



Н.Ф. СТАСЬ
А.А. ПЛАКИДКИН, Е.М. КНЯЗЕВА

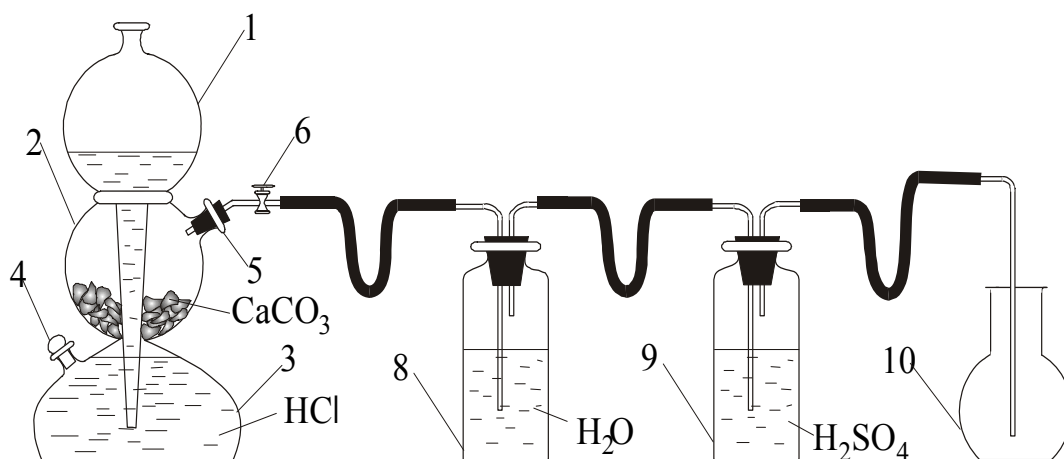
**ЛАБОРАТОРНЫЙ
ПРАКТИКУМ
ПО ОБЩЕЙ И
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Томский политехнический университет»

Н.Ф. Стась,
А. А. Плакидкин, Е.М. Князева

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Рекомендовано Сибирским региональным учебно-методическим центром высшего профессионального образования (СибРУМЦ) для межвузовского использования в качестве учебного пособия по направлениям 550800 «Химическая технология и биотехнология», 656600 «Защита окружающей среды» и специальностям 250920 «Химическая технология материалов современной энергетики» и 251700 «Химическая технология редких элементов и материалов на их основе»



Издательство ТПУ
Томск 2007

УДК 546(076.5)

ББК 24.1 Я73

С77

Стась Н.Ф., Плакидкин А.А., Князева Е.М.

С77 Лабораторный практикум по общей и неорганической химии: Учебное пособие.— Томск: Изд-во ТПУ, 2007. — 207 с.

Пособие содержит описание лабораторных работ по основным разделы дисциплины а также работ, содержание которых учитывает разнообразие специальностей технических университетов. Пособие входит в основную часть учебно-методического комплекса кафедры общей и неорганической химии Томского политехнического университета. Предназначено для студентов химических и нехимических направлений и специальностей технических университетов.

УДК 546(076.5)

ББК 24.1 Я73

Рекомендовано к печати

Редакционно-издательским советом

Томского политехнического университета

Рецензенты

Доктор химических наук, зав. кафедрой неорганической химии Алтайского государственного университета, профессор

В.А. Новоженев

Доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Томского государственного университета, Заслуженный деятель науки Российской Федерации

Л.Н. Курина

ISBN

© Томский политехнический университет, 2007

© Оформление. Издательство ТПУ, 2007

© Стась Н.Ф., Лисецкий В.Н., 2007

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с требованиями Государственного образовательного стандарта, химический лабораторный практикум является обязательной частью учебных дисциплин «Общая и неорганическая химия» и «Химия», которые изучают студенты химических и общетехнических направлений и специальностей технических университетов. В большинстве вузов обучение студентов этим дисциплинам обеспечивает одна кафедра. В Томском политехническом университете – это кафедра общей и неорганической химии, история которой начинается с 14 октября 1900 г., когда её организатор профессор Д.П. Турбаба прочитал первую лекцию по химии.

За прошедшее время на кафедре было разработано около 40 лабораторных работ, часть которых сейчас не проводится из-за ограничения занятий по химии учебными планами. Сохранены и поддерживаются в рабочем состоянии 34 лабораторные работы – 22 по общей и 12 по неорганической химии. Они являются содержанием данного пособия.

Лабораторные работы по общей химии сгруппированы по пяти разделам этой дисциплины. В раздел **«Атомно-молекулярное учение»** входят шесть работ: (основные классы неорганических веществ; определение молярной массы газа; установление формулы кристаллогидрата; определение эквивалентной и атомной массы металла; способы очистки веществ от примесей; определение плотности металла). Второй раздел **«Закономерности химических реакций»** представлен тремя работами (тепловой эффект реакции; скорость химических реакций; химическое равновесие). В третий раздел **«Растворы»** входят пять работ (приготовление раствора и определение его концентрации; определение теплоты растворения; ионообменные реакции; гидролиз солей; производство растворимости). Четвертый раздел **«Электрохимические процессы»** содержит четыре работы (окислительно-восстановительные реакции; гальванические элементы; электролиз; коррозия металлов)

Работы пятого раздела **«Специальные вопросы химии»** изучаются отдельными группами студентов с учетом их направлений и специальностей. Таких работ четыре: взаимодействие металлов с кислотами, щелочами, водой; комплексные соединения; качественные реакции и жесткость воды.

По химии элементов и их соединений в пособии имеется 12 работ: галогены, сера, главная подгруппа пятой группы, главная подгруппа четвертой группы, бор и алюминий, химия s-элементов, хром и его соединения, марганец и его соединения, железо, кобальт, никель, цинк, кадмий, ртуть, медь и серебро, синтез неорганических соединений.

Навыки проведения лабораторного эксперимента студенты химических специальностей к этому времени уже имеют, так как ими выполнена программа изучения общей химии. Поэтому основное внимание уделено познавательному значению каждого опыта, умению наблюдать самые тонкие особенности реакций и делать по ним правильные выводы о свойствах соединений.

Лабораторные занятия при изучении химии в вузе преследуют две основные цели: 1) подтверждение экспериментом теоретических положений и законов; 2) обучение навыкам проведения лабораторных работ, при выполнении которых студенты осваивают технику обращения с химическими реактивами и приспособлениями, приемы проведения химических операций, методы обработки опытных данных, учатся сопоставлять и анализировать результаты опытов и делать выводы.

В соответствии с основными целями занятий проведена классификация лабораторных работ, результаты которой приведены в таблице.

<i>Название работы</i>	<i>Цель 1</i>	<i>Цель 2</i>
Общая химия		
1. Основные классы неорганических веществ	+	–
2. Установление формулы кристаллогидрата	–	+
3. Определение молярной массы диоксида углерода	–	+
4. Определение эквивалентной и атомной массы ...	+	+
5. Способы очистки веществ от примесей	–	+
6. Определение плотности металла	–	+
7. Тепловой эффект реакции	+	+
8. Скорость химических реакций	+	–
9. Химическое равновесие	+	–
10. Приготовление и определение концентрации ...	+	+
11. Определение теплоты растворения	+	+
12. Ионообменные реакции	+	–
13. Гидролиз солей	+	–
14. Произведение растворимости	+	–
15. Окислительно-восстановительные реакции	+	–
16. Гальванические элементы	+	
17. Электролиз	+	–
18. Коррозия металлов	+	–
19. Взаимодействие металлов с кислотами ...	+	–
20. Комплексные соединения	+	–
21. Качественные реакции	+	–
22. Жесткость воды	+	+

Неорганическая химия		
1. Галогены	+	–
2. Сера	+	–
3. Главная подгруппа пятой группы	+	–
4. Главная подгруппа четвёртой группы	+	–
5. Бор, алюминий	+	–
6. Химия s-элементов	+	–
7. Хром и его соединения	+	–
8. Марганец и его соединения	+	–
9. Железо, кобальт, никель	+	–
10. Медь и серебро	+	–
11. Цинк, кадмий, ртуть	+	–
12. Синтез неорганических веществ	+	+

Из таблицы следует, что 24 работы соответствуют только первой цели, 4 – только второй и 6 работ – обеим целям одновременно. В связи с этим лектору, который организует учебный процесс в потоке и планирует лабораторные занятия, необходимо иметь ввиду возможности той или иной работы, её соответствие основным целям практикума и её значимости с точки зрения общего содержания дисциплины. Очевидно, что в практикуме по дисциплине «Химия», которую изучают студенты нехимических направлений, должны преобладать работы, в которых подтверждаются экспериментом теоретические положения химии. Для студентов химических направлений и специальностей не менее важны работы, в которых идет обучение технике лабораторного эксперимента.

Лабораторная работа не обязательно должна проводиться после лекции; опыт показывает, что лабораторное занятие до лекции по этой теме сопровождается большей самостоятельностью студентов и поэтому проходит более активно. В лабораторном практикуме описанию каждой работы предшествует теоретическое введение, что позволяет проводить лабораторные занятия независимо от других видов занятий. Включение в описание работ теоретических введений увеличивает их обучающий потенциал и позволяет использовать некоторые из них в качестве единственного вида занятий по теме. По таким работам введение в данном пособии приводится в расширенном варианте.

При посещении лабораторных занятий студентов первого курса представителями выпускающих кафедр высказывается критика по излишней детализации при описании хода опытов. Действительно, такая детализация имеет место. Она необходима для студентов первого курса, многие из которых в школе не только не проводили, но и не видели

проведения химических опытов учителем. Мы не указываем, каким будет результат реакции, его студент должен описать самостоятельно. Более того, при оформлении отчета он должен ответить на ряд дополнительных вопросов в связи с проведенным опытом. В обычных «пробирочных» работах найдены возможности для получения количественных данных и проведения количественных расчетов. Тем самым в учебные лабораторные работы вводятся элементы научного исследования.

