать, что при растворении хлора в воде в растворе наряду с хлором находятся соляная и хлорноватистая кислоты?

28. Какие объемы хлора (н. у.) необходимы для получения хлорида меди массой 1 г и хлорида алюминия массой 1 г из соответствующих металлов?

13. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Резкой границы между неорганическими и органическими веществами провести нельзя.

К органическим веществам относят соединения углерода с другими элементами. Однако некоторые соединения углерода (оксиды, карбиды, карбонаты) рассматриваются в курсе неорганической химии, так как они проявляют свойства, характерные для неорганических соединений.

В то же время органические соединения значительно отличаются от неорганических, им, например, присуще явление изомерии, очень редко встречающееся у неорганических веществ.

Органическая химия – это химия соединений углерода, точнее, химия углеводородов и их производных. Органические соединения обязательно состоят из атомов углерода и водорода и часто содержат также атомы кислорода, азота, галогенов и других элементов.

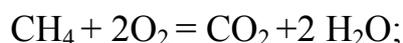
Химические реакции между органическими веществами протекают медленнее, чем с неорганическими. Большинство органических соединений относятся к горючим веществам и служат основной растительного и животного мира.

В настоящее время синтезировано много органических соединений, находящихся в природе (красители, витамины и т. д.), и соединений, которые в природных условиях не обнаружены (синтетический каучук, гербициды, синтетические волокна и др.).

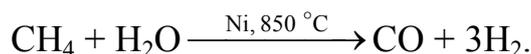
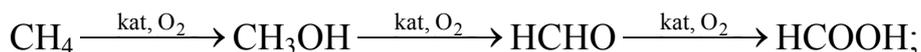
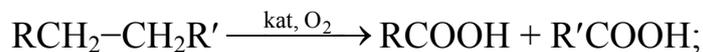
Химические свойства основных классов органических соединений представлены нижеприведенными реакциями и (или) схемами.

Алканы

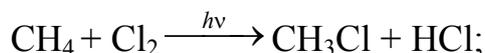
1. Окисление полное:

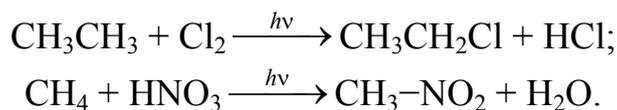


частичное:

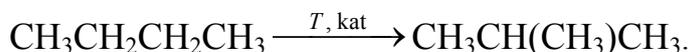


2. Замещение:



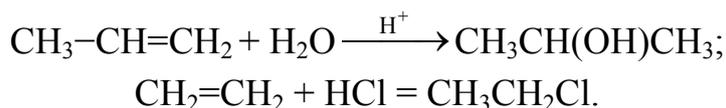


3. Изомеризация:

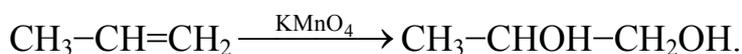


Алкены

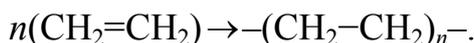
1. Присоединение (H_2 , Г_2 , HГ):



2. Окисление (раствором KMnO_4 в нейтральной или слабощелочной среде при низкой температуре):

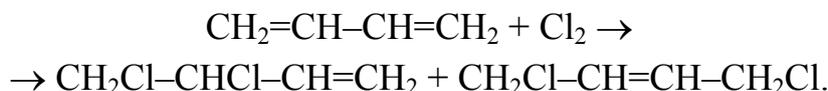


3. Полимеризация:

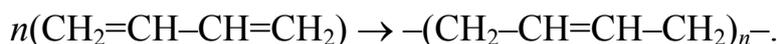


Алкадиены

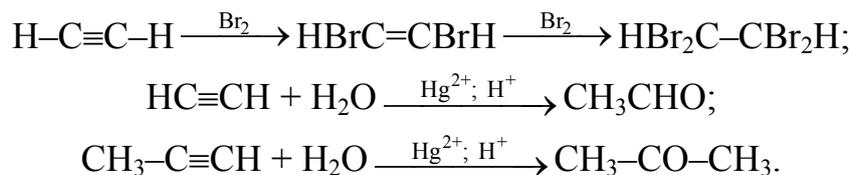
1. Присоединение (1,2- и 1,4- присоединение):



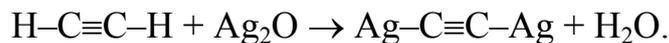
2. Полимеризация:



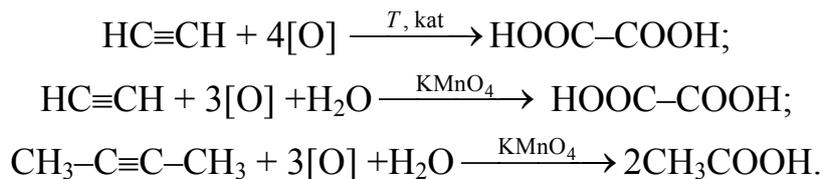
3. Присоединение (H_2 , Г_2 , HГ):



4. Замещение:

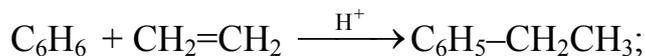
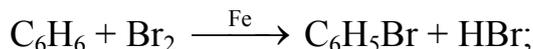


5. Окисление:

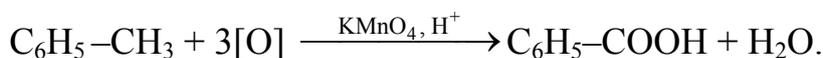
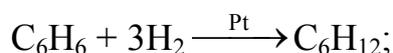
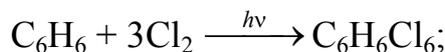


Арены (ароматические углеводороды)

1. Замещение:



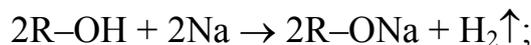
2. Присоединение:



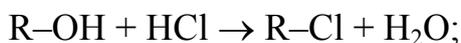
Спирты

1. Насыщенные одноатомные спирты:

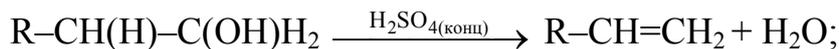
– со щелочными металлами:



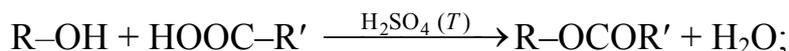
– с галогеноводородами:



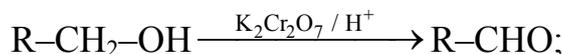
– отщепление воды (дегидратация):



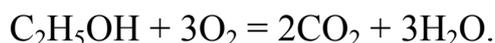
– образование сложных эфиров:



– частичное окисление:



– полное окисление:

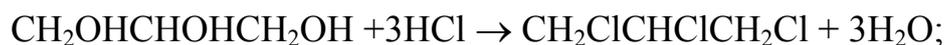


2. Насыщенные многоатомные спирты:

– со щелочными металлами:



– с кислотами (неорганическими):



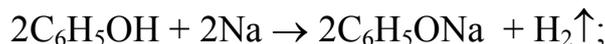
– с гидроксидом меди (II):

глицерин + $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – ярко-синий раствор.

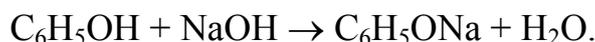
Фенолы

1. Реакции OH^- -группы:

– со щелочными металлами:

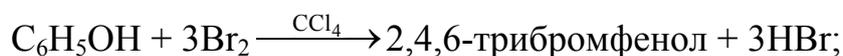


– со щелочами:

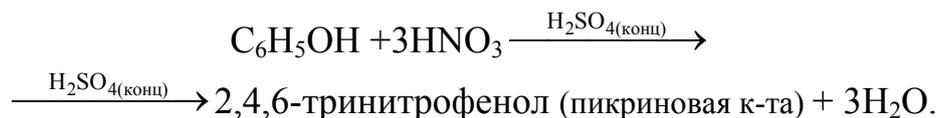


2. Реакции замещения в бензольном кольце:

– с галогенами:



– с азотной кислотой:

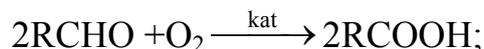
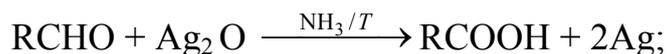


Альдегиды

1. Присоединение:



2. Окисление:

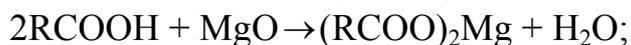
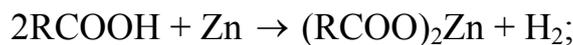


3. Поликонденсация (фенолформальдегид).

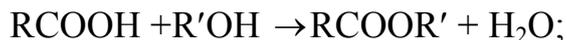
Кислоты

1. Насыщенные одноосновные:

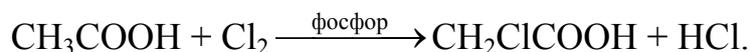
– кислотные свойства:



– со спиртами:



– галогенирование алкильной группы:

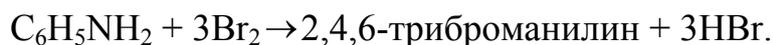


Амины

1. Взаимодействие с кислотами:



2. Галогенирование ароматических аминов:



3. Горение:

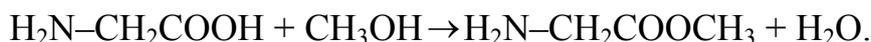


Аминокислоты

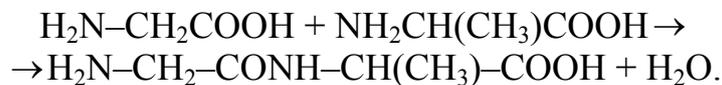
1. Реакции с кислотами и щелочами:



2. Реакции со спиртами:

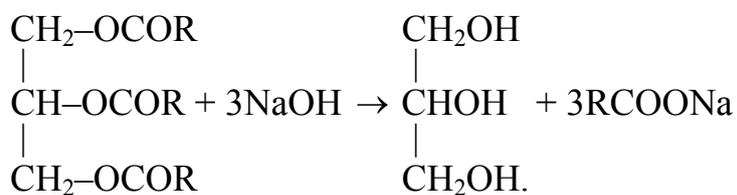
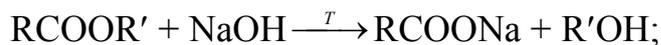


3. Образование дипептидов:

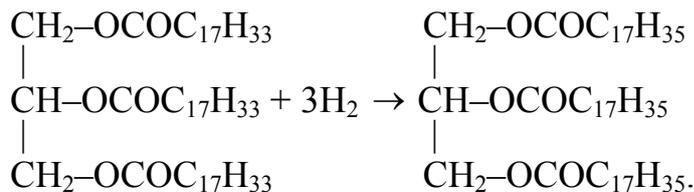


Жиры. Сложные эфиры

1. Гидролиз:



2. Гидрирование:



Лабораторная работа № 20 КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. УГЛЕВОДОРОДЫ

Опыт 1. Определение качественного состава органических соединений.

а) Качественная реакция на содержание углерода и водорода.

Собрать прибор по схеме (рис. 12.3). В пробирку поместить немного (на кончике шпателя) растертой в порошок смеси сахара с оксидом меди (II). Газоотводную трубку опустить в пробирку с известковой водой. Нагреть пробирку со смесью. Что выделяется на холодных стенках пробирки? Какие изменения происходят с известковой водой?