Классический лабораторный практикум по химии носит в основном иллюстративный характер: в лабораторных опытах студенты находят подтверждение тех закономерностей, которые изучают на лекциях и на практических занятиях. Но иллюстративные лабораторные работы в настоящее время не удовлетворяют студентов. Необходимы работы с применением современных приборов и математических методов обработки результатов эксперимента, чтобы сократить тот огромный разрыв, который существует в настоящее время между учебным лабораторным практикумом и «настоящим» научным экспериментом в химии. В данном практикуме в каждую работу внесены дополнения и изменения, повышающие их познавательный уровень.

В химии используется неоднозначная символика, что в наше время недопустимо в связи с вхождением России в международное образовательное пространство, расширением международных контактов, разработкой унифицированных систем контроля знаний, использованием тестирования и т.д. В данном пособии мы используем такую символику и терминологию, которая рекомендуется ИЮПАК или широко применяется в изданных большими тиражами учебниках и учебных пособиях отечественных и зарубежных авторов. Объяснение используемого символа приводится в том месте пособия, где он применяется в первый раз.

После описания каждой работы в пособии приводится перечень вопросов для проверки знаний, умений и навыков студентов, приобретаемых при подготовке к занятиям и при выполнении работ. Эти вопросы можно использовать при собеседовании со студентами в целях контроля и активизации их работы.

Авторы приносят благодарность заведующему кафедрой общей и неорганической химии профессору А.П. Ильину, профессору Г.Г. Савельеву, доцентам А.А. Васильеву, А.И. Галанову, Г.Ф. Иванову, В.М. Икрину, Г.В. Кашкан, А.В. Коршунову, Е.Т. Лабыкиной, Л.Д. Свинцовой, Л.М. Смоловой, Т.А. Юрмазовой и всем преподавателям, которые своим участием в обсуждении, замечаниями и предложениями способствовали подготовке этого пособия.

ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

В лабораторных работах используются едкие, агрессивные и ядовитые вещества. Поэтому работа в химической лаборатории безопасна лишь при строгом соблюдении общих правил и требований техники безопасности.

При выполнении лабораторных работ необходимо соблюдать следующие *общие правила*:

1. Содержать рабочее место в чистоте и порядке.
2. Приступать к выполнению опыта лишь тогда, когда уяснены его цель и задачи, когда обдуманы отдельные этапы выполнения опыта.
3. Опыты должны выполняться аккуратно, без торопливости, с соблюдением всех требований, содержащихся в методических указаниях.
4. В лаборатории необходимо соблюдать тишину, запрещается есть, пить и заниматься посторонними делами.
5. После использования реактива его необходимо сразу ставить в штатив, чтобы не создавать беспорядка на рабочем месте.
6. После окончания работы обязательно вымыть руки.

Среди химических реагентов имеются ядовитые вещества, оказывающие токсическое воздействие на организм человека в целом (мышьяк, сурьма, свинец, ртуть и их соединения, галогены, сероводород, оксид углерода (II), оксиды азота и др.), и агрессивные вещества, оказывающие локальные воздействия на кожу (кислоты и щелочи). При работе с ними необходимо соблюдать следующие *правила по технике безопасности*:

1. Все опыты с ядовитыми и сильно пахнущими веществами, а также нагревание и выпаривание растворов производить только в вытяжном шкафу.
2. Не наклоняться над сосудом с кипящей жидкостью. Нагреваемую пробирку или колбу держать отверстием в сторону, а не к себе или к соседу, так как может произойти выброс жидкости.
3. Определять запах вещества следует, не вдыхая пары полной грудью, а направляя их к себе лёгким движением руки.
4. Работы с кислотами и щелочами проводить так, чтобы реактивы не попадали на одежду, лицо, руки. Наливая раствор в пробирку, её надо держать на некотором расстоянии от себя.
5. При обращении с неизвестными веществами необходимо проявлять повышенную осторожность. *Ни при каких обстоятельствах нельзя пробовать вещество на вкус!*

6. Необходимо немедленно убрать все пролитое, разбитое и просыпанное на столах или на полу в лаборатории. Если кислота прольется на стол или на пол, её следует нейтрализовать щелочью или содой.

7. Набор ядовитых и едких жидкостей в пипетки производить не ртом, а при помощи резиновой груши.

8. При измельчении сухих щелочей следует надевать предохранительные очки. Брать твердую щелочь только пинцетом или щипцами.

9. Нельзя употреблять для опытов вещества из капельниц, колб и упаковок без этикеток и с неразборчивыми надписями.

10. В химической лаборатории имеется аптечка. Надо уметь оказывать первую помощь пострадавшим, когда это необходимо.

Происшествие	Первая помощь
ОЖОГИ	
Ожоги огнем, паром, горячими предметами	
I-й степени (краснота)	Наложить вату, смоченную этиловым спиртом. Повторить смачивание.
II-й степени (пузыри)	То же. Обрабатывать 5%-м раствором KMnO_4 или 5%-м раствором танина.
III-й степени (разрушение тканей)	Покрыть рану стерильной повязкой и вызвать врача.
Ожоги кислотами, хлором или бромом	Промыть ожог большим количеством воды, затем 5%-м раствором NaHCO_3 .
Ожоги щелочами	Промыть обильно водой.
Ожоги глаз	При ожоге кислотами промыть 3%-м раствором Na_2CO_3 . При ожоге щелочами применять 2%-й раствор борной кислоты
ОТРАВЛЕНИЯ	
Попадание едких веществ в рот и пищеварительные органы	При попадании кислот пить кашицу из оксида магния. При попадании щелочей пить раствор лимонной кислоты или очень разбавленной уксусной кислоты.
Отравление твердыми или жидкими веществами	Вызвать рвоту, выпив 1%-й раствор сульфата меди (II) CuSO_4 .
Отравление газами	Пострадавшего немедленно вывести на свежий воздух.

11. При приготовлении растворов серной кислоты нужно лить её в воду, а не наоборот, так как, вследствие сильного местного разогревания, возможно разбрызгивание концентрированной кислоты. При этом надо пользоваться тонкостенной склянкой или фарфоровой посудой.

12. Никаких веществ из лаборатории *нельзя брать домой*.

13. Металлическая ртуть и ее пары – сильный яд. Поэтому ртуть, пролитая при поломке приборов и термометров, должна быть тщательно собрана. Собирают ртуть с помощью амальгамированных пластинок из меди или белой жести.

14. При порезах стеклом рану нужно продезинфицировать раствором перманганата калия или спиртом, обработать йодом и перевязать бинтом.

15. После оказания первой помощи пострадавшего направить к врачу.

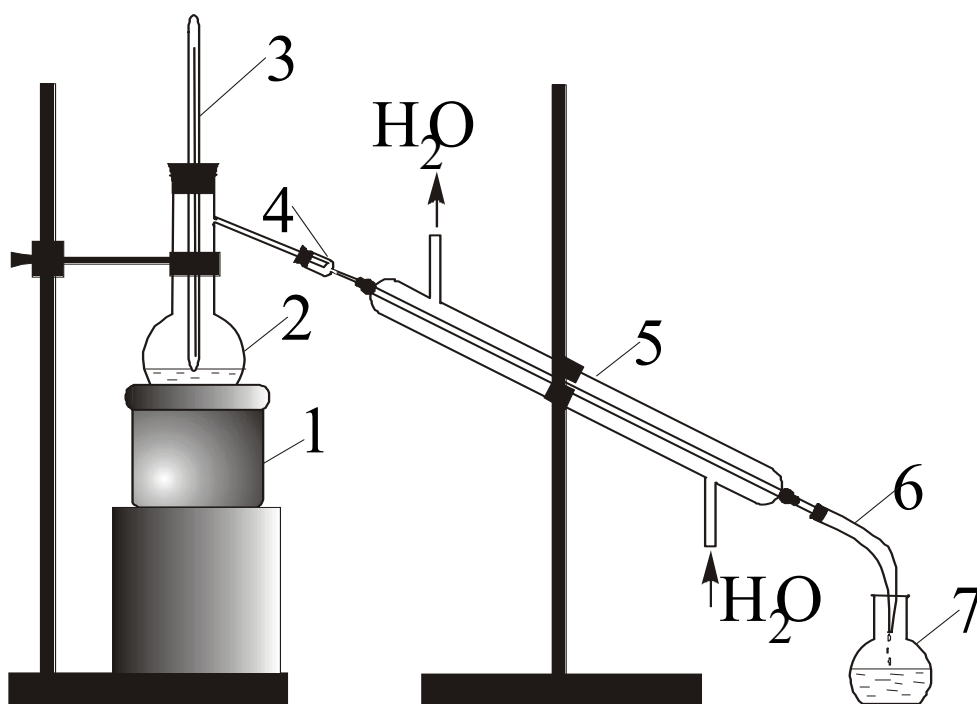
16. В целях противопожарной безопасности химическая лаборатория снабжена огнетушителями, ящиками с песком, асбестовыми одеялами. Необходимо знать, где находятся противопожарные средства и порядок срочной эвакуации из лаборатории при пожаре.

17. Обо всех случаях отклонения от нормального хода лабораторного занятия, угрожающего нарушением настоящих правил, сообщать прежде всего преподавателю, дежурному лаборанту или заведующему лабораторией.

При выполнении лабораторной работы каждый студент пишет *отчет по работе*. Записи надо вести так, чтобы они кратко и логично описывали работу, используемые приборы и реактивы. В отчете должно быть отражено следующее.

1. Название работы и дата ее выполнения.
2. Цель работы в целом и каждого отдельного опыта.
3. Схема установки и её описание.
4. Порядок выполнения работы (ход работы).
5. Таблица экспериментальных данных.
6. Вычисление искомой величины.
7. Расчет погрешности опыта.
8. Выводы.

Часть I
ОБЩАЯ ХИМИЯ



Глава первая.
АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

Работа 1. **ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Вещества подразделяются на простые и сложные. Простые вещества состоят из атомов одного химического элемента, а сложные – из атомов различных элементов. Сложные вещества называются химическими соединениями.

ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА подразделяются на металлы и неметаллы. К неметаллам относятся вещества, образованные атомами двадцати двух химических элементов: водорода, благородных газов, галогенов, кислорода, серы, селена, теллура, азота, фосфора, мышьяка, углерода, кремния, бора. Все остальные химические элементы и их простые вещества – металлы.

Металлы в химических реакциях только отдают электроны, то есть являются восстановителями, поэтому в соединениях их атомы находятся только в положительных степенях окисления. Неметаллы в реакциях могут принимать и отдавать электроны, т.е. вести себя и как окислители, и как восстановители, поэтому степени окисления неметаллов в соединениях могут быть как отрицательными, так и положительными.

СЛОЖНЫЕ ВЕЩЕСТВА (химические соединения) очень многочисленны и разнообразны по составу и свойствам. Изучение веществ облегчает их классификация, так как, зная особенности класса соединений, можно охарактеризовать свойства их отдельных представителей.

Основными классами неорганических соединений являются оксиды, гидроксиды и соли.

Оксидами называются бинарные соединения химических элементов с кислородом, в которых степень окисления кислорода равна –2.

По химическим свойствам оксиды подразделяются на солеобразующие и несолеобразующие или безразличные (CO, NO, N₂O). Солеобразующие оксиды, в свою очередь, подразделяются на основные (Na₂O, CaO, FeO и др.), кислотные (SO₂, SO₃, SiO₂, CO₂ и т.д.) и амфотерные (ZnO, Al₂O₃, Cr₂O₃, SnO и др.).

Гидроксидами являются соединения солеобразующих оксидов с водой. По типу и продуктам электролитической диссоциации в водных растворах и по химическим свойствам гидроксиды подразделяются на основания (NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ba(OH)₂, Fe(OH)₃ и др.), кислоты (H₂SO₃, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, HClO₄ и др.) и амфотерные гидроксиды, или амфолиты (Be(OH)₂, Zn(OH)₂, Sn(OH)₂, Sn(OH)₄, Al(OH)₃, Cr(OH)₃, Mn(OH)₄ и др.).

Соли представляют собой продукты замещения атомов водорода в кислоте на металл или гидроксид-анионов в основаниях на кислотный остаток. Согласно теории электролитической диссоциации, солями называются вещества, при диссоциации которых образуются катионы металлов (а также NH_4^+ - катион аммония) и анионы кислотных остатков. Соли подразделяются на нормальные, или средние (Na_2SO_4 , K_2S , Na_2SiO_3 и др.), кислые, или гидросоли (NaHCO_3 , KHSO_4 , NaHS и др.), основные, или гидроксоли (ZnOHCl , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, $\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$ и т. д.), двойные (KNaCO_3 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ и др.), смешанные (CaClOCl , или CaOCl_2 , $\text{Sr}(\text{HS})\text{Cl}$ и др.) и оксоли (SbOCl , BiONO_3 , TiOCl_2 и др.).

Существуют соединения, которые не относятся к основным классам веществ: гидриды, карбиды, нитриды, сульфокислоты и сульфосоли, комплексные соединения и др. Они изучаются на занятиях по химии элементов и их соединений.

Экспериментальная часть

Целью работы является получение и исследование свойств наиболее распространенных простых веществ и соединений.

Опыт 1. Получение и свойства водорода

Водород входит в состав кислот, оснований, кислых и основных солей и наиболее распространенного на Земле вещества – воды. Он применяется как восстановитель при получении металлов и во многих органических синтезах. В недалеком будущем водород будет использоваться как горючее вместо бензина, керосина, мазута, газа и угля, так как при его горении не образуется вредных примесей. Водород в промышленности получают конверсией метана, электролизом воды, а в лабораториях – из кислот при их взаимодействии с металлами.

В пробирку поместить 2–3 гранулы цинка и прилить соляной кислоты до $\frac{1}{3}$ объема пробирки. Выделяющийся водород в течение 3–4 мин собирать в перевернутую вверх дном более широкую пробирку. Не переворачивая пробирку, поднести к ней горящую спичку. Водород загорается с легким звуком «па».

В отчете написать уравнение реакции цинка с соляной кислотой, указать окислитель и восстановитель, составить электронные схемы окисления и восстановления. Объяснить, почему выделяющийся водород необходимо собирать, держа пробирку отверстием вниз. Указать, какие металлы, кроме цинка, можно использовать для получения водорода из соляной кислоты.

Опыт 2. Получение и свойства кислорода

Кислород – самый распространенный на Земле химический элемент: около половины (47 % по массе) вещества земной коры приходится на кислород. Без кислорода невозможна жизнь, так как он поддерживает дыхание человека и животных. С его помощью сжигают топливо, получая тепло и электроэнергию. Кислород содержится в воздухе и в химических соединениях – воде, оксидах, гидроксидах, солях, органических веществах. Для промышленных целей кислород получают ректификацией жидкого воздуха, а в лабораториях – из веществ, которые при нагревании разлагаются с его выделением (KMnO_4 , KClO_3 , BaO_2).

В сухую пробирку поместить два микрошпателя хлората калия KClO_3 (бертолетова соль), опустить в неё тлеющую лучинку. Пробирку нагреть на спиртовке. Через некоторое время от начала нагревания тлеющая лучинка вспыхивает. Повторить опыт со смесью бертолетовой соли и оксида марганца (IV), смешанных в соотношении приблизительно 4:1 по объему порошков.

В отчете записать уравнение разложения KClO_3 и объяснить, почему вспыхивает тлеющая лучинка. Объяснить, почему во втором опыте время от начала нагревания пробирки до вспыхивания лучинки меньше, чем в первом. Какую роль во втором опыте играет оксид марганца (IV)?

Опыт 3. Получение и свойства хлора

Самая мрачная страница в истории хлора – применение его в первой мировой войне в качестве боевого отравляющего вещества. Это произошло на одном из западных участков фронта, где англо–французские войска вели сражение с германской армией. Утром 22 апреля 1915 года германское командование провело первую в истории войн газовую атаку, выпустив около 180 т хлора. Облако тяжелого ядовитого желто-зеленого газа поразило более 15 тысяч человек, причем около пяти тысяч – насмерть. Это напоминает, как опасен хлор, поэтому все опыты с ним необходимо проводить только в вытяжном шкафу.

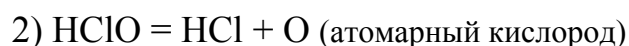
Хлор применяется для отбеливания бумаги и тканей, для получения соляной кислоты и хлорорганических соединений, среди которых наиболее известен поливинилхлорид (ПВХ), используемый для изоляции электрических проводов и изготовления деталей радиоаппаратуры.

1. *Получение хлора.* В сухую пробирку внести два микрошпателя перманганата калия и 20 капель концентрированной соляной кислоты. Наблюдать протекание реакции:



В уравнении реакции указать окислитель и восстановитель, написать электронные схемы окисления и восстановления, определить и расставить стехиометрические коэффициенты.

2. *Отбеливающие свойства хлора.* Три пробирки заполнить на $\frac{1}{3}$ объема хлорной водой. В одну поместить лоскутки цветной материи, в другую – окрашенную бумагу, в третью прилить любого органического красителя. Через некоторое время всё, что было окрашено, обесцвечивается. Отбеливающие свойства хлора объясняются протеканием двух последовательных реакций:



Атомарный кислород – сильнейший окислитель. Он окисляет органические красители и тем самым отбеливает материалы. Этими же реакциями объясняется применение хлора для дезинфекции помещений и для обеззараживания водопроводной воды. В отчете показать, у каких элементов изменяется степень окисления в реакциях 1 и 2. К каким типам относятся эти окислительно-восстановительные реакции?

Опыт 4. Получение металлов

Каждый металл вытесняет из растворов солей все другие металлы, расположенные в электрохимическом ряду активности металлов (ряд напряжений металлов) правее его. Это свойство используется для получения многих металлов.

Приготовить три пробирки. В первую пробирку внести 20 капель раствора сульфата меди (II), во вторую – столько же раствора сульфата кадмия, в третью – нитрата свинца (II). В каждую пробирку опустить по одной грануле цинка. Наблюдать протекание реакций с выделением меди, кадмия и свинца на поверхности цинка. В отчете записать уравнения реакций, указать в каждой окислитель и восстановитель, составить электронные схемы окисления и восстановления.

Опыт 5. Получение и свойства оксидов

1. *Получение оксида магния.* Серебристо-белый легкий металл магний при 500 °С вспыхивает и быстро сгорает ослепительно ярким пламенем. Горение сопровождается излучением света и выделением большого количества тепла. На сильном выделении света при горении магния основано его применение для изготовления осветительных ракет и в фотографии (магниева вспышка). Образующийся оксид MgO (жженая магнезия) применяется в медицине как средство от изжоги, как сорбент и катализатор, он входит в состав огнеупорных изделий.

Взять щипцами небольшой кусочек стружки магния и поджечь его пламенем спиртовки. Горящий магний держать над фарфоровой чашкой. В чашку с образовавшимся оксидом магния добавить несколько миллилитров воды, размешать стеклянной палочкой и определить среду раствора индикатором фенолфталеином или универсальной индикаторной бумагой.