Какой вывод о качественном составе исследуемого вещества можно сделать? Составить уравнение реакции полного окисления этого вещества.

б) Качественная реакция на содержание азота.

В пробирку поместить немного (на кончике шпателя) смеси мочевины с натронной известью и нагреть. Осторожно понюхать выделяющийся газ и убедиться в выделении аммиака по запаху. Приложить к отверстию пробирки смоченную водой красную лакмусовую бумажку. Как изменяется ее цвет? Почему? На наличие какого элемента в исследуемом соединении указывают наблюдаемые явления?

в) Качественная реакция на содержание хлора.

Сделать спираль на конце медной проволоки, прокалить в пламени горелки. Прикоснуться спиралью к 2–3 каплям тетрахлорметана (находящегося на дне пробирки) и внести ее в пламя горелки. В какой цвет окрашивается пламя? Почему? Наличие какого элемента в органическом растворителе устанавливается таким методом?

Опыт 2. Получение и свойства метана.

В пробирку поместить немного (на кончике шпателя) смеси ацетата натрия и натронной извести. Закрывать пробирку пробкой с газоотводной трубкой и нагреть. К отверстию трубки время от времени подносить горящую спичку. Наблюдать горение выделяющегося газа. Какой цвет пламени? Написать уравнение реакции горения метана. Пропустить метан через раствор бромной воды. Что наблюдается?

Опыт 3. Получение и свойства этилена.

В пробирку налить 2–3 мл смеси этанола и серной кислоты (выданной лаборантом). Закрывать пробирку пробкой с газоотводной

трубкой и укрепить наклонно в зажиме штатива (см. рис. 12.4). Смесь осторожно нагреть. Когда начнется реакция, конец газоотводной трубки опустить в пробирку с 1–2 мл бромной воды. Какие изменения происходят с бромной водой? Написать уравнения протекающих реакций.

Вынуть газоотводную трубку из раствора и, повернув ее отверстием кверху, поджечь выделяющийся газ. Светящимся или несветящимся пламенем он горит? Написать уравнение реакции горения газа.

Опыт 4. Получение и свойства ацетилена.

В пробирку поместить 2–3 кусочка карбида кальция (величиной со спичечную головку), добавить 0,5–1 мл воды. Закрывать пробирку пробкой с газоотводной трубкой и укрепить наклонно в штативе (см. рис. 12.4). Конец трубки опустить в пробирку с 1–2 мл бромной воды. Изменяется ли цвет бромной воды? Вынуть газоотводную трубку из раствора и поджечь выделяющийся газ. Какова особенность горения выделяющегося газа?

Опыт 5. Свойства бензола.

В пробирку налить 0,5–1 мл бензола, добавить такой же объем бромной воды. Взболтать жидкость и дать ей отстояться. Что наблюдается? Происходит ли химическое взаимодействие между бензолом и бромной водой?

На основании опытов 1–5 сделать вывод о свойствах и строении изученных углеводородов. К какому ряду углеводородов относятся исследованные вещества в зависимости от состава и строения углеродной цепи?

Контрольные задания

1. Чем отличаются органические соединения от неорганических?
2. Какие вещества называют изомерами?
3. Написать структурные формулы всех возможных изомеров пентана.
4. Правильно ли названы следующие вещества: 5-метилгексан; 2,3-диметилбутан; 2-этил-3-метилпропан? Исправить неверные названия.
5. Написать структурные формулы следующих соединений: 3-метил-2-пентен; 3-метил-2-гексен; 2-метил-5-этилгептан.

6. При сгорании вещества массой 0,8 г образуются оксид углерода (IV) массой 2,2 г и вода массой 1,8 г. Плотность паров этого вещества по отношению к водороду равна 8. Вывести формулу вещества.

7. Дать электронную схему строения молекул CH_3F и CH_4 . Как распределяется в них электронная плотность? Какое вещество легче вступает в реакцию замещения?

8. За счет какого перекрывания электронных облаков образуются σ - и π -связи и какая из них более прочная?

9. Написать структурные формулы изомеров пентена C_5H_{10} .

10. При пропускании смеси этана и этилена объемом 10 л через бромную воду получили дибромэтан массой 18,8 г. Определить массовую долю компонентов смеси.

11. Написать уравнения реакций, отвечающие следующей схеме превращений: этилен \rightarrow этанол \rightarrow бутadiен \rightarrow синтетический каучук.

12. Написать структурные формулы следующих веществ: 2-метил-1-бутин; 4-метил-2-пентин.

13. Сколько теплоты выделится при сжигании этана массой 3 г, если тепловой эффект горения его 1559,87 кДж/моль?

14. Как можно получить винилхлорид, имея в наличии карбид кальция, хлорид натрия, серную кислоту и воду? Написать уравнения реакций.

15. Какой объем воздуха при нормальных условиях расходуется при полном сгорании этана объемом 2 л?

Лабораторная работа № 21 КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Опыт 1. Свойства спиртов.

а) Свойства одноатомных спиртов.

В пробирку налить 2–3 мл этанола, поместить кусочек металлического натрия (величиной со спичечную головку). Закрыть пробирку с газоотводной трубкой. Когда начнет выделяться водород без примеси воздуха (через 2–3 мин после начала реакции), зажечь газ у отверстия газоотводной трубки. После окончания реакции прибавить к полученному алкоголю дистиллированной воды и несколько капель фенолфталеина. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

б) Свойства многоатомных спиртов.

В пробирку налить 0,5–1 мл раствора сульфата меди (II), добавить избыток раствора гидроксида натрия. К выпавшему голубому

осадку гидроксида меди (II) прибавить немного глицерина и перемешать. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

в) Свойства ароматических спиртов.

В пробирку поместить немного фенола (на кончике шпателя), прибавить 2–3 мл воды, перемешать. Какова растворимость фенола в воде? К полученной эмульсии добавить 2–3 капли раствора гидроксида натрия и перемешать. Почему жидкость становится прозрачной? Написать уравнение реакции.

Прибавить к прозрачному раствору фенолята натрия 2–3 капли соляной кислоты и взболтать жидкость. Почему жидкость мутнеет? Написать уравнение реакции.

В пробирку внести 2–3 капли разбавленного раствора фенола и прибавить несколько капель хлорида железа (III). Что наблюдается?

Опыт 2. Получение и свойства альдегидов.

а) Получение альдегида из спирта.

В пробирку налить 3–4 мл этанола. На конце медной проволоки свернуть 3–4 витка спирали. Накалить эту спираль и опустить в спирт. Осторожно понюхать выделяющийся газ, по резкому характерному запаху определить, какое вещество образуется. Составить уравнение реакции.

б) Качественная реакция на альдегид.

Промыть пробирку раствором соды, а затем чистой водой. Налить в нее примерно 1 мл аммиачного раствора оксида серебра (I), добавить 4–5 капель формалина и слегка нагреть жидкость. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

Опыт 3. Получение и свойства карбоновых кислот.

а) Получение уксусной кислоты.

В пробирку поместить 3–4 кристаллика ацетата натрия (или калия), прибавить 2–3 мл раствора серной кислоты. Пробирку закрыть пробкой с газоотводной трубкой и укрепить в штативе (см. рис. 12.4). Под конец газоотводной трубки подставить пустую пробирку. Смесь веществ нагревать до тех пор, пока в пробирке под газоотводной трубкой не соберется 1–2 мл жидкости с характерным запахом уксусной кислоты. Написать уравнение реакции.

б) Свойства уксусной кислоты.

Полученную у лаборанта уксусную кислоту разделить на две части. Одну часть разбавить водой и добавить к ней кусочек металлического магния. Что наблюдается? К другой части добавить 1–2 капли

лакмоида. Что наблюдается? Прилить к обеим частям избыток раствора гидроксида натрия. Что происходит? Написать уравнения реакций.

в) Получение и свойства жирных кислот.

В пробирку налить 2–3 мл раствора мыла, добавить 2–3 капли соляной кислоты и взболтать. Чем объяснить выпадение хлопьевидного осадка? Составить уравнение реакции. Добавить к осадку раствор щелочи. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

г) Получение сложного эфира изоамилового спирта.

В пробирку влить 2 мл изоамилового спирта, столько же уксусной кислоты и 1 мл концентрированной серной кислоты. Нагреть смесь до появления желтой окраски, охладить и добавить 1 мл воды. Какое вещество будет находиться в верхнем слое жидкости? Составить уравнение реакции.

Опыт 4. Свойства углеводов.

а) Свойства глюкозы.

В пробирку налить 3–4 мл аммиачного раствора оксида серебра (I), добавить 1–2 мл 1%-ного раствора глюкозы и нагреть. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

б) Свойства свекловичного сахара.

Взять три пробирки. В одну из них налить 2 мл раствора сульфата меди (II) и столько же концентрированного раствора глюкозы, нагреть до кипения и при непрерывном перемешивании добавить несколько капель 10%-ного раствора гидроксида натрия. Что наблюдается? Написать уравнение реакции. Во второй пробирке проделать аналогичный опыт со свекловичным сахаром. Что наблюдается? В третью пробирку налить 1 мл концентрированного раствора сахара, добавить такой же объем раствора серной кислоты и нагревать в течение 2–3 мин при непрерывном перемешивании. Затем прибавить 1 мл раствора сульфата меди (II) и несколько капель щелочи. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

Какая функциональная группа присутствует в молекулах глюкозы? Какие изменения произошли с сахаром под действием кислоты?

в) Свойства клетчатки.

Растереть на стеклянной пластине в нескольких каплях воды кусочки фильтровальной бумаги в кашицу и перенести ее в две пробирки. В первую пробирку прибавить 1 мл раствора сульфата меди (II) и несколько капель щелочи. Наблюдается ли образование оксида меди (I)? Во вторую пробирку влить раствор серной кислоты и кипятить в течение 3–5 мин при непрерывном перемешивании. После

этого добавить раствор сульфата меди (II), гидроксида натрия и снова нагреть до кипения. Что наблюдается? Что произошло с клетчаткой после обработки ее серной кислотой при кипячении? Написать уравнение реакции.

Контрольные задания

1. Назвать классы органических соединений. Написать их общие формулы.

2. Какие группы атомов называются функциональными?

3. Какие вещества называются спиртами?

4. Какая общая формула предельных одноатомных спиртов?

5. Написать возможные изомеры спирта C_4H_9OH и дать им названия.

6. Какой из газов крекинга нефти используется для получения бутанола-2? Какой объем этого газа (н. у.) необходим для получения бутанола-2 массой 5 кг?

7. При сжигании этанола массой 4,6 г выделилось 136,68 кДж теплоты. Составить термохимическое уравнение этой реакции.

8. Какой объем водорода (н. у.) можно получить при взаимодействии металлического натрия массой 2,3 г и метанола массой 40 г?

9. Написать уравнения реакций, при помощи которых можно отличить друг от друга этанол, глицерин и фенол.

10. При взаимодействии некоторого вещества массой 5,4 г с аммиачным раствором оксида серебра (I) образуется серебро массой 16,2 г. Вычислить молярную массу продукта и написать структурные формулы его возможных изомеров.

11. При брожении глюкозы образовался газ объемом 0,224 м³ при нормальных условиях. Какая масса глюкозы подвергалась брожению?

12. Какая масса технического фенола, содержащего 5% (по массе) примесей, потребуется для образования фенолята натрия массой 1,16 г?