В отчете описать опыт, составить уравнения реакций горения магния и взаимодействия оксида магния с водой, объяснить среду раствора и сделать вывод о химической природе оксида магния.

2. *Получение оксида хрома (III) разложением соли.* Темно-зеленый оксид хрома Cr_2O_3 получают разложением гидроксида хрома (III) или хромосодержащих солей. Он применяется в качестве пигмента, катализатора, полирующего материала, вводится в стёкла для их окраски.

В фарфоровую чашку поместить небольшой горкой кристаллический дихромат аммония и ввести в центр горки горящую спичку. Наблюдать разложение соли, которое вначале идет медленно, а затем убыстрится. Схема реакции:



Описать опыт и указать, какое природное явление он напоминает в уменьшенном масштабе. Переписать схему реакции, составить к ней электронные схемы окисления и восстановления, определить стехиометрические коэффициенты перед веществами и тип реакции.

3. *Получение CO_2 в аппарате Киппа.* Оксид углерода (IV) – углекислый газ – содержится в небольшом количестве в атмосфере (0,03 %) и в растворенном виде в некоторых минеральных источниках. В технике его получают прокаливанием известняка по реакции:



а в лабораториях – разложением мрамора соляной кислотой в аппарате Киппа по уравнению:



Главным потребителем углекислого газа является пищевая промышленность: производство сахара, пива, газированной воды. Он применяется также в качестве хладагента (сухой лед), для тушения пожаров и в качестве нагнетающего газа для перекачки легковоспламеняющихся жидкостей. В химической промышленности диоксид углерода используется при получении кальцинированной соды – карбоната натрия Na_2CO_3 .

В течение примерно трех минут большую пробирку наполнять углекислым газом из аппарата Киппа, затем внести в неё 10–15 капель раствора NaOH, тотчас закрыть пробирку смоченным водой большим пальцем и встряхнуть, после чего пробирка свободно повисает на пальце. Углекислый газ взаимодействует со щелочью, в результате чего в пробирке образуется вакуум и внешнее давление прочно прижимает ее к пальцу. Эту реакцию применяют в промышленности для удаления CO₂ из газовых смесей.

Углекислый газ тяжелее воздуха, поэтому его можно «переливать», как воду. В течение примерно трех минут заполнять углекислым газом химический стакан емкостью 100 мл. Затем «перелить» газ во второй стакан и опустить в него горящую лучинку. Пламя гаснет, так как углекислый газ не поддерживает горения.

В отчете нарисовать аппарат Киппа (рис. 1) и описать принцип его действия. Написать уравнение реакции получения углекислого газа и его взаимодействия с NaOH. Сделать вывод о химической природе этого оксида.

4. Изучение свойств оксида цинка. Оксид цинка имеется в каждом помещении, где окна и двери окрашены белой краской. Эта краска (цинковые белила) является самой распространенной из всех белил. Оксид цинка применяется также при изготовлении белой резины, в косметике и в медицине.

В две пробирки поместить по одному микрошпателю порошкообразного оксида цинка. В первую пробирку добавить 15–20 капель одномолярной серной кислоты, а в другую – столько же 30%-го раствора гидроксида натрия. Для ускорения реакций подогреть пробирки на спиртовке. Записать уравнения реакций и сделать вывод о химической природе оксида цинка.

Опыт 6. Получение и исследование свойств щелочей

Гидроксиды-основания подразделяются на растворимые и нерастворимые. Растворимые основания – это гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Они называются щелочами. Самое распространенное среди щелочей вещество – гидроксид натрия (едкий натр). По масштабам производства и применения он занимает среди неорганических веществ третье место после серной кислоты и карбоната натрия. В промышленности его получают электролизом раствора хлорида натрия, а в лабораторных условиях – взаимодействием натрия с водой. Эта реакция протекает бурно с разбрызгиванием получаемой щелочи, поэтому при проведении опыта необходимо соблюдать осторожность.

1. *Получение гидроксида натрия.* В фарфоровую чашку или кристаллизатор налить до половины дистиллированной воды. Из банки, в которой находится натрий под слоем керосина, пинцетом извлечь натрий, осушить фильтровальной бумагой от керосина, отрезать ножом кусочек (не более половины горошины) и опустить в воду. После окончания реакции определить с помощью индикатора среду полученного раствора.

В отчете описать опыт и объяснить наблюдаемые эффекты (шипение, «бегание» кусочка по поверхности, разбрызгивание и т.д.). Написать уравнение реакции получения NaOH. Объяснить, почему щелочные металлы хранят под слоем керосина. Составить список всех щелочей (их должно быть десять).

2. *Взаимодействие щелочи с кислотой.* В результате реакций щелочей с кислотами среда раствора становится нейтральной, поэтому эти реакции называются реакциями нейтрализации. Независимо от состава взаимодействующих щелочей и кислот, все реакции нейтрализации выражаются одним и тем же ионным уравнением:



Реакции нейтрализации фиксируются по изменению окраски индикаторов.

Заполнить пробирку десятью каплями раствора гидроксида натрия и добавить одну каплю индикатора фенолфталеина. Затем прибавлять по каплям соляную кислоту до изменения окраски раствора. Опыт повторить несколько раз, заменив фенолфталеин сначала на метилоранж, а затем на другие имеющиеся индикаторы.

В отчете написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде, начертить и заполнить таблицу окраски индикаторов в различных средах.

Название индикатора	Цвет индикатора в различных средах		
	в кислой	в нейтральной	в щелочной

Опыт 7. Получение и исследование свойств малорастворимых оснований

Большинство металлов, кроме щелочных и щелочно-земельных, образуют малорастворимые в воде основания. Они применяются как сорбенты, катализаторы, красители и как исходные вещества при получении солей, оксидов и других соединений.

Из имеющихся реактивов получить малорастворимые основания: гидроксид меди (II), гидроксид никеля (II) и гидроксид железа (III). Написать уравнения реакций, указать цвет осадков.

Пробирку с гидроксидом меди (II) подогреть на спиртовке до изменения цвета осадка (потемнения). Написать уравнение реакции разложения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при нагревании.

Из остальных трех пробирок осторожно слить жидкость и к оставшимся осадкам добавлять по каплям соляную кислоту, наблюдать исчезновение осадков. Написать уравнения протекающих реакций.

Опыт 8. Получение и исследование свойств амфотерных оснований

Амфотерность – интересное явление, характерное для многих гидроксидов. Оно означает их способность проявлять свойства как оснований, так и кислот, и проявляется тем сильнее, чем меньше радиус металла и выше его степень окисления (валентность). Поэтому среди гидроксидов одновалентных металлов амфотерные отсутствуют, среди двухвалентных их только пять ($\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Ge}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и $\text{Pb}(\text{OH})_2$), среди трехвалентных – большинство ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Sc}(\text{OH})_3$ и др.), а гидроксиды четырехвалентных металлов все являются сильно амфотерными. Гидроксиды металлов в более высоких степенях окисления уже являются кислотами (H_2CrO_4 , HMnO_4 , HVO_3).

Получить в пробирке гидроксид цинка, добавляя к раствору его соли раствор разбавленного гидроксида натрия (осторожно, по каплям). Половину полученного осадка перенести в другую пробирку. На оставшийся в первой пробирке осадок подействовать соляной кислотой, на содержимое второй пробирки – тем же раствором NaOH .

В отчете описать опыт и наблюдения. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций: а) получения гидроксида цинка; б) его взаимодействия с HCl ; в) его взаимодействия с раствором NaOH . Написать схемы электролитической диссоциации $\text{Zn}(\text{OH})_2$ по типу основания и кислоты. Провести и описать такой же опыт по получению и исследованию свойств гидроксида алюминия, ответить на те же вопросы.

Опыт 9. Получение и исследование свойств кислот

1. *Получение соляной кислоты из её соли.* Промышленный способ получения соляной кислоты – синтез из хлора и водорода. Эта реакция является классическим примером цепной реакции, на свету она может принимать взрывной характер, поэтому в учебных лабораториях её не проводят. В отдельных случаях применяется старый способ получения соляной кислоты – взаимодействием хлорида натрия с серной кислотой.

В сухую пробирку поместить один микрошпатель хлорида натрия и несколько (8–10) капель концентрированной серной кислоты (опыт проводить в вытяжном шкафу!). Наблюдать выделение бесцветного газа. Поднести к пробирке смоченную дистиллированной водой синюю лакмусовую бумагу и наблюдать изменение её окраски.

В отчете описать опыт и наблюдения, записать уравнение реакции, объяснить изменение окраски индикатора.

2. *Взаимодействие соляной кислоты с металлами.* В четыре пробирки налить по 10 капель разбавленной соляной кислоты. В первую опустить кусочек магния, во вторую – железа, в третью – цинка, в четвертую – меди. В отчете записать уравнения протекающих реакций. Объяснить, почему в четвертой пробирке реакция не идет.

3. *Взаимодействие азотной кислоты с оксидами.* В три пробирки поместить по одному микрошпателью оксидов цинка, меди и хрома. В каждую пробирку внести по 10 капель азотной кислоты, наблюдать протекание реакций. В отчете записать уравнения реакций.

4. *Взаимодействие серной кислоты с солями.* В три пробирки поместить по 10 капель растворов хлорида бария, нитрата свинца (II) и карбоната натрия. В каждую пробирку добавить по 5–6 капель серной кислоты. Наблюдать образование осадков в первых двух пробирках и выделение газа в третьей. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. В общем выводе к опыту 10 сформулировать отношение кислот к металлам, оксидам, основаниям и солям.