13. На гидролизном заводе за сутки из древесных опилок получен 96%-ный раствор этанола массой 80 т. Определить объем (при н. у.) выделившегося оксида углерода (IV)?

14. Какую массу дивинила можно получить из 96%-ного этанола объемом 1 л (плотность 0,8 г/см³)?

15. Какая масса жира необходима для получения глицерина массой 100 г, если предположить, что жир – производное стеариновой кислоты и превращению подвергаются 80% его (по массе)?

Лабораторная работа № 22
АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Опыт 1. Получение нитробензола.

В пробирку поместить смесь из 2 мл концентрированной серной кислоты и 1 мл концентрированной азотной кислоты. Перемешать, охладить. Добавить по каплям при непрерывном перемешивании и охлаждении 1 мл (20 капель) бензола. Когда будет прилит весь бензол, перенести пробирку в стакан с горячей водой и энергично встряхивать пробирку, пока весь бензол не растворится. После этого вылить полученную жидкость в стакан с водой и дать отстояться. Какое вещество будет находится на дне стакана? Написать уравнение реакции.

Опыт 2. Получение соли анилина и выделение из нее анилина.

В пробирку налить 1 мл концентрированной соляной кислоты и 0,5 мл анилина, перемешать, охладить. Что наблюдается? Написать уравнение реакции. Слить жидкость с кристаллов, растворить их в воде, прибавить избыток раствора гидроксида натрия. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

Опыт 3. Свойства белков.

а) Качественные реакции на содержание в белке азота и серы.

В пробирку влить примерно 1 мл раствора белка, добавить натронной извести массой около 1 г или твердого гидроксида натрия. Нагреть. Поднести к отверстию пробирки смоченную водой красную лакмусовую бумажку. Что наблюдается? В выделении какого газа можно убедиться по запаху?

Охладить пробирку, влить 1–2 мл воды, перемешать и добавить несколько капель раствора нитрата свинца (II). Что наблюдается?

На присутствие каких атомов элементов в белке указывают эти реакции?

б) Цветные реакции на присутствие белков.

В пробирку влить 1–2 мл раствора белка, добавить такой же объем раствора гидроксида натрия, перемешать, внести 2–3 капли раствора сульфата меди (II) и слегка нагреть (не до кипения!). Появление фиолетового окрашивания указывает на присутствие белка (биуретова реакция).

К 1–2 мл раствора белка в пробирке добавить 2–3 капли концентрированной азотной кислоты, перемешать и слегка нагреть. Наблюдать

образование желтого осадка. Раствор охладить, добавить раствор гидрата аммиака до создания щелочной среды. Наблюдать изменение окраски осадка из желтой в оранжевую (ксантопротеиновая реакция).

Опыт 4. Свойства полиэтилена.

а) Действие на полиэтилен высоких температур.

Образец полиэтилена нагреть (при помощи щипцов) над пламенем горелки до размягчения. Изменить форму размягченного полиэтилена, охладить. Можно ли после этого изменить форму образца при обычной температуре? На какое свойство полиэтилена указывают наблюдаемые явления?

б) Отношение полиэтилена к кислотам и щелочам.

В две пробирки поместить образцы полиэтилена. В одну пробирку добавить раствор кислоты, в другую – щелочи. Что наблюдается?

в) Отношение полиэтилена к действию бромной воды.

В пробирку налить 1–2 мл бромной воды и поместить образцы полиэтилена. Изменяется ли окраска бромной воды?

Какой вывод о химических свойствах полиэтилена можно сделать на основании проведенных опытов?

Контрольные задания

1. При реакции нитрования из бензола массой 7,8 г получен нитробензол массой 10,5 г. Каков выход нитробензола от теоретически возможного?

2. Как получить анилин, если в качестве исходного вещества использовать карбид кальция? Написать уравнения реакций.

3. Какую массу анилина можно получить из нитробензола массой 61,5 г, если выход составляет 70% ?

4. Какова общая формула аминокислот? Какие функциональные группы входят в их состав?

5. Дать схемы получения аминокетановой кислоты из метана и α -аминокапроновой кислоты из 1-пропанола. Написать уравнения реакций.

6. Что такое пептидная связь? Ответ подтвердить уравнением реакции.

7. Написать структурную формулу простейшей непредельной одноосновной карбоновой кислоты и уравнение реакции взаимодействия ее с метанолом. Составить схему полимеризации полученного продукта.

8. Каковы различия в свойствах предельных и непредельных углеводородов? Составить схему образования каучука из дивинила и стирола. Что такое вулканизация каучука?

9. Какую примерно молекулярную массу будет иметь белок, содержащий 0,3% серы, если предположить, что в молекулу белка входит один атом серы?

10. Как получить этиловый эфир аминокпропионовой кислоты? Написать уравнение реакции.

11. Указать химические способы разделения следующих смесей: а) 1-бутанола и фенола; б) бензола и анилина.

12. Составить уравнение поликонденсации ω-аминоэнантовой кислоты $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{COOH}$ и привести структурную формулу образующегося высокомолекулярного соединения.

13. Какие химические реакции характерны для этиленовых углеводов? Что такое полимеризация, поликонденсация?

14. Какие соединения называются аминами? Составить схему поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина. Назвать образовавшийся полимер.

15. Принимают ли участие водородные связи в образовании молекул белка? Назвать вещества, свойства которых зависят от наличия у них водородной связи.

16. Что такое нейлон? Составить схему полимеризации этого полимера.

17. Какие галогенопроизводные называются фреонами? Привести формулу их представителя.

18. Что представляют собой нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза? Где они применяются?

19. Какие вещества называют кремнийорганическими? Какое применение они нашли?

20. Какие волокна называют искусственными? Синтетическими?

14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

14.1. Первая аналитическая группа катионов

К первой аналитической группе относят катионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} и некоторые другие. Большинство солей этих катионов хорошо растворимо в воде. Поэтому группового реагента, осаждающего все четыре катиона, нет.

При систематическом анализе ионы K^+ , Na^+ и Mg^{2+} обнаруживают в последнюю очередь, так как этому мешают катионы других групп, которые должны быть удалены. В водных растворах все катионы первой аналитической группы бесцветны.

Металлы калий и натрий, относящиеся к I группе Периодической системы Д. И. Менделеева, образуют сильные щелочи – едкий натр NaOH и едкое кали KOH.

Гидрат аммиака $NH_3 \cdot H_2O$, наоборот, является слабым основанием. Однако ион NH_4^+ близок по свойствам к катиону K^+ и образует несколько аналогичных малорастворимых солей. Очень важно, что соли аммония, в отличие от солей K^+ и Na^+ , разлагаются при нагревании и, следовательно, могут быть удалены прокаливанием.

Все соли NH_4^+ легко гидролизуются, тогда как из солей калия и натрия подвергаются гидролизу только соли слабых кислот (угольной, уксусной и др.).

Металл магний, относящийся ко II группе Периодической системы, во всех соединениях имеет степень окисления +2 и отличается от остальных катионов первой аналитической группы рядом свойств.

Так, гидроксид магния $Mg(OH)_2$ плохо растворим в воде и является довольно слабым основанием. Ион Mg^{2+} является переходным между катионами первой и второй групп.

Основной карбонат магния $(MgOH)_2CO_3$, подобно карбонатам катионов второй группы, мало растворим в воде. Однако он растворяется в избытке солей аммония и при действии карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$ в присутствии хлорида аммония NH_4Cl не выпадает в осадок. Поэтому ион Mg^{2+} остается в растворе с катионами первой группы.

Катионы первой аналитической группы играют большую роль в биохимических и агрохимических процессах. Они могут содержаться

в почвах как в подвижном, т. е. доступном для усвоения растениями, так и в связанном состоянии.

В водной вытяжке из почвы катионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ и Mg^{2+} обычно присутствуют в виде легкорастворимых солей (хлоридов, сульфатов, нитратов, карбонатов и т. п.). Значительное содержание солей натрия (Na_2SO_4 , $NaCl$, $NaHCO_3$) характерно для засоленных почв. При этом наиболее вреден для растений в почве гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$, присутствие которого даже в небольших количествах вызывает их гибель.

Ионы K^+ и NH_4^+ в противоположность катиону Na^+ необходимы для минерального питания растений.

Магний содержится в зеленом пигменте растений – хлорофилле. Поэтому небольшие количества солей Mg^{2+} в почве также необходимы для нормальной жизнедеятельности растительного организма. Анализируя водные вытяжки, можно выяснить пригодность почвы для возделывания тех или иных культур и определить меры, необходимые для ее улучшения.

Катионы первой аналитической группы входят в состав важнейших минеральных удобрений. Калий вносят в почву в виде калийной селитры, сульфата, хлорида и других калийных солей. Ион NH_4^+ содержится в аммонийной селитре, сульфате и хлориде аммония, в аммофосе $NH_4H_2PO_4$ и диаммофосе $(NH_4)_2HPO_4$.

Натрий является составной частью чилийской селитры $NaNO_3$. Магний входит в состав доломита $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, который применяют как известковое и магниезальное удобрение. Поэтому естественно, что реакции катионов K^+ , Na^+ , NH_4^+ и Mg^{2+} широко используют в лабораториях для анализа минеральных удобрений.

Помимо этого, соединения натрия и калия (хлориды, фосфаты, гидрокарбонаты, сложные органические вещества) являются непременной составной частью тканей и физиологических жидкостей животных. 0,9%-ный раствор $NaCl$ (физиологический раствор) используют при кровопотерях и биологических исследованиях.

Гидрокарбонат натрия и окись магния служат для нейтрализации избыточной кислотности желудочного сока.

Бромиды калия и натрия употребляют в качестве средств, успокаивающих нервную систему.

Поскольку аммиак и соли аммония образуются при гниении белка, наличие их в природных водах служит признаком загрязненности. Для контроля качества воды, делают пробы на присутствие катиона NH_4^+ и некоторых других ионов.

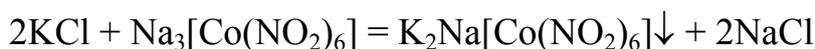
Лабораторная работа № 23 ПЕРВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

Реакции катиона калия K^+

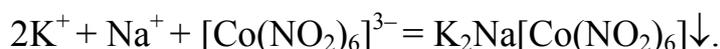
Для изучения реакций иона K^+ обычно используют растворы хлорида, сульфата или нитрата калия. Важнейшим реактивом на ион K^+ является гексанитрокобальтат (III) натрия.

Опыт 1. Действие гексанитрокобальтата (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

Реактив выделяет из растворов солей калия желтый кристаллический осадок двойной соли калия и натрия:



или



Для выполнения реакции необходим свежеприготовленный раствор гексанитрокобальтата (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$, так как при хранении реактив разлагается с выделением ионов Co^{2+} , имеющих розовую окраску. Порозовевший раствор реактива не пригоден к употреблению.

К 2–3 каплям раствора соли K^+ прибавьте 3 капли реактива и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. Выпадает желтый кристаллический (но не аморфный!) осадок.

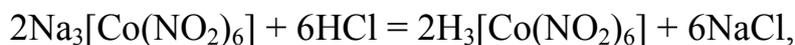
Реакция достаточно чувствительна, минимальная концентрация для нее 1 : 13 000. Можно выполнять ее на часовом или предметном стекле.

При выполнении реакции необходимо соблюдать следующие условия.

Анализируемый раствор должен иметь рН не больше 7, так как в щелочной среде реактив легко разлагается с выделением темно-бурого аморфного осадка гидроксида $Co(OH)_3$:



В сильноокислой среде образуется очень нестойкая кислота $H_3[Co(NO_2)_6]$:



которая в момент образования разлагается с выделением оксидов азота:



Однако в уксусной кислоте ни сам реактив, ни образующийся осадок не разрушаются.

Потирание стеклянной палочкой о стенки пробирки предотвращает образование перенасыщенного раствора и ускоряет выпадение

осадка. Из разбавленных растворов он выделяется после непродолжительного стояния.

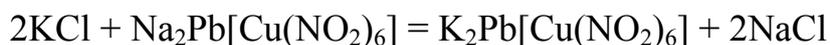
Присутствие солей NH_4^+ мешает выполнению реакции, так как при этом тоже выпадает желтый кристаллический осадок:



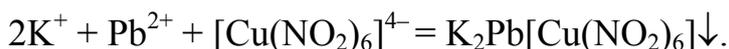
Так как ион Mg^{2+} , образующий с реактивом растворимое соединение, обнаружению калия не мешает, катион K^+ следует обнаруживать действием гексанитрокобальтата (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ в нейтральном или уксуснокислом растворе, который может содержать Mg^{2+} , но не содержит солей NH_4^+ , они должны быть предварительно удалены прокаливанием.

Опыт 2. Микрорис. кристаллоскопическая реакция с $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$.

Реактив дает с солями K^+ черные или коричневые кубические кристаллы $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$:



или



На предметное стекло нанесите каплю раствора соли K^+ и выпарьте досуха. Поместите рядом каплю реактива и смешайте палочкой с сухим остатком. Рассмотрите форму и цвет кристаллов под микроскопом (рис. 14.1). Реакцию выполняют при $\text{pH} = 7$. Минимальная концентрация 1 : 7 000, т. е. реакция не менее чувствительна, чем предыдущая.

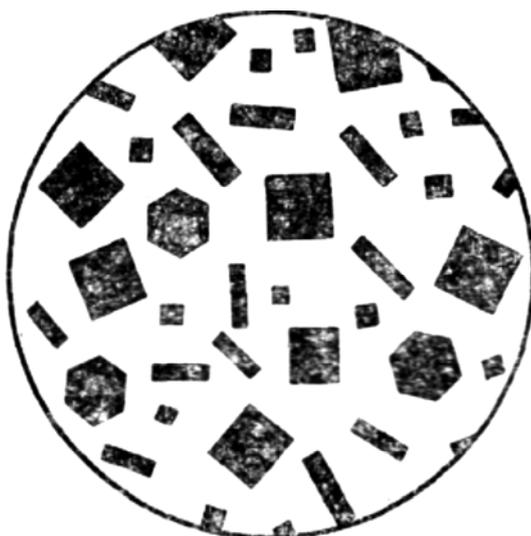


Рис. 14.1. $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$

Ионы NH_4^+ мешают обнаружению K^+ , так как тоже образуют с тройным нитритом черные кристаллы. Ионы Na^+ и Mg^{2+} выполнению реакции не мешают.

Опыт 3. Окрашивание пламени.

Соли калия и их растворы окрашивают бесцветное пламя газовой горелки в фиолетовый цвет.

Возьмите стеклянную палочку с впаянной в нее платиновой или нихромовой проволокой. Очистите проволоку, промывая ее в концентрированной соляной кислоте и прокаливая в пламени горелки до полного исчезновения окраски пламени. Чистую накалившую проволоку опустите в раствор хлорида калия или наберите на нее немного твердой соли. Внесите проволоку с солью в бесцветное пламя горелки. Окраску пламени лучше наблюдать через синее стекло или индиговую призму, чтобы избежать влияния соединений натрия, маскирующих окраску пламени.

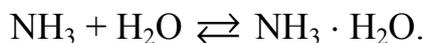
Реакции катиона аммония NH_4^+

Для выполнения реакций берут раствор хлорида аммония NH_4Cl или сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Опыт 1. Действие щелочей.

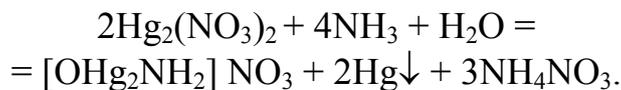
Щелочи NaOH , KOH и др. при нагревании выделяют из солей аммония газообразный аммиак.

К 2–3 каплям раствора соли NH_4^+ прибавьте 3–4 капли щелочи и поставьте на водяную баню. Выделение аммиака NH_3 можно обнаружить по запаху, но лучше воспользоваться для этого индикаторной бумагой или бумагой, смоченной раствором нитрата ртути (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Полоску влажной лакмусовой (или фенолфталеиновой) бумаги подержите в парах над пробиркой, но не касайтесь внутренней поверхности ее стенок. При этом газообразный аммиак взаимодействует с водой:



Образующееся основание $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ окрашивает лакмусовую бумагу в синий цвет, а фенолфталеиновую – в розовый.

Фильтровальная бумага, пропитанная нитратом ртути (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ чернеет от аммиака из-за выделения мельчайших частиц свободной ртути:



Комплексный катион $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]^+$ получается при замещении двух атомов водорода в NH_4^+ двухзарядной группой OHg^{2+} . Соединение $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{NO}_3$ называют нитратом оксодимеркураммония.

Для обнаружения очень малых количеств аммиака NH_3 пользуются так называемой газовой камерой (рис. 14.2). На нижнее часовое стекло помещают смесь соли аммония и щелочи, а на внутреннюю поверхность верхнего стекла – влажную красную лакмусовую бумажку. Затем газовую камеру ставят на водяную баню и наблюдают изменение окраски индикаторной бумаги.

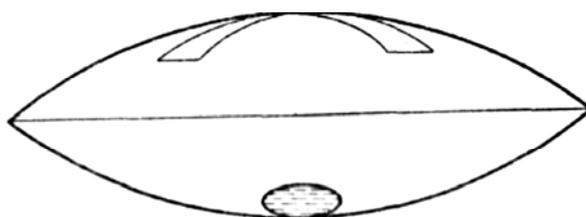
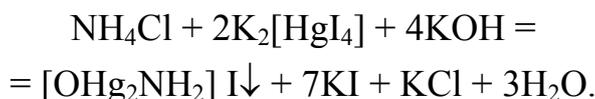


Рис. 14.2. Газовая камера

Опыт 2. Действие реактива Несслера.

Реактив Несслера, т. е. смесь $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и KOH , выделяет из растворов солей NH_4^+ красно-бурый осадок йодида оксодимеркураммония:



К одной капле разбавленного раствора соли NH_4^+ на часовом (или предметном) стекле прибавьте 2–3 капли реактива Несслера. Выполняя реакцию, обязательно действуйте избытком реактива, так как образующийся осадок растворим в солях аммония. От следов аммиака NH_3 или иона NH_4^+ красно-бурый осадок не выпадает, но раствор окрашивается в желтый или оранжевый цвет.

Реакция чрезвычайно чувствительна и показывает присутствие даже случайных примесей NH_4^+ . Поэтому ее используют не для обнаружения иона NH_4^+ , а главным образом, для проверки полноты удаления аммонийных солей, мешающих обнаружению других ионов.

Реактив Несслера применяют в сельскохозяйственном анализе для проверки качества природных вод. В питьевой воде, предназначенной для животных, присутствие аммиака не допускается.

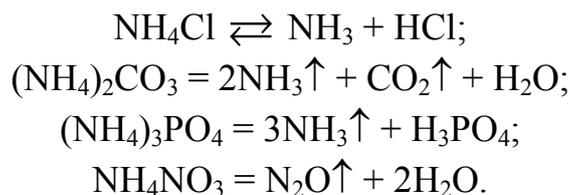
Опыт 3. Термическое разложение солей аммония.

Ранее было отмечено, что ион NH_4^+ мешает обнаружению K^+ , так как дает осадки с $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$. Помимо

этого, соли аммония, гидролизуясь, образуют минеральные кислоты, разлагающие $K[Sb(OH)_6]$ с выделением осадка метасурьмяной кислоты $HSbO_3$. Следовательно, ионы NH_4^+ мешают и обнаружению ионов Na^+ действием гексагидроксостибата калия.

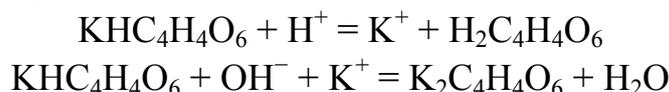
Если в анализируемом растворе обнаружен ион NH_4^+ , то его нужно удалить прежде, чем приступить к обнаружению катионов K^+ и Na^+ .

Для этого используют свойство аммонийных солей при высоких температурах легко разлагаться и улетучиваться, образуя те или иные газообразные продукты:



Опыт 4. Действие гидротартрата натрия $NaHC_4H_4O_6$.

$NaHC_4H_4O_6$ – кислая соль винной кислоты ($HOOC - CHOH - CHOH - COOH$) образует с катионами K^+ и NH_4^+ белые кристаллические осадки $KHC_4H_4O_6$ и $NH_4C_4H_4O_6$, растворимые в горячей воде, сильных кислотах и щелочах с образованием нормальных тартратов и винной кислоты.



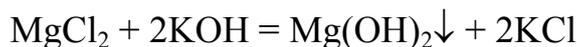
Поэтому, чтобы избежать их образования, реакцию проводят при $pH = 5-7$.

Возьмите две пробирки. В одну внесите две капли раствора соли калия, а в другую – две капли раствора соли аммония и прибавьте в каждую пробирку две капли гидротартрата натрия. Наблюдайте выпадение осадка. Напишите уравнение реакции.

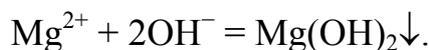
Реакции катиона магния Mg^{2+}

Для изучения реакций Mg^{2+} берут раствор хлорида $MgCl_2$ или сульфата магния $MgSO_4$. Щелочи $NaOH$ и KOH выделяют из растворов солей Mg^{2+} белый аморфный осадок гидроксида магния.

Опыт 1. Действие щелочей.



или



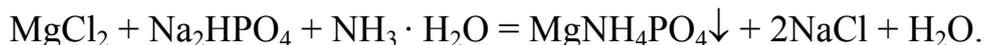
В ходе анализа эту реакцию используют для отделения Mg^{2+} от других катионов первой группы, у которых гидроксиды хорошо растворимы в воде.

Водный аммиак осаждает ионы Mg^{2+} не полностью. В присутствии же солей NH_4^+ диссоциация $NH_3 \cdot H_2O$ настолько подавляется, что осадок гидроксида магния $Mg(OH)_2$ вовсе не выпадает (из-за недостатка ионов OH^- в растворе).

К 2–3 каплям раствора соли Mg^{2+} прибавьте столько же раствора едкого кали KOH , обратите внимание на аморфный характер осадка $Mg(OH)_2$. В другой пробирке к 2 каплям раствора соли Mg^{2+} прилейте сначала 2 капли насыщенного раствора хлорида аммония NH_4Cl , а затем 2 капли раствора аммиака. Убедитесь, что осадок не выпадает. Очевидно, гидроксид магния растворяется не только в кислотах, но также и в солях аммония.

Опыт 2. Действие гидрофосфата натрия.