Опыт 10. Получение солей и их свойства

1. *Получение солей свинца и серебра.* К пяти каплям раствора $Pb(NO_3)_2$ прибавить 5 капель раствора любого хлорида, например KCl . Наблюдать выпадение осадка $PbCl_2$. Самостоятельно подобрать реактивы и получить сульфат свинца $PbSO_4$ и йодид свинца PbI_2 . Описать опыты, записать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

Подобрать необходимые реактивы и получить галогениды серебра: хлорид, бромид и йодид. Обратит внимание на различную окраску полученных солей (что используется в качественном анализе). Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

2. *Взаимодействие солей со щелочами.* В трех пробирках провести реакции растворов солей никеля ($NiSO_4$), железа ($FeCl_3$) и меди ($CuSO_4$) с гидроксидом натрия ($NaOH$). Описать опыт, записать уравнения реакций.

3. *Взаимодействие солей с солями.* В трех пробирках смешать растворы солей: в первой $BaCl_2$ и Na_2CO_3 , во второй $Pb(NO_3)_2$ и $CuSO_4$, в третьей KNO_3 и $NaCl$. Написать уравнения реакций в первой и второй пробирках. Объяснить, почему в третьей пробирке реакция не идет.

4. *Взаимодействие солей с кислотами.* Соли взаимодействуют с кислотами в том случае, если образующаяся новая соль или кислота выпадает в осадок. Реакции солей с кислотами с образованием новых нерастворимых солей были проведены в опыте 9.4. В этом опыте следует получить одну из немногих малорастворимых кислот. Для этого налить в пробирку 4–6 капель раствора силиката натрия и добавить по каплям разбавленную соляную кислоту. Наблюдать образование гелеобразного осадка метакремниевой кислоты. В отчете описать внешние признаки геля кремниевой кислоты, написать уравнение реакции.

5. *Окислительные свойства солей* (опыт «огонь – художник»). Нитраты щелочных металлов при нагревании выделяют кислород, поэтому используются как окислители в составе спичек, зажигательных смесей, пороха, ракетного горючего.

Концентрированным раствором KNO_3 сделать рисунок на фильтровальной бумаге в виде спирали (линия должна быть непрерывной, без пересечений). Конец линии отметить карандашом. Подождать высыхания и исчезновения рисунка, после чего прикоснуться тлеющей спичкой к метке. Огонь продвигается по рисунку, «проявляя» его.

Описать и объяснить опыт. В общем выводе к опыту 11 перечислить способы получения солей и их важнейшие химические свойства.

Контролирующие задания

1. Какие вещества называются простыми, по каким свойствам они подразделяются на металлы и неметаллы?

2. Среди оксидов (CaO , SnO , NO , SO_3) найти амфотерный и показать его амфотерность уравнениями реакций.

3. Распределите предложенные соединения (Na_2SO_3 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, HAlO_2 , SbOCl , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$, KHSO_4 , K_2S) по классам: кислоты, основания, соли. Приведите названия всех веществ.

4. Из каких кислот (HCl , H_2SO_4 (разб.), H_2SO_4 (конц.), HNO_3 (разб.), HNO_3 (конц.), H_3PO_4) можно получить водород при их взаимодействии с цинком?

5. Напишите продукты возможных реакций:



6. Определите массовую долю примесей в 100 г известняка (CaCO_3), если при его термическом разложении выделилось 20 л CO_2 .

7. Чем отличается протекание реакций между гидроксидами алюминия и натрия в растворе и расплаве? Напишите уравнения реакций.

Работа 2. УСТАНОВЛЕНИЕ ФОРМУЛЫ КРИСТАЛЛОГИДРАТА

Формула химического соединения показывает, из каких элементов состоит данное вещество и сколько атомов каждого элемента входит в состав его молекулы или формульной единицы. Массовые соотношения элементов в молекулах можно представить как отношение произведений соответствующих атомных масс на число атомов каждого элемента в молекуле, т.е. можно записать:

$$m_1 : m_2 : m_3 = xA_1 : yA_2 : zA_3,$$

где m_1, m_2, m_3 – содержание элементов в соединении (%); x, y, z – число атомов этих элементов в молекуле или в формульной единице; A_1, A_2, A_3 – атомные массы элементов. Из этого уравнения следует

$$x : y : z = \frac{m_1}{A_1} : \frac{m_2}{A_2} : \frac{m_3}{A_3},$$

что позволяет находить отношение между числами атомов в молекуле.

Пример. Необходимо определить формулу вещества, которое содержит натрий (32,43 %), серу (22,55 %) и кислород (45,02 %).

Соотношение чисел атомов в формуле данного соединения:

$$x : y : z = \frac{32,43}{23} : \frac{22,55}{32} : \frac{45,02}{16} = 1,41 : 0,705 : 2,82$$

Если самое меньшее число (0,705) принять за единицу, то данное отношение становится отношением целых чисел:

$$x : y : z = 2 : 1 : 4,$$

следовательно, формула соединения Na_2SO_4 . Эта формула будет *простейшей*, поскольку полученное соотношение может быть выражено также и числами, кратными найденным.

Для установления *истинной*, или молекулярной, формулы необходимо знать молекулярную (молярную) массу соединения; это позволяет найти истинное соотношение атомов в молекуле. Так, например, бензол содержит углерод (92,3 %) и водород (7,7 %). Найденная из этого состава простейшая формула CH . Но в действительности молекулярная масса бензола, определяемая по плотности его пара, равна не 13 (12 + 1), а 78. Следовательно, истинная формула бензола C_6H_6 .

Кристаллогидратами называются кристаллические вещества, включающие молекулы воды, например гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и т.д. Кристаллогидраты при нагревании теряют кристаллизационную воду, переходя в безводные соли. Пользуясь этим,

можно определить содержание воды в кристаллогидрате, а затем, зная формулу безводной соли, рассчитать число молекул воды, присоединяющихся к одной молекуле безводной соли.

Экспериментальная часть

Целью работы является определение количества (моль) воды в кристаллогидрате – медном купоросе.

Ход работы. 1. Взвесить пустой фарфоровый тигель с точностью до 0,01 г. Во взвешенный тигель насыпать 0,5–1 г медного купороса. Тигель с кристаллогидратом снова взвесить.

2. Поместить тигель в нагретую песочную баню на 20–30 минут.

3. Перенести щипцами тигель в эксикатор и охладить.

4. Взвесить охлажденный тигель.

5. Повторить прогревание тигля, снова охладить его в эксикаторе и взвесить. Если масса изменилась не более чем на 0,01 г, прогревание прекратить. По результатам последнего взвешивания заполнить таблицу результатов опыта:

Масса пустого тигля, г	Масса тигля с кристаллогидратом, г	Масса кристаллогидрата, г	Масса тигля с веществом после прокаливания, г	Масса безводной соли, г	Масса воды, г

7. Вычислить количество воды, приходящееся на один моль CuSO_4 , и записать формулу медного купороса, определенную опытным путем.

8. Определить относительную погрешность опыта, исходя из того, что реальная формула медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

9. Сделать вывод о проделанной работе.

Контролирующие задания

1. Какие вещества называются кристаллогидратами? Приведите примеры кристаллогидратов.

2. Расположите по увеличению количества сульфаты натрия, лития, бария, цезия, если их массы одинаковы.

3. Для чего применяются в химическом эксперименте тигель, эксикатор, песчаная баня.

4. Какова формула соединения водорода с кислородом, если мольное соотношение $\text{H}:\text{O} = 1:1$, а плотность его газа по водороду равна 17?

5. Определить формулу кристаллической соды, если при нагревании 286 г данной соли образовалось 106 г карбоната натрия.

Работа 3.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Равные объемы газов, взятых при одинаковой температуре и одинаковом давлении, содержат равное число молекул (закон Авогадро). Отсюда следует, что массы равных объемов двух газов относятся друг к другу, как их молекулярные или численно им равные молярные массы:

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

где m_1 и m_2 – массы газов; M_1 и M_2 – молярные массы этих газов.

Отношение массы данного газа к массе того же объема другого газа, взятого при той же температуре и том же давлении, называется относительной плотностью первого газа по второму. Например, масса одного литра диоксида углерода равна 1,98 г, а масса одного литра водорода при тех же условиях составляет 0,09 г, следовательно, плотность CO_2 по водороду равна:

$$1,98 : 0,09 = 22$$

Обозначим относительную плотность газа буквой D . Тогда

$$D = \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}, \quad \text{откуда } M_1 = D \cdot M_2,$$

то есть молярная масса газа равна его плотности по отношению ко второму газу, умноженному на молярную массу второго газа.

Чаще всего плотность газов определяют по отношению к самому лёгкому газу – водороду. Молярная масса водорода равна 2 г/моль, поэтому уравнение для расчета молярных масс газов имеет вид

$$M = 2 \cdot D_{\text{H}_2}$$

Нередко также молярную массу газа вычисляют, исходя из его плотности по воздуху. Хотя воздух представляет собой смесь нескольких газов, известна его средняя молярная масса, равная 29 г/моль. В этом случае уравнение для расчета молярных масс газов имеет вид

$$M = 29 \cdot D_{\text{возд.}}$$

Молярную массу газа можно определить также через молярный объем, равный 22,4 л/моль. Для этого находят объем, занимаемый при нормальных условиях определенной массой газообразного вещества, а затем вычисляют массу 22,4 л этого вещества. Полученная величина является его молярной массой.

Измерения объемов газов обычно проводят при условиях, отличающихся от нормальных. Для приведения объема газа к нормальным условиям (н.у.) используется уравнение Клапейрона:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0},$$

где V – объем газа при давлении P и температуре T ; V_0 – объем газа при нормальном давлении P_0 (101325 Па) и температуре T_0 (273 К).

Молярную массу газа можно также вычислить по уравнению состояния идеального газа (уравнению Клапейрона–Менделеева)

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

где P – давление газа (Па); V – его объем (м^3); m – масса (г); M – молярная масса (г/моль); T – температура (К); $R = 8,31$ Дж/(моль·К) – молярная газовая постоянная.

Экспериментальная часть

Целью работы является определение молярной массы углекислого газа.

Ход работы. 1. Ознакомиться с установкой для получения углекислого газа в аппарате Киппа (рис. 1) и убедиться в том, что она работает.

2. Колбу закрыть пробкой и отметить чертой уровень, до которого пробка вошла в горло колбы. Взвесить на теххимических весах колбу с пробкой с точностью до 0,02 г (m_1).

3. Наполнить колбу диоксидом углерода из аппарата Киппа. Газ следует пропускать в колбу медленно, так, чтобы можно было считать пузырьки в промывных склянках.

4. Через 5 мин, не закрывая кран у аппарата Киппа, медленно вынуть газоотводную трубку из колбы и тотчас закрыть колбу пробкой; после этого закрыть кран б.

5. Взвесить колбу с диоксидом углерода на тех же весах и с той же точностью, что и колбу с воздухом (m_2).

6. Измерить рабочий объем колбы V_1 , для чего наполнить колбу дистиллированной водой до черты на шейке колбы и замерить объем воды, вылив её в мерный цилиндр.

7. Записать значения атмосферного давления и температуры, при которых проводится опыт, а также уравнение получения углекислого газа при взаимодействии мрамора с соляной кислотой.

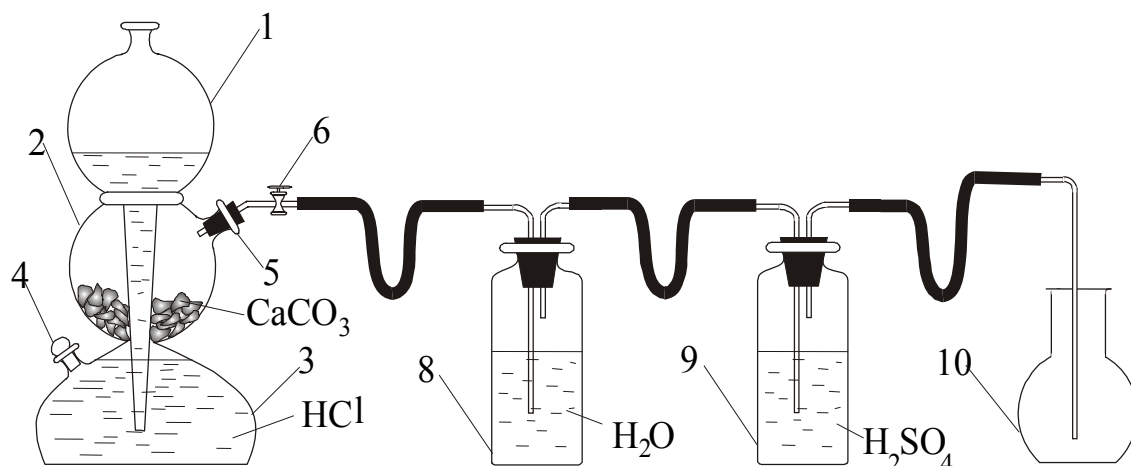


Рис.1. Схема лабораторной установки для получения углекислого газа в аппарате Киппа.

1 – шарообразная воронка, 2, 3 – соединённые между собой резервуары, 4, 5 – тубусы, 6 – кран, 8 – промывная склянка, 9 – склянка Дрекселя для осушки газа, 10 – приёмник углекислого газа.

8. Вычислить объем газа V_0 при н. у. по уравнению Клапейрона.
9. Вычислить массу воздуха (m_3) в объеме колбы, учитывая, что при 0°C и $101,3\text{ кПа}$ масса одного литра воздуха равна $1,293\text{ г}$.
10. Найти массу пустой (без воздуха) колбы с пробкой:

$$m_4 = m_1 - m_3$$

11. Найти массу диоксида углерода в объеме колбы $m_5 = m_2 - m_4$
12. Определить относительную плотность CO_2 по воздуху:

$$D_{\text{возд.}} = \frac{m_5}{m_3}$$

13. Вычислить молярную массу CO_2 тремя способами:

а) по воздуху:

$$M_{\text{CO}_2} = 29 \cdot D_{\text{возд.}}$$

б) по закону Авогадро:

$$M_{\text{CO}_2} = \frac{22,4 \cdot m_5}{V_0}$$

в) по уравнению Клапейрона–Менделеева:

$$M_{\text{CO}_2} = \frac{m_5 RT}{pV}$$

14. Вычислить среднее значение молярной массы углекислого газа с точностью до одного знака после запятой.

15. Определить погрешность опыта, сравнивая среднее опытное значение с теоретической величиной (44,0 г/моль), и оформить отчёт.

Контролирующие задания

1. Во сколько раз углекислый газ тяжелее воздуха?
2. В аппарате Киппа для получения CO_2 из мрамора используется соляная кислота. Почему нельзя использовать более дешевую серную кислоту?
3. При постоянном давлении и температуре масса одного литра водорода равна 0,082 г, а одного литра воды – 1 кг. Возможно ли определение плотности воды по водороду? Если невозможно, то почему?
4. Масса одного литра газа равна 2,86 г. Определите его молярную массу.
5. Плотность газа 1,96 г/л. Определите его молярную массу.
6. Установите формулу газообразного вещества, содержащего углерод (81,82 %) и водород (остальное), масса одного литра которого при нормальных условиях равна 2,6 г.

Работа 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ И АТОМНОЙ МАССЫ МЕТАЛЛА

Закон эквивалентов гласит: массы взаимодействующих без остатка веществ относятся друг к другу, как их эквивалентные массы:

$$\frac{m(B_1)}{m(B_2)} = \frac{M_{\text{эк}}(B_1)}{M_{\text{эк}}(B_2)}$$

Эквивалентом называется реальная или условная частица, которая соединяется с одним атомом или ионом водорода, либо замещает его. Реальные частицы – это атомы или молекулы, а условные – их части, например $\frac{1}{2}$ атома кислорода, $\frac{1}{3}$ молекулы H_3PO_4 и т.д. (в действительности таких частиц не бывает). Масса такой частицы (масса эквивалента), выраженная в атомных единицах массы, называется эквивалентной массой, а масса одного моля ($6,02 \cdot 10^{23}$) таких частиц (эквивалентов) называется **молярной массой эквивалента**. Из этого следует, что эквивалентная масса – относительная величина, при этом сравнение идет с водородом, эквивалент которого – его атом, а эквивалентная масса равна единице.

Пример 1. Один атом хлора соединяется с одним атомом водорода, образуя хлороводород (HCl). Следовательно, эквивалентом хлора является его атом.

Пример 2. Кислород с водородом образует два соединения: H₂O₂ (пероксид водорода) и H₂O (вода). В первом соединении эквивалентом кислорода является его атом и эквивалентная масса равна шестнадцати, а во втором – эквивалентом кислорода является $\frac{1}{2}$ атома и эквивалентная масса равна восьми.

Пример 3. Серная кислота содержит два атома водорода. В реакции замещения одного из них эквивалентом кислоты является её молекула с эквивалентной массой 98, а в реакции замещения двух атомов водорода – половинка молекулы (условная частица) с эквивалентной массой 49.

Эквивалентные массы элементов и соединений используются при выражении концентрации растворов (молярная концентрация эквивалентов), при оценке жесткости воды, в расчетах по электролизу и т. д.

Через эквивалентную массу элемента может быть определена его атомная масса, так как они связаны между собой соотношением:

$$M_{\text{эк}} = \frac{A_r}{V} \quad \text{или} \quad V = \frac{A_r}{M_{\text{эк}}},$$

где V – валентность элемента. При этом эквивалентная масса определяется экспериментально, а атомная масса рассчитывается приблизительно по закону Дюлонга – Пти, который гласит: *атомная теплоемкость (т.е. произведение удельной теплоемкости C и атомной массы A_r) простых веществ в твёрдом состоянии примерно одинакова и составляет в среднем около 26 Дж/(моль·К), то есть $C \cdot A_r \approx 26$.*

Разделив приблизительную атомную массу на эквивалентную массу, получают валентность элемента, которую округляют до ближайшего целого числа. После этого умножением эквивалентной массы на валентность получают более точное значение атомной массы.

Пример 4. При взаимодействии 59,5 мг металла с серной кислотой выделилось 21,9 мл водорода (объем измерен при температуре 17 °С и давлении 750 мм рт. ст.). Удельная теплоемкость металла 0,39 Дж/(г·К). Вычислить атомную массу металла и определить, какой это металл.

Решение. 1) Переводим экспериментальные данные в систему СИ:

$$V = 21,9 \text{ мл} = 21,9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$$
$$P = 750 \text{ мм рт. ст.} = \frac{750 \cdot 101325}{760} = 99991,8 \text{ Па}$$

2) По уравнению Клапейрона–Менделеева вычисляем массу водорода:

$$m(H_2) = \frac{P \cdot V \cdot M(H_2)}{RT} = \frac{99991,8 \cdot 21,9 \cdot 10^{-6} \cdot 2}{8,31 \cdot 290} = 0,00182 \text{ (г)}$$

3) По закону эквивалентов определяем эквивалентную массу металла:

$$M_{\text{эк}}(Me) = \frac{m(Me) \cdot M_{\text{эк}}(H_2)}{m(H_2)} = \frac{0,0595 \cdot 1}{0,00182} = 32,69 \text{ (г/моль)}$$

4) По закону Дюлонга и Пти находим приблизительную атомную массу металла:

$$A_r \approx \frac{26}{C} = \frac{26}{0,39} = 66,67$$

5) Определяем приблизительное значение валентности

$$V = \frac{66,67}{32,69} \approx 2,04$$

и округляем его до целого числа 2.