Na_2HPO_4 в присутствии гидроксида и хлорида аммония образует с солями Mg^{2+} белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония:



Хлорид аммония прибавляют, чтобы от действия $NH_3 \cdot H_2O$ не выпал осадок $Mg(OH)_2$. Фосфат магния-аммония растворим в минеральных кислотах и даже в уксусной кислоте, поэтому реакцию выполняют в нейтральном или слабощелочном растворе.

К 2–3 каплям раствора соли Mg^{2+} прибавьте 2 капли раствора хлорида аммония и 4 капли реактива Na_2HPO_4 . Затем добавляйте 2н. $NH_3 \cdot H_2O$ до щелочной реакции на лакмоид (или до появления запаха аммиака), перемешивая раствор палочкой после добавления каждой капли реактива. Из разбавленных растворов осадок выпадает не сразу: появление его можно ускорить взбалтыванием или потиранием палочкой о стенки пробирки. Иногда дают раствору постоять 15–20 мин.

Реакция с гидрофосфатом натрия достаточно чувствительна и чаще всего используется для обнаружения Mg^{2+} в ходе систематического анализа.

Катионы других аналитических групп (кроме первой) мешают обнаружению Mg^{2+} , так как тоже дают с гидрофосфатом натрия нерастворимые фосфаты. Поэтому эти катионы нужно удалить.

Реакцию с гидрофосфатом натрия можно выполнить и микрокристаллоскопически. На предметное стекло поместите каплю испытуемого раствора, содержащего немного хлорида аммония, и подержите

2–3 мин над отверстием склянки с 25%-ным водным аммиаком. Затем введите в каплю кристалл $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и рассмотрите ее под микроскопом. При медленной кристаллизации получаются характерные кристаллы фосфата магния-аммония $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 14.3, а), а при быстрой они приобретают форму звездочек или дендритов (рис. 14.3, б). Реакция очень чувствительна (обнаруживаемый минимум – 0,012 мкг Mg^{2+}). Другие катионы первой группы не мешают выполнению реакции.

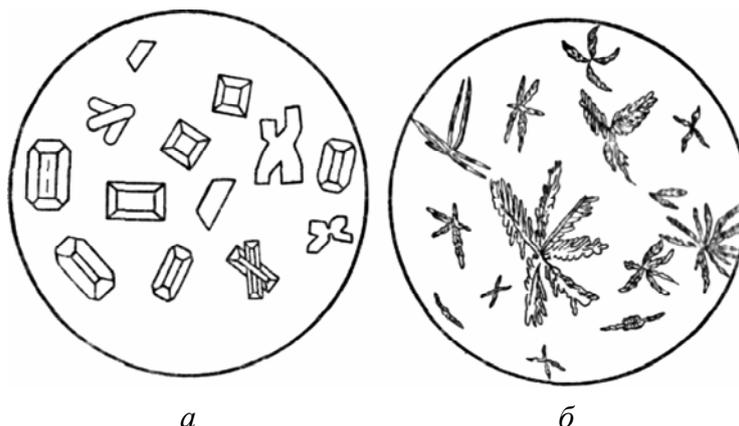


Рис. 14.3. Кристаллы $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:
 а – при медленной кристаллизации;
 б – при быстрой кристаллизации

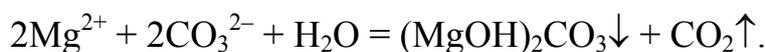
Из слишком разбавленных растворов ионы Mg^{2+} концентрируют при помощи катионитов.

Опыт 3. Действие растворимых карбонатов.

Na_2CO_3 и K_2CO_3 выделяют из растворов солей Mg^{2+} белый аморфный осадок основного карбоната:

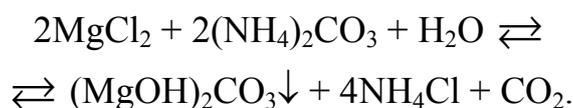


или



К 2–3 каплям раствора соли Mg^{2+} добавьте равный объем раствора карбоната натрия Na_2CO_3 . Убедитесь, что осадок $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ растворяется в кислотах.

Карбонат аммония также частично осаждает ионы Mg^{2+} в виде основной соли:



Однако эта реакция обратима, и равновесие ее сильно смещено влево. Если же к раствору предварительно прибавить немного хлорида аммония, то осадок гидрокарбоната магния $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ вовсе не образуется. Убедитесь на опыте, что осадок основного карбоната магния растворим в солях аммония.

Растворимость $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ в избытке солей аммония используют для отделения Mg^{2+} от катионов второй группы, осаждаемых карбонатом аммония. Ион Mg^{2+} , остающийся при этом в растворе, относят к первой аналитической группе.

Реакции катиона натрия Na^+

Для изучения реакций катиона натрия чаще всего используют растворы хлорида, сульфата или нитрата натрия.

Опыт 1. Действие дигидроантимоната калия KH_2SbO_4 .

KH_2SbO_4 образует с катионом Na^+ белый осадок дигидроантимоната натрия. Реакцию надо проводить в строго нейтральной среде при $\text{pH} = 7$. В сильнощелочной среде осадок NaH_2SbO_4 не образуется, так как под действием щелочи превращается в среднюю соль:

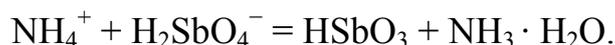


В кислой среде из раствора выпадает белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты:



Этот осадок ошибочно может быть принят за осадок дигидроантимоната натрия.

Обнаружению Na^+ мешают ионы NH_4^+ и Mg^{2+} , так как они вызывают осаждение HSbO_3 . Например:



Налейте в пробирку 2–3 капли раствора KH_2SbO_4 , затем 2 капли NaCl и потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. Чтобы убедиться в том, что получен кристаллический осадок, поместите каплю с полученным осадком на предметное стекло и рассмотрите ее под микроскопом. Напишите уравнение реакции и укажите условия обнаружения иона Na^+ .

Опыт 2. Окрашивание пламени.

Летучие соединения натрия окрашивают пламя в характерный желтый цвет.

Очищенную платиновую или нихромовую проволочку обмакните в раствор NaCl и внесите в бесцветное пламя горелки. О присутствии катионов натрия можно утверждать только в том случае, если желтый цвет пламени будет ярким и сохранится таким в течение 10–15 секунд.

14.2. Вторая аналитическая группа катионов

Общая характеристика катионов второй группы

Ко второй аналитической группе относятся ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} . Образующие их металлы расположены во II группе Периодической системы Д. И. Менделеева, называются щелочноземельными и характеризуются высокой химической активностью, растущей от кальция к барию.

Катионы второй аналитической группы бесцветны и в водных растворах не окрашивают.

Ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} (в отличие от катионов первой группы) образуют малорастворимые в воде карбонаты. Поэтому их осаждают действием карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, который и является групповым реагентом.

Из солей Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} нерастворимы кроме того сульфаты, фосфаты и оксалаты. Однако осаждают катионы второй группы в виде этих солей нецелесообразно, так как сульфаты их нерастворимы в сильных кислотах и с большим трудом снова переводятся в раствор, а ионы PO_4^{3-} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, присутствуя в смеси, усложняют анализ.

От катионов третьей-пятой групп Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} отличаются хорошей растворимостью сульфидов в воде.

Ионы Ca^{2+} широко распространены в природе, имеют большое агробиологическое значение.

Почва обладает обменной поглотительной способностью, под которой понимают свойство обменивать катионы, содержащиеся в твердой фазе, на эквивалентное количество ионов раствора. На поверхности почвенных мелкодисперсных частиц преобладает обменный Ca^{2+} , от количества которого в большой степени зависят структура, водно-воздушный режим и другие свойства почвы. В отличие от плодородных, кислые (например, дерново-подзолистые) почвы содержат много обменного H^+ , солонцы и солонцеватые почвы — обменного Na^+ . Улучшение этих почв достигается внесением соединений кальция. Например, в сильнокислые почвы вносят известняк CaCO_3 , нейтрализующий почвенные кислоты, а в солонцеватые —

гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Присутствие в почве небольших количеств этих солей безвредно для растений.

Ион Ca^{2+} легко обнаруживается в водной вытяжке из почвы.

Многие соединения кальция используют как минеральные удобрения; он входит в состав фосфоритной муки $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, апатитового концентрата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, суперфосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4$, преципитата $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, цианамиды кальция CaCN_2 и кальциевой селитры $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Арсенит и арсенат кальция используют как сельскохозяйственные яды.

Соединения Ca^{2+} присутствуют в клетках всех животных; 100 мл кровяной сыворотки содержат 9,2–11,3 мг Ca^{2+} . Фосфат и карбонат его входят в состав костей. Растворимый гидрокарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ находится в природных водах и сообщает им временную жесткость.

Ионы Ba^{2+} весьма ядовиты. Хлорид и карбонат бария используют в сельском хозяйстве как яды.

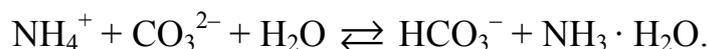
Ион Ca^{2+} чаще всего обнаруживают, анализируя почвы, удобрения и природные воды, а Ba^{2+} – при распознавании ядохимикатов.

Действие группового реагента

Групповой реагент – карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, образует с ионами Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} карбонаты, практически нерастворимые в воде.

Осадки образовались бы и при действии на раствор других карбонатов (Na_2CO_3 , K_2CO_3). Однако пользоваться ими для отделения второй группы недопустимо, т. к. при этом мы ввели бы ионы Na^+ или K^+ , не зная, присутствовали ли они в исходном растворе. Применение же карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ не повлечет за собой этой ошибки, так как ион NH_4^+ можно предварительно открыть дробным методом.

Групповой реагент $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ гидролизует:



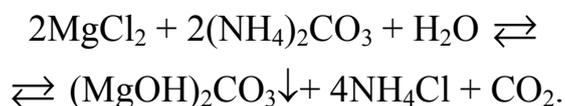
Это препятствует полному осаждению катионов второй группы, потому что кислые соли $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ растворимы в воде. Для подавления гидролиза карбоната аммония к раствору прибавляют $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При этом равновесие реакции гидролиза смещается влево и ион HCO_3^- превращается в ион-осадитель CO_3^{2-} .

Помимо того, карбонат аммония частично разлагается с образованием карбамината аммония, также не осаждающего катионы второй группы:



Однако при нагревании раствора до 50–70 °С это равновесие тоже смещается влево. Кроме того, нагревание способствует превращению аморфного осадка карбонатов в кристаллический, легче отделяемый центрифугированием.

При действии карбоната аммония помимо катионов второй группы частично осаждается ион Mg^{2+} в виде основной соли:



Во избежание этого к раствору добавляют хлорид аммония, в котором гидроксокарбонат магния $(MgOH)_2CO_3$ растворяется. Прибавление хлорида аммония предотвращает также выпадение осадка гидроксида магния $Mg(OH)_2$, растворимого в избытке солей аммония. Однако большой избыток хлорида аммония недопустим: эта гидролитически кислая соль может повышать растворимость карбонатов второй группы.

Итак, катионы второй группы осаждают карбонатом аммония $(NH_4)_2CO_3$ в присутствии $NH_3 \cdot H_2O$ и NH_4Cl при нагревании раствора до 50–70 °С.

Опыт 1. К 2–3 каплям растворов хлоридов кальция, стронция и бария прибавьте по одной капле гидрата аммиака и хлорида аммония, подействуйте карбонатом аммония, рассмотрите осадки и напишите уравнения реакций. Испытайте растворимость осадков $CaCO_3$, $SrCO_3$, и $BaCO_3$ в соляной, азотной и уксусной кислотах.

Опыт 2. К 1–2 каплям раствора хлорида кальция прибавьте равный объем реактива $(NH_4)_2CO_3$ и подействуйте большим избытком хлорида аммония, выделяющего при гидролизе соляную кислоту. Убедитесь, что осадок карбоната кальция растворяется в избытке этой соли.

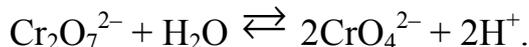
Лабораторная работа № 24 ВТОРАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА КАТИОНОВ

Реакции катиона бария Ba^{2+}

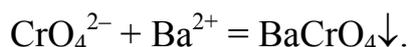
Для изучения реакций Ba^{2+} берут растворы хлорида или нитрата бария $BaCl_2$ или $Ba(NO_3)_2$.

Опыт 1. Действие дихромата калия.

$K_2Cr_2O_7$ выделяет из растворов солей Ba^{2+} желтый осадок хромата бария $BaCrO_4$, но не дихромата $BaCr_2O_7$. В растворах ионы $Cr_2O_7^{2-}$ находятся в равновесии с ионами CrO_4^{2-} :



При этом концентрация CrO_4^{2-} оказывается достаточной, чтобы при введении Ba^{2+} произведение растворимости (ПР) хромата бария было превышено раньше, чем будет достигнуто ПР дихромата бария. Поэтому в осадок выпадает менее растворимая соль:



Для полного осаждения Ba^{2+} к раствору помимо дихромата калия прибавляют ацетат натрия, чтобы с уксусной кислотой он образовал ацетатную буферную смесь, поддерживающую $pH \approx 5$, при котором происходит полное осаждение хромата бария.

Эта реакция служит как для обнаружения, так и для отделения Ba^{2+} от Ca^{2+} и Sr^{2+} , не дающих осадков с дихроматом калия.

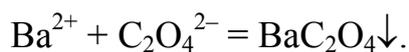
К 2–3 каплям раствора соли Ba^{2+} прибавьте 1–2 капли раствора ацетата натрия и 2–3 капли раствора $K_2Cr_2O_7$. Испытайте растворимость осадка в соляной и уксусной кислотах.

Катион Ba^{2+} можно обнаружить и действием хромата калия, но последний осаждает также Sr^{2+} в виде желтого хромата стронция $SrCrO_4$. Поскольку, однако, хромат стронция растворим в уксусной кислоте, ион Sr^{2+} не мешает обнаружению Ba^{2+} в уксуснокислой среде или в присутствии ацетатной буферной смеси.

Опыт 2. Действие серной кислоты или растворимых сульфатов. H_2SO_4 и растворимые сульфаты образуют с катионом Ba^{2+} белый мелкокристаллический осадок.

К 2–3 каплям раствора соли Ba^{2+} прибавьте столько же серной кислоты или раствора сульфата натрия Na_2SO_4 . Убедитесь, что сульфат бария нерастворим в кислотах.

Опыт 3. Оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ выделяет из растворов солей Ba^{2+} белый осадок BaC_2O_4 :



К 2–3 каплям раствора соли Ba^{2+} прибавьте столько же оксалата натрия. Полученный осадок оксалата бария BaC_2O_4 разделите на три

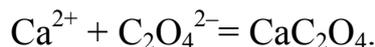
части и убедитесь, что он растворяется в соляной, азотной, а при нагревании и в уксусной кислоте.

Реакции катиона кальция Ca^{2+}

Для изучения реакций Ca^{2+} используют растворы хлорида или нитрата кальция.

Опыт 1. Действие оксалата аммония.

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ осаждает из растворов солей Ca^{2+} белый мелкокристаллический оксалат кальция:



К 1–2 каплям раствора соли Ca^{2+} прибавьте столько же оксалата аммония. Осадок растворим в минеральных кислотах, но не растворяется в уксусной. Нагревание способствует быстрому осаждению оксалата кальция.

Этой реакцией обнаруживают Ca^{2+} , но только после удаления Ba^{2+} и Sr^{2+} , которые также дают осадки с оксалатом аммония.

Опыт 2. Микроскопическая реакция.

К капле раствора соли Ca^{2+} на предметном стекле прибавьте каплю 2 н. H_2SO_4 и упарьте до появления каймы по краю капли.

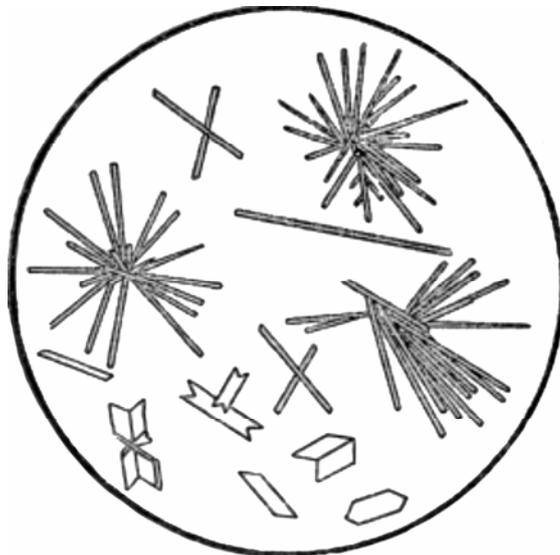


Рис. 14.4. Кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Рассмотрите игольчатые кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, собранные в пучки (рис. 14.4). Обнаруживаемый минимум – 0,04 мкг Ca^{2+} . Кристаллы сульфатов бария и стронция имеют другую форму.

14.3. Первая аналитическая группа анионов

К первой аналитической группе анионов относят сульфат-ион SO_4^{2-} , карбонат-ион CO_3^{2-} , фосфат-ион PO_4^{3-} , силикат-ион SiO_3^{2-} , метаборат BO_2^- или тетраборат $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ионы, сульфит-ион SO_3^{2-} и тиосульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. С катионом Ba^{2+} они образуют соли, малорастворимые в воде, но легко растворяющиеся в разбавленных минеральных кислотах (за исключением сульфата бария BaSO_4). Поэтому групповой реагент – хлорид бария BaCl_2 осаждает анионы первой группы только в нейтральной (или слабощелочной) среде.

Серебряные соли анионов первой группы растворяются в разбавленной азотной кислоте, а некоторые даже в воде (Ag_2SO_4).

Обнаружение анионов первой группы имеет большое практическое значение, соединения их широко применяют в сельском хозяйстве. Некоторые сульфаты, например K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, входят в состав минеральных удобрений, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вносят в почву для снижения ее засоленности, а купоросы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ используют как сельскохозяйственные яды. Количество ионов SO_4^{2-} приходится определять в водных вытяжках из почвы и в природных водах. Питьевая вода должна содержать не более 60 мг сульфатов в 1 л.

Из карбонатов в почвах преобладают CaCO_3 и MgCO_3 , карбонаты же щелочных металлов присутствуют в незначительных количествах. От содержания карбонатов CaCO_3 и MgCO_3 в почве зависит ее обменная поглотительная способность; CaCO_3 и доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ применяют для нейтрализации (известкования) сильноокислых почв.

Почвы содержат также фосфаты в связанном и отчасти в подвижном, доступном для растений, состояниях. Поскольку фосфор является элементом питания растений, недостаток его в почве возмещают с помощью фосфорных удобрений. Все они представляют собой соли фосфорной кислоты. Так, фосфорит и апатит содержат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, преципитат CaHPO_4 , суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. На основе ортофосфорной кислоты синтезируют ряд органических ядохимикатов (препараты тиофос, октаметил, НИУИФ-1 и др.). У животных наибольшее количество фосфатов содержится в костях.

Бор является важнейшим микроэлементом. При недостатке его, наблюдаемом обычно в подзолистых и болотных почвах, двудольные растения плохо растут, не образуют цветов или семян, легко поражаются болезнями. Поэтому микроудобрения, содержащие бораты, широко применяют в сельскохозяйственной практике.

Соединения кремния накапливаются некоторыми растениями: злаками, осоками, хвощами. Особенно много кремния в старой древесине. Замечено, что при недостатке силикатов в почве задерживается рост кукурузы, ячменя, овса, свеклы и других культур.

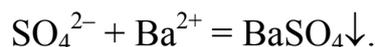
Лабораторная работа № 25 ПЕРВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА АНИОНОВ

Реакции сульфат-иона SO_4^{2-}

Большинство сульфатов хорошо растворяется в воде, но сульфаты бария, кальция, стронция и свинца малорастворимы в ней. Ион SO_4^{2-} бесцветен.

Опыт 1. Действие хлорида бария BaCl_2 .

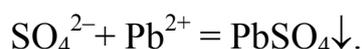
BaCl_2 образует с ионом SO_4^{2-} белый кристаллический осадок сульфата:



К 4–5 каплям раствора сульфата натрия прибавьте 2–3 капли реактива. Убедитесь, что осадок BaSO_4 не растворяется в кислотах.

Опыт 2. Действие ацетата свинца.

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и другие соли Pb^{2+} осаждают ион SO_4^{2-} в виде белого кристаллического сульфата свинца:



К 4–5 каплям раствора сульфата прибавьте столько же капель раствора ацетата свинца.

Осадок нерастворим в разбавленных минеральных кислотах, но растворяется в едких щелочах:

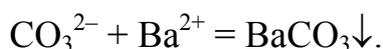


Реакции карбонат-иона CO_3^{2-}

Анион CO_3^{2-} растворов не окрашивает.

Опыт 1. Действие хлорида бария BaCl_2 .

BaCl_2 дает с ионом CO_3^{2-} белый осадок карбоната бария:



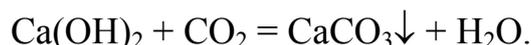
Как и все карбонаты, BaCO_3 легко растворяется в соляной, азотной и даже в уксусной кислоте.

Опыт 2. Действие минеральных кислот.

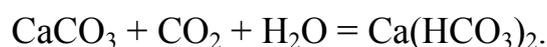
Кислоты HCl и H_2SO_4 разлагают карбонаты с выделением газообразного оксида углерода (IV):



вызывающего помутнение известковой воды $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Муть может, однако, быстро исчезнуть вследствие образования растворимой в воде кислой соли:



Иногда вместо известковой воды $\text{Ca}(\text{OH})_2$ применяют $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

В склянку налейте 5–6 капель раствора карбоната и такой же объем 2 н. соляной кислоты. Быстро закройте склянку пробкой с пипеткой, содержащей 2–3 капли свежеприготовленной и совершенно прозрачной известковой воды. Постукивая по склянке, наблюдайте помутнение известковой воды.

Для проведения анализа можно воспользоваться также прибором, изображенным на рис. 14.5.