6) Рассчитываем точную атомную массу:

$$A_r = M_{\text{эк}}(Me) \cdot V = 32,69 \cdot 2 = 65,38$$

По периодической системе определяем металл – это цинк.

Экспериментальная часть

Целью работы является установление эквивалентной и атомной массы неизвестного металла и его определение по периодической системе.

Эквивалентная масса металла определяется по водороду, который выделяется при взаимодействии металла с серной кислотой. Теплоемкость металла сообщает преподаватель. Взвешивание металла производится с точностью 0,001 г.

Описание установки. Реакция металла с кислотой проводится на специальной установке, изображенной на рисунке 2.

Установка собрана на химическом штативе (1). Она состоит из стеклянного реакционного сосуда (4), в котором находится кислота, мерной бюретки (5) для сбора выделяющего водорода и уравнительной воронки (6). Реакционным сосудом (4) является колба Вюрца объемом 50 мл с присоединенной пробиркой (2). Они соединены полихлорвиниловой трубкой, которую можно пережимать съемным зажимом (3).

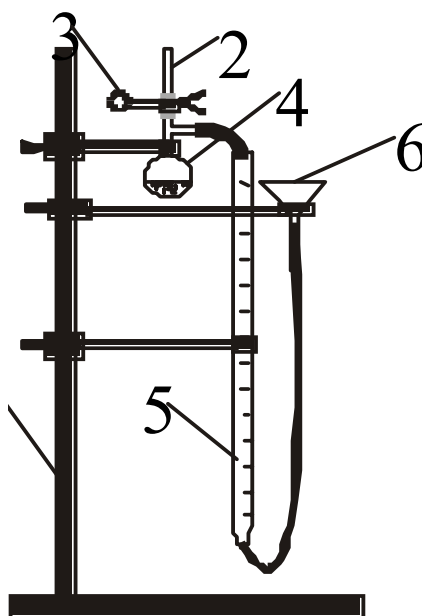


Рис. 2. Схема установки для определения эквивалентной массы металла:

- 1 – штатив, 2 – пробирка, 3 – зажим,
4 – колба Вюрца, 5 – мерная бюретка,
6 – уравнивательная воронка

Ход работы. 1. Получив от преподавателя кусочек металла массой 0,02–0,03 г, взвесить его на аналитических весах и узнать у преподавателя его теплоёмкость. Массу и теплоемкость записать в таблицу 1.

2. Снять пробирку (2), поднять и закрепить уравнивательную воронку (6) на штативе в таком положении, при котором уровень столбика воды в мерной бюретке (5) находится вблизи крайнего верхнего деления. При необходимости долить в воронку воду. После этого перекрыть полихлорвиниловую трубку зажимом (3), положить в пробирку (2) металл и вставить пробирку в полихлорвиниловую трубку.

3. Проверить прибор на герметичность. Для этого опустить уравнивательную воронку (6) вниз примерно до $\frac{1}{3}$ – $\frac{1}{2}$ высоты штатива, наблюдая за уровнем воды в мерной бюретке (5). Если уровень воды не изменяется, то прибор герметичен, и на нем можно продолжить работу. Если уровень воды все время понижается, то прибор не герметичен. В этом случае устранить неисправность или попросить заменить установку.

4. Возвратить воронку (6) в исходное (верхнее) положение и записать уровень воды в мерной бюретке (5). Открыв зажим, сбросить металл в кислоту. Наблюдать протекание реакции и выделение водорода по понижению уровня воды в мерной бюретке (5). Передвигать уравнивательную воронку (6) вниз синхронно с понижением уровня воды в бюретке (5).

5. После окончания реакции выдержать около 10 мин для охлаждения водорода до температуры в лаборатории (реакция идет с выделением тепла). После этого уровень воды в бюретке (5) и воронке (6) установить одинаковым и записать его.

6. Записать значения температуры и давления в таблицу 1, вычислить и записать остальные показатели опыта.

7. По примеру, приведенному во введении, вычислить эквивалентную массу металла, его валентность и атомную массу.

Таблица 1

Результаты эксперимента
по определению эквивалентной и атомной массы металла

№ п/п	Название величины	Обозначение	Единица измерения	Значение
1	Масса металла	$m(\text{Me})$	г	
2	Удельная теплоемкость металла	C	Дж/(г·К)	
3	Начальный уровень воды в бюретке	V_1	мл	
4	Уровень воды после реакции	V_2	мл	
5	Объем водорода	$V(\text{H}_2)$	мл	
6	Температура в лаборатории	t	°С	
7	Температура по абсолютной шкале	T	К	
8	Давление по барометру	P	мм рт. ст.	
9	Давление водяного пара	$P(\text{H}_2\text{O})$	мм рт. ст.	
10	Давление водорода	$P(\text{H}_2)$	мм рт. ст.	
11	Давление водорода	$P(\text{H}_2)$	Па	

При вычислении массы водорода иметь в виду, что в реакции выделяется влажный водород и поэтому его давление равно общему давлению по барометру за вычетом давления водяного пара (таблица 2):

$$P(\text{H}_2) = P - P(\text{H}_2\text{O})$$

Таблица 2

Давление водяного пара при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	$P(\text{H}_2\text{O}), \text{кПа}$	$P(\text{H}_2\text{O}), \text{мм рт. ст.}$	$T, ^\circ\text{C}$	$P(\text{H}_2\text{O}), \text{кПа}$	$P(\text{H}_2\text{O}), \text{мм рт. ст.}$	$T, ^\circ\text{C}$	$P(\text{H}_2\text{O}), \text{кПа}$	$P(\text{H}_2\text{O}), \text{мм рт. ст.}$
10	1,226	9,2	15	1,706	12,8	20	2,333	17,5
11	1,306	9,8	16	1,813	13,6	21	2,479	18,0
12	1,399	10,5	17	1,933	14,5	22	2,639	19,8
13	1,493	11,2	18	2,066	15,5	23	2,813	21,1
14	1,599	12,0	19	2,199	16,5	24	2,986	22,4

9. По полученной в опыте атомной массе найти данный металл в периодической системе и записать его теоретическое (табличное) значение атомной массы.

10. Вычислить ошибку в определении атомной массы металла по формуле

$$\eta = \frac{|A_r^{\text{пр}} - A_r^{\text{теор}}|}{A_r^{\text{теор}}} \cdot 100 \%$$

11. Оформить отчет, сформулировать вывод.

Контролирующие задания

1. Приведите определение понятий эквивалент и эквивалентная масса химического элемента и соединения.

2. Эквивалентная масса какого элемента равна 1?

3. Вычислите молярную массу эквивалента элемента, оксид которого содержит 22,2 % кислорода.

4. Чему равна молярная масса эквивалента ортофосфорной кислоты, если 1 моль H_3PO_4 провзаимодействовал с 1 моль гидроксида калия?

5. Молярная масса эквивалента металла равна 56,2 г/моль. Вычислите массовую долю металла в его оксиде.

6. Какой объем кислорода (н.у.) потребуется для реакции с 15 г элемента, имеющего молярную массу эквивалента 3 г/моль?

Работа 5. СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ ОТ ПРИМЕСЕЙ

1. Чистота веществ

Представление о химических веществах как состоящих из атомов или молекул одного вида является идеализированным. В действительности вещества содержат примеси. Предельное содержание примесей в веществах регламентируется техническими условиями (ТУ) или государственными стандартами (ГОСТ).

Выпускаемые для широкого использования в промышленности, сельском хозяйстве и в быту химические вещества называются техническими. Для использования в качестве химических реактивов они подвергаются дополнительной очистке. Химические реактивы по уменьшению содержания примесей (повышению степени чистоты) подразделяются на чистые (**ч**), чистые для анализа (**чда**) и химически чистые (**хч**).

Развитие новых отраслей техники (космическая радиоэлектроника, атомная энергетика, вычислительная техника и др.) сопровождается непрерывным повышением требований к чистоте применяемых веществ.

Поэтому в дополнение к общепринятым категориям веществ прибавилась новая группа – вещества особо высокой чистоты (**осч**). В таких веществах на миллион атомов основного вещества допускаются не более одного атома примесей; в некоторых случаях требования по чистоте еще выше. В качестве примера в таблице 3 приведено допускаемое содержание примесей в азотной кислоте различной квалификации.

Таблица 3

Допускаемое содержание примесей (в массовых %)
в 65%-й азотной кислоте по ГОСТ 4461 и 11125–84

№ п/п	Наименование примесей	Допускаемое содержание			
		"ч"	"чда"	"хч"	"осч"
1	Сульфаты	0,002	0,0005	0,0001	$2 \cdot 10^{-5}$
2	Фосфаты	0,002	0,00005	0,00002	$1 \cdot 10^{-5}$
3	Хлориды	0,0005	0,0001	0,00003	$1 \cdot 10^{-6}$
4	Железо	0,0003	0,0001	0,00002	$1 \cdot 10^{-6}$
5	Кальций	0,001	0,0005	0,0005	$5 \cdot 10^{-6}$
6	Мышьяк	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$
7	Сумма тяжелых металлов	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
8	Марганец	Не нормируется		$2 \cdot 10^{-7}$	
9	Никель	Не нормируется		$5 \cdot 10^{-7}$	

Для очистки используются различия в химических или физических свойствах основного вещества и примесей, например различие плотности, растворимости, агрегатного состояния, температур плавления и кипения, способности вступать в химические реакции с другими веществами и т.д. Существует множество разнообразных способов очистки, применяемых при различных обстоятельствах. Наиболее распространенными способами является декантация, фильтрование, возгонка, перегонка, экстракция и перекристаллизация.