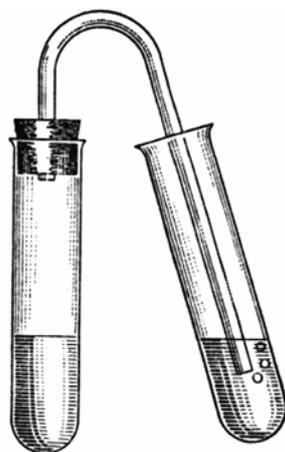
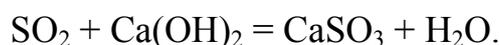


Рис. 14.5. Прибор для обнаружения газов

Протеканию реакции мешают ионы SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, так как при действии кислот они выделяют оксид серы (IV) SO_2 , также вызывающий помутнение известковой (или баритовой) воды:



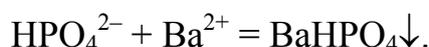
Поэтому перед обнаружением аниона CO_3^{2-} ионы SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ окисляют действием пероксида водорода (KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Для этого к 5–6 каплям испытуемого раствора сначала прибавляют 4–6 капель перекиси водорода, а затем приливают соляную кислоту и поступают, как описано выше.

Реакции фосфат-иона PO_4^{3-}

Для изучения реакций иона PO_4^{3-} используют раствор гидрофосфата натрия. Фосфат-ион бесцветен.

Опыт 1. Действие хлорида бария BaCl_2 .

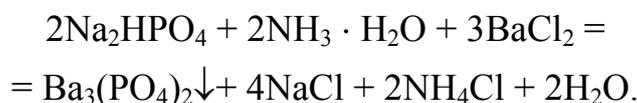
BaCl_2 выделяет из раствора гидрофосфата натрия белый осадок гидрофосфата бария:



Осадки BaHPO_4 и $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ растворимы в сильных кислотах (за исключением серной), а также в уксусной кислоте.

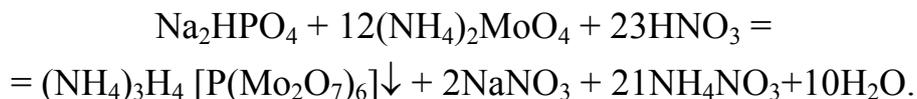
К 4–5 каплям раствора гидрофосфата натрия прибавьте 2–3 капли раствора хлорида бария.

В присутствии едких щелочей или аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, переводящих ион HPO_4^{2-} в PO_4^{3-} , получается средняя соль:



Опыт 2. Действие молибденовой жидкости.

Молибденовая жидкость, т. е. раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в азотной кислоте, образует с ионом PO_4^{3-} желтый кристаллический осадок фосфоромолибдата аммония:

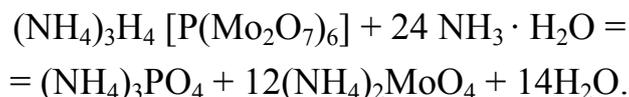


Фосфоромолибдат аммония можно считать аммониевой солью фосфорномолибденовой кислоты $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$.

Иногда употребляют эмпирическую формулу фосфоромолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Выполняя реакцию, действуют избытком реактива, так как осадок растворяется в гидрофосфате натрия. К 5–6 каплям молибденовой жидкости, предварительно нагретой на водяной бане, прибавьте 1–2 капли раствора гидрофосфата натрия и дайте постоять. Полезно

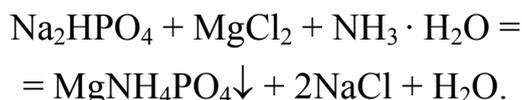
прибавить несколько кристаллов нитрата аммония, так как одноименный ион NH_4^+ понижает растворимость осадка. Осадок растворим в едких щелочах и в аммиаке:



Выполнению реакции мешают ионы-восстановители SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и S^{2-} , переводящие молибден (VI) в так называемую «молибденовую синь», т. е. смесь соединений молибдена с низшей степенью окисления. Чтобы окислить ионы-восстановители, испытуемый раствор предварительно кипятят с концентрированной азотной кислотой.

Опыт 3. Действие магниальной смеси.

Магниальная смесь ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$) выделяет из раствора гидрофосфата натрия белый кристаллический осадок:

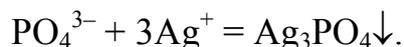


Осадок растворим в сильных кислотах и в уксусной кислоте.

К 2–3 каплям раствора хлорида магния прибавьте столько же аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и выпавший осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ растворите в хлориде аммония, прибавляя его по каплям. Полученную магниальную смесь нагрейте на водяной бане и прибавляйте раствор гидрофосфата натрия до появления осадка фосфата магния-аммония MgNH_4PO_4 . Испытайте отношение его к кислотам.

Опыт 4. Действие нитрата серебра AgNO_3 .

AgNO_3 дает с ионом PO_4^{3-} желтый осадок фосфата серебра:

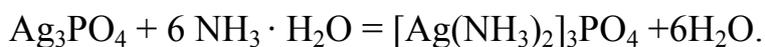


Такой же осадок получается и при действии нитрата серебра на гидрофосфат-ион:



К 4–5 каплям раствора гидрофосфата натрия прибавьте столько же капель реактива.

Осадок растворим в азотной кислоте, в гидрате аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ он растворяется с образованием комплексной соли:

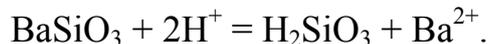


Реакции силикат-иона SiO_3^{2-}

Силикаты натрия и калия Na_2SiO_3 и K_2SiO_3 растворимы в воде. Ион SiO_3^{2-} бесцветен.

Опыт 1. Действие хлорида бария BaCl_2 .

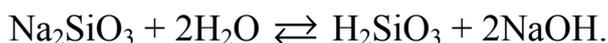
BaCl_2 образует с ионом SiO_3^{2-} белый осадок силиката бария. Кислоты разлагают его с выделением студенистого осадка смеси кремниевых кислот:



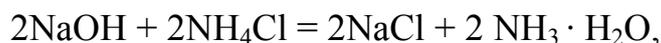
К 5–6 каплям раствора силиката натрия прибавьте 3–4 капли реактива. На получившийся белый аморфный осадок силиката бария BaSiO_3 подействуйте соляной (не серной!) кислотой.

Опыт 2. Действие солей аммония.

NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ выделяют из растворов силикатов хлопьевидный осадок кремниевой кислоты. Известно, что в водных растворах силикаты легко гидролизуются:



Прибавляемая соль аммония, например NH_4Cl , взаимодействует с одним из продуктов гидролиза – едким натром:



поэтому равновесие гидролиза сдвигается в сторону накопления кремниевой кислоты H_2SiO_3 , достаточной для образования осадка. Суммарное уравнение реакции:



К 6–8 каплям раствора силиката натрия прибавьте столько же капель раствора хлорида аммония и нагрейте на водяной бане. Наблюдайте появление студня кремниевых кислот. Полное осаждение иона SiO_3^{2-} солями аммония невозможно.

14.4. Вторая аналитическая группа анионов

Вторая группа объединяет хлорид-ион Cl^- , бромид-ион Br^- , йодид-ион I^- , сульфид-ион S^{2-} и некоторые другие анионы, серебряные соли которых нерастворимы в воде и в разбавленной азотной кислоте. Реагент на вторую группу анионов – нитрат серебра AgNO_3 в присутствии разбавленной азотной кислоты. Бариевые соли этих анионов растворимы в воде. Большинство анионов первой группы также образует с нитратом

серебра нерастворимые в воде соли, однако все они растворяются в азотной кислоте и обнаружению анионов второй группы не мешают.

Анионы Cl^- и I^- имеют существенное биологическое и сельскохозяйственное значение. Хлорид-ион всегда присутствует в природных водах; в 1 л питьевой воды его должно быть не более 40 мг. Имеется он и в водных вытяжках из почвы. Почвы, содержащие в верхнем слое более 2% солей, считаются засоленными. При этом нередко наблюдается хлоридное засоление почв, вызываемое, главным образом, солями NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 .

Ионы хлора входят в состав таких удобрений, как хлорид аммония NH_4Cl , хлорид калия KCl , сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, калийная соль $\text{KCl} + \text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Сулему HgCl_2 и хлорид бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ применяют как сельскохозяйственные яды.

Поваренная соль необходима в животноводстве. Наконец, свободная соляная кислота содержится в желудочном соке млекопитающих и играет важную роль в пищеварении. Бромиды обладают свойством успокаивать центральную нервную систему.

Соединения йода – постоянная составная часть организмов растений и животных. Последние получают йод с кормами и питьевой водой. Ионы I^- накапливаются тканями в виде йодорганических соединений; особенно много йода содержится в щитовидной железе. Недостаток йода в природных водах и в растительной пище вызывает у человека Базедову болезнь (зоб). Замечено, что от содержания йода в пище зависят также рост и развитие сельскохозяйственных животных, интенсивность их откорма. Таким образом, йод – микроэлемент.

Сероводород и сульфиды образуются в природе при минерализации (разложении) белковых веществ. Сероводород очень ядовит, вдыхание значительных количеств его может вызвать обморочное состояние, потерю сознания, паралич дыхательного центра. Все работы с сероводородом проводятся под тягой!

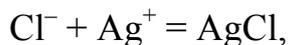
Лабораторная работа № 26 **ВТОРАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ГРУППА АНИОНОВ**

Реакции хлорид-иона Cl^-

Большинство хлоридов растворимо в воде, исключение составляют соли AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , SbOCl . Ионы Cl^- бесцветны.

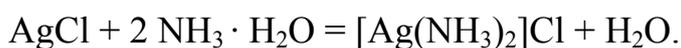
Опыт 1. Действие нитрата серебра.

AgNO_3 образует с ионом Cl^- белый творожистый осадок хлорида серебра:

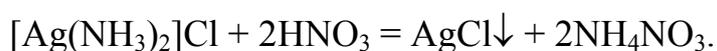


постепенно темнеющий на свету из-за выделения свободного серебра.

Осадок хлорида серебра нерастворим в кислотах, но легко растворяется в аммиаке с образованием хлорида диамминсеребра:



При подкислении раствора азотной кислотой комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ разрушается вследствие образования более прочного катиона NH_4^+ , и хлорид серебра снова выпадает в осадок:



К 4–5 каплям раствора хлорида натрия прибавьте 2–3 капли раствора нитрата серебра. К осадку хлорида серебра прибавляйте по каплям раствор аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до полного растворения. Разрушите хлорид диамминсеребра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ добавлением азотной кислоты. Наблюдайте появление мути хлорида серебра.

14.5. Третья аналитическая группа анионов

К третьей группе анионов относят нитрат-ион NO_3^- , нитрит-ион NO_2^- и др. Соли этих анионов, в том числе бариевые и серебряные, хорошо растворимы в воде. Группового реагента на анионы третьей группы нет.

Известно, что азот – это один из важнейших элементов питания растений. Однако в почве он находится, главным образом, в виде органических соединений, непосредственно недоступных для растений. Растения усваивают только минеральные соединения, т. е. нитраты и соли аммония, которых в почве содержится 2–3% от общего количества азота. Содержание нитратов в почве определяют, чтобы выяснить обеспеченность растений азотом. Хорошо растворимые нитраты легко переходят из почвы в водную вытяжку, где и обнаруживаются качественными реакциями.

Нитраты входят в состав многих минеральных удобрений: натриевой, калийной, аммонийной и известковой селитр $[\text{NaNO}_3, \text{KNO}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$, нитрат-сульфата аммония $2\text{NH}_4\text{NO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и др.

Нитраты всегда содержатся в природных водах. Питьевая вода может содержать их до 20 мг в 1 л. В отличие от нитратов нитриты

очень ядовиты и делают воду непригодной для сельскохозяйственных животных и человека.

Реакции нитрат-иона NO_3^-

Опыт 12. Действие дифениламина $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ окисляется ионом NO_3^- до продукта, имеющего темно-синюю окраску. К 3–4 каплям раствора дифениламина $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ в концентрированной серной кислоте (на чистом часовом стекле) прибавьте палочкой очень немного раствора нитрата натрия. Отметьте изменение цвета раствора. Так же окрашивают дифениламин ионы NO_2^- .

Контрольные задания

1. Каково местонахождение в Периодической системе элементов, образующих катионы первой аналитической группы? Охарактеризовать свойства соединений на основе этих катионов (растворимость их оснований и солей).

2. Какие катионы относятся ко второй аналитической группе? Что служит групповым реагентом на катионы этой группы (ответ подтвердить уравнениями реакций)?

3. Указать катионы третьей аналитической группы. Дать характеристику соединений этих катионов (растворимость гидроксидов и солей).

4. Написать катионы четвертой аналитической группы. Привести уравнения реакций, характеризующих свойства этих катионов.

5. Охарактеризовать свойства хлоридов, сульфатов и карбонатов катионов второй аналитической группы. Написать соответствующие уравнения реакций в молекулярных и ионно-молекулярных формах.

6. В чем сущность систематического и дробного анализов? Как используются эти методы для анализа катионов? Ответ подтвердить уравнениями реакций.

7. Написать в молекулярном и ионно-молекулярном виде реакции открытия ионов Ba^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} .

8. Привести молекулярные и ионно-молекулярные уравнения качественных реакций открытия ионов Na^+ и K^+ .

9. Рассмотреть ход анализа смеси катионов: Na^+ , Ba^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} . Какой из реагентов: Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2SO_4 , Na_2HPO_4 следует выбрать для разделения данных катионов на группы?

10. Рассмотреть ход анализа смеси катионов: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ . Какой катион из предложенной смеси следует обнаружить до разделения ее на группы?

11. Рассмотреть ход анализа смеси катионов: NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ . Какой катион из предложенной смеси следует обнаружить до разделения ее на группы?

12. Рассмотреть ход анализа смеси катионов: K^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} . С помощью какой буферной смеси поддерживается рН, необходимый для разделения данной смеси на катионы первой и второй групп?

13. Что лежит в основе аналитической классификации анионов? Что такое качественная реакция на ион? Ответ подтвердить уравнениями реакций.

14. Какие анионы входят в первую аналитическую группу и каковы их свойства? Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций открытия аниона SO_4^{2-} .

15. Какие анионы относятся ко второй аналитической группе? Охарактеризовать их свойства. Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций открытия иона Br^- .

16. Какие анионы относятся к третьей аналитической группе? Охарактеризовать их свойства. Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций открытия иона NO_3^- .

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ

1. Новиков, Г. И. Общая и экспериментальная химия: учеб. пособие / Г. И. Новиков, И. М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2007. – 832 с.
2. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.
3. Теоретические основы химии. Сборник задач: учеб. пособие / И. М. Жарский, А. Л. Кузьменко, С. Е. Орехова. – Минск: Аверсэв, 2004. – 397 с.
4. Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – М.: Химия, 1993. – 592 с.
5. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 1981. – 679 с.
6. Волков, А. И. Программированный контроль текущих знаний по общей химии / А. И. Волков, И. М. Жарский, О. Н. Комшилова. – Минск: Універсітэцкае, 2005. – 240 с.
7. Волков, А. И. Химическая связь и строение молекул: учеб. пособие для студентов химических специальностей / А. И. Волков, И. М. Жарский, А. А. Черник. – Минск: БГТУ, 2005. – 66 с.
8. Коровин, Н. В. Общая химия: учебник / Н. В. Коровин. – 4-е изд. – М.: Высшая школа, 1998. – 558 с.
9. Угай, Я. А. Неорганическая химия: учебник для вузов / Я. А. Угай. – М.: Высшая школа, 1989. – 463 с.
10. Теоретические основы химии / А. И. Горбунов [и др.]. – М.: МГТУ им. Баумана, 2001. – 720 с.
11. Воробьев, А. Ф. Общая и неорганическая химия: учебник для ВУЗов: в 2 т. / А. Ф. Воробьев. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – Т. 1: Теоретические основы химии. – 373 с.
12. Суворов, А. В. Общая химия / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. – СПб.: Химия, 1994. – 624 с.
13. Шапкина, В. Я. Сборник задач и упражнений по общей химии: учеб. пособие / В. Я. Шапкина, Г. П. Щетинина, Н. В. Петроченкова. – Владивосток: МГУ им. адм. Г. И. Невельского, 2008. – 121 с.
14. Свойства неметаллов и их соединений: учеб. пособие / Е. Н. Калюкова. – Ульяновск: УлГТУ, 2002. – 112 с.
15. Степин, Б. Д. Неорганическая химия / Б. Д. Степин, А. А. Цветков. – М.: Химия, 1993. – 592 с.

16. Петров, М. М. Неорганическая химия / М. М. Петров, Л. А. Михилев, Ю. Н. Кукушкин. – Л.: Химия, 1976. – 480 с.
17. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Ю. А. Ершов [и др.]. – М.: Высшая школа, 1986. – 336 с.
18. Ардашникова, Е. И. Сборник задач по неорганической химии: учеб. пособие / Е. И. Ардашникова, Г. Н. Мазо, М. Е. Тамм; под ред. Ю. Д. Третьякова. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 208 с.
19. Лебедева, М. И. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие / М. И. Лебедева, И. А. Анкудова. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – 188 с.
20. Коровин, Н. В. Лабораторные работы по химии / Н. В. Коровин, Э. И. Мингулина, Н. Г. Рыжова. – М.: Высшая школа, 1986. – 239 с.
21. Практикум по неорганической химии / под ред. В. И. Спицина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. – 288 с.
22. Практикум по общей и неорганической химии / под ред. Н. Н. Павлова, С. В. Петрова. – М.: Высшая школа, 1986. – 296 с.
23. Платонов, Ф. П. Практикум по неорганической химии / Ф. П. Платонов, З. Е. Дейкина. – М.: Высшая школа, 1985. – 255 с.
24. Николаева, Р. Б. Неорганическая химия: учеб. пособие: в 2 ч. / Р. Б. Николаева, С. В. Сайкова. – 3-е изд. – Красноярск: СФУ, 2007. – Ч. 2: Химия элементов и их соединений. – 118 с.
25. Николаева, Р. Б. Практикум по неорганической химии: учеб. пособие: в 2 ч. / Р. Б. Николаева, С. В. Сайкова, А. С. Казаченко. – Красноярск: СФУ, 2007. – Ч. 1, 2.
26. Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями / Ю. М. Коренев [и др.]. – М.: Мир, 2004. – 368 с.
27. <<http://www.twirpx.com/files/natural/chemistry>>.
28. <http://petrsu.karelia.ru/Chairs/Inorg_chem/elektro.rtf>.
29. <<http://window.edu.ru/window>>.
30. <<http://www.chem.msu.su/rus/library/welcome.html>>.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
1. ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ.....	4
1.1. Порядок выполнения работы	4
1.2. Оформление результатов лабораторных работ.....	4
2. ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ	6
2.1. Общие предупредительные меры при работе в химической лаборатории.	6
2.2. Меры безопасности при работе с ядовитыми и едкими веществами.....	7
2.3. Правила работы с горючими жидкостями.....	7
2.4. Правила при работах, которые сопровождаются самовозгоранием и взрывами	8
2.5. Правила обращения со стеклом.....	8
2.6. Техника безопасности при использовании горючих газов в лабораториях.....	9
2.7. Элементы техники лабораторных работ.....	10
3. ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ.....	15
Лабораторная работа № 1. Определение молярной массы оксида углерода (IV).....	24
Лабораторная работа № 2. Определение молярной массы эквивалента методом вытеснения водорода из кислоты	26
Контрольные задания.....	28
4. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	30
Лабораторная работа № 3. Основные классы неорганических соединений.....	40
Контрольные задания.....	42
5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ.....	46
Лабораторная работа № 4. Окислительно-восстановительные реакции	53
Контрольные задания.....	56
6. РАСТВОРЫ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ	59
Лабораторная работа № 5. Приготовление раствора заданной концентрации	73
Контрольные задания.....	75

7. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	79
Лабораторная работа № 6. Химическое равновесие и его смещение	83
Контрольные задания.....	83
8. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ	87
8.1. Реакции ионного обмена	89
8.2. Ионное произведение воды. Водородный показатель	90
8.3. Гидролиз солей	91
Лабораторная работа № 7. Гидролиз солей.....	95
Контрольные задания.....	97
9. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....	102
9.1. Электродный потенциал.....	102
9.2. Окислительно-восстановительные потенциалы	108
9.3. Гальванический элемент.....	110
9.4. Химические источники тока	115
9.5. Электролиз	117
9.6. Коррозия.....	124
Лабораторная работа № 8. Электрохимические процессы	132
Контрольные задания.	134
10. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	136
Контрольные задания.	140
11. ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ	142
Лабораторная работа № 9. Щелочные металлы и их соединения	146
Контрольные задания.....	147
Лабораторная работа № 10. Свойства магния и щелочноземельных металлов	148
Контрольные задания.....	150
Лабораторная работа № 11. Алюминий и его соединения	151
Контрольные задания.....	152
Лабораторная работа № 12. Хром и его соединения	154
Контрольные задания.....	155
Лабораторная работа № 13. Железо и его соединения.....	156
Контрольные задания.....	157
12. НЕМЕТАЛЛЫ	159
Лабораторная работа № 14. Водород. Кислород. Вода. Пероксид водорода	161
Контрольные задания.....	164
Лабораторная работа № 15. Углерод. Кремний	165
Контрольные задания.....	167

Лабораторная работа № 16. Азот и его соединения	169
Контрольные задания.....	170
Лабораторная работа № 17. Фосфор и его соединения	171
Контрольные задания.....	172
Лабораторная работа № 18. Сера и ее соединения	173
Контрольные задания.....	175
Лабораторная работа № 19. Галогены и их соединения	176
Контрольные задания.....	179
13. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	181
Лабораторная работа № 20. Качественный анализ органических соединений. Углеводороды	186
Контрольные задания.....	187
Лабораторная работа № 21. Кислородсодержащие органические соединения.....	188
Контрольные задания.....	191
Лабораторная работа № 22. Азотсодержащие органические соединения. Высокомолекулярные вещества	192
Контрольные задания.....	193
14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	195
14.1. Первая аналитическая группа катионов	195
Лабораторная работа № 23. Первая аналитическая группа катионов	197
14.2. Вторая аналитическая группа катионов.....	205
Лабораторная работа № 24. Вторая аналитическая группа катионов	207
14.3. Первая аналитическая группа анионов.....	210
Лабораторная работа № 25. Первая аналитическая группа анионов	211
14.4. Вторая аналитическая группа анионов	215
Лабораторная работа № 26. Вторая аналитическая группа анионов	216
14.5. Третья аналитическая группа анионов	217
Контрольные задания.....	218
ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ	220

Учебное издание

Жарский Иван Михайлович
Волков Анатолий Иванович
Комшилова Ольга Николаевна

**РУКОВОДСТВО
К ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ
ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ**

Учебно-методическое пособие

Редактор *М. А. Юрасова*
Компьютерная верстка *Д. С. Семижен*

Подписано в печать 31.12.2009. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 13,1. Уч.-изд. л. 13,5.
Тираж 200 экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛП № 02330/0549423 от 08.04.2009.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.