2. Методы очистки жидкостей, растворов и твердых веществ

Декантация – это отстаивание твердых частиц, содержащихся в жидкости, под воздействием силы тяжести. После декантации осветленная жидкость отделяется от осадка твердых частиц; при этом происходит очистка от примесей. Достоинство метода – его простота, а недостаток – замедленное отстаивание мелких частиц. Значительно быстрее происходит разделение смеси жидких и твердых частиц путем центрифугирования.

Центрифугирование основано на использовании центробежной силы, возникающей при быстром вращении. В обычных лабораторных центрифугах скорость вращения составляет около 1000 оборотов в минуту, а в специальных (ультрацентрифугах) – до 6000 об/мин. Искусственная сила тяжести в центрифугах превышает земное притяжение в десятки-сотни тысяч раз, вследствие чего отстаивание твёрдых частиц происходит за несколько минут.

Фильтрация заключается в пропускании суспензии через пористую перегородку – фильтр, задерживающий твердые частицы. Фильтром может служить специальная бумага, ткань, пористая керамика, пористое стекло, слой песка и другие пористые материалы. При обычных условиях фильтрация идет медленно. Для ускорения его проводят под вакуумом: в приемнике для жидкости с помощью насоса создают разрежение, вследствие чего на жидкость над фильтром начинает действовать атмосферное давление, и чем больше разность давлений (атмосферного и в приемнике), тем быстрее идет фильтрация.

Возгонка (или сублимация) – это процесс превращения твердого вещества в пар, минуя жидкое состояние. Возгонкой пользуются тогда, когда основное вещество обладает, а примеси не обладают свойством возгоняться. Возгонкой можно очистить йод, хлорид аммония, серу, нафталин и др. При очистке йода, загрязненного бромом, к нему добавляют йодид калия. Бром, взаимодействуя с йодидом калия, образует бромид калия, который не возгоняется.

Перегонка (или дистилляция) применяется для очистки жидкостей от растворенных примесей, а также для разделения жидких веществ с различной температурой кипения. В химических лабораториях перегонка применяется для получения дистиллированной воды из водопроводной, содержащей примеси солей кальция, магния, железа и др. Простейший прибор для перегонки небольших объёмов водопроводной воды состоит из колбы Вюрца, холодильника Либиха, аллонжа и приемника. Для получения больших объёмов дистиллированной воды используются специальные высокопроизводительные установки (опреснители), выполненные из нержавеющей стали или из алюминия.

Экстракция – это процесс извлечения растворенного вещества из водного раствора при помощи органического растворителя, не смешивающегося с водой. Например, соединения трёхвалентного железа очищают от соединений двухвалентного железа экстракцией эфиром, галогены из водных растворов экстрагируют бензолом, редкоземельные элементы и некоторые соединения урана – трибутилфосфатом и т.д.

Перекристаллизация применяется для очистки твердых растворимых в воде веществ от содержащихся в них примесей. Метод заключается в приготовлении при нагревании насыщенного раствора очищаемого вещества с последующим выделением его при охлаждении. Нерастворимые примеси отделяются на первой стадии – при растворении основного вещества, а растворимые – на второй: при кристаллизации основного вещества они остаются в растворе. Однако незначительное количество примесей при кристаллизации захватывается основным веществом за счет адсорбции, поэтому перекристаллизацию повторяют иногда несколько раз.

3. Методы очистки газов

Получаемые в химических реакциях газы содержат пары воды и примеси других газов, которые образуются вследствие протекания побочных реакций. Для очистки газов от паров воды (осушки) применяют концентрированную серную кислоту, хлорид кальция, фосфорный ангидрид и др. Эффективность осушителей определяется по остаточной влажности газа (таблица 4).

Таблица 4

Эффективность различных осушителей

№ п.п	Вещество-осушитель	Остаточная влажность газа, мг/л
1	Хлорид кальция CaCl_2	0,34
2	Серная кислота H_2SO_4 (96 %)	0,30
3	Гидроксид натрия NaOH	0,15
4	Оксид магния MgO	0,08
5	Гидроксид калия KOH	0,002
6	Перхлорат магния (ангидрон) $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	$5 \cdot 10^{-4}$
7	Силикагель SiO_2	$3 \cdot 10^{-4}$
8	Оксид бария BaO	$8 \cdot 10^{-5}$
9	Фосфорный ангидрид P_4O_{10}	$1 \cdot 10^{-5}$

Из приведенных данных следует, что наиболее эффективные осушители – это фосфорный ангидрид, оксид бария, силикагель и ангидрон. Но при выборе осушающего вещества следует помнить о возможности химического взаимодействия газа с осушителем. Газы, обладающие кислотными свойствами, взаимодействуют с основаниями и основными оксидами, газы с основными свойствами – с кислотами, восстановители – с окислителями. Например, для высушивания углекислого газа нельзя использовать оксид бария, а аммиака – фосфорный ангидрид.

Другие примеси из газов удаляют с помощью веществ, которые связывают или разлагают эти примеси. Так, получаемый в аппарате Киппа из технического цинка и серной кислоты водород может быть загрязнен сероводородом, сернистым газом SO_2 и водородными соединениями мышьяка AsH_3 и сурьмы SbH_3 . Очистку и высушивание водорода осуществляют, пропуская его через растворы KMnO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и H_2SO_4 . Перманганат калия окисляет сероводород, сернистый газ и водородные соединения мышьяка и сурьмы. Раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ служит для контроля на полноту окисления H_2S : если сероводород перманганатом калия полностью не окисляется, то образуется черный осадок. Серная кислота используется как осушитель.

Углекислый газ, получаемый в аппарате Киппа из мрамора и соляной кислоты, содержит примесь хлороводорода. От него освобождаются пропусканием газа через воду, а сушат углекислый газ веществами, с которыми он не взаимодействует, – серной кислотой, фосфорным ангидридом и другими веществами, не обладающими основными свойствами.

4. Получение особо чистых веществ

Современной техникой освоено много различных способов получения веществ особо высокой чистоты. Наиболее распространенными из них являются: метод летучих соединений, адсорбционные методы, ионный обмен, зонная плавка, разгонка в вакууме и электролитическое рафинирование.

В *методе летучих соединений* вещество обрабатывают реагентом, с которыми оно образует летучее (газообразное) соединение, а примеси его не образуют. Например, с помощью йода, благодаря образованию летучих йодидов, получают особо чистый титан, цирконий, гафний и кремний, с помощью оксида CO , благодаря образованию летучих карбониллов, – особо чистый никель, вольфрам, молибден и кобальт. Летучие соединения, после отделения от нелетучих примесей, разлагают нагреванием, получая сверхчистый металл. Метод летучих соединений часто называют также *методом транспортных реакций*.

В *адсорбционных методах* используется различие в способности молекул основного вещества и примесей адсорбироваться на поверхности твердого сорбента: активированного угля, силикагеля и др. Например, в производстве люминофоров адсорбционный метод применяется для глубокой очистки растворов сульфата цинка и кадмия от примесей железа, кобальта, меди.

В *методе ионного обмена* используются твердые нерастворимые вещества, в составе которых имеются ионы, способные к обмену с ионами раствора. Такие вещества называются ионитами (ионообменными смолами). Представим себе, что в растворе какого-либо вещества присутствует примесь хлорида кальция. Тогда для очистки от него подбирают ионит, способный обменивать свои ионы, например H^+ -ионы, на ионы Ca^{2+} :



Ионный обмен используется в гидрометаллургии для извлечения из растворов редких, благородных и цветных металлов. С помощью ионного обмена разделяют очень близкие по свойствам химические элементы: цирконий и гафний, ниобий и тантал, редкоземельные элементы.

При очистке *методом зонной плавки* стержень из очищаемого вещества плавится в узкой зоне, т.е. на одном из участков его длины. Расплавленную зону медленно перемещают от одного конца стержня к другому. Поскольку растворимость примесей в расплавленном веществе всегда значительно выше, чем в твердом, то вместе с расплавленной зоной по стержню перемещаются примеси. Таким образом, примеси концентрируются в небольшой части стержня, тогда как большая его часть оказывается очищенной. Наивысшая очистка достигается при многократном повторении этого процесса. Зонная плавка применяется при получении особо чистого кремния, германия, титана, циркония и др.

В *методе разгонки в вакууме* очистка от примесей происходит благодаря разнице температур кипения основного вещества и примесей. Этим методом пользуются при очистке металлов, которые сравнительно легко испаряются в вакууме: цинка, свинца, ртути, щелочных металлов, магния, кальция, алюминия.

Электролитическое рафинирование применяется для получения особо чистых меди, никеля, цинка, свинца, олова, сурьмы и других металлов. Очищаемый металл помещается в электролизер в качестве анода, а раствор соли этого же металла является электролитом. При электролизе металл на аноде растворяется (окисляется), а на катоде выделяется (восстанавливается) в чистом виде. Примеси менее активных (более электроположительных в ряду напряжений) металлов на аноде не растворяются и переходят в шлам (твердый остаток). Примеси более активных (менее электроположительных в ряду напряжений) металлов растворяются, но на катоде не выделяются, а остаются в растворе.

Экспериментальная часть

Целью работы является освоение простейших способов очистки веществ: декантации, фильтрования, перегонки, возгонки и перекристаллизации.

Опыт 1. Очистка воды декантацией

Ход опыта. В двух химических стаканах загрязнить водопроводную воду песком в одном стакане и глиной или мелкоизмельченным мелом – в другом.

Наблюдать отстаивание твердых частиц.

В отчете описать опыт, отметить скорость процесса, объяснить, почему песок отстаивается быстрее глины или мела. В выводе сформулировать сущность, область применения, преимущества и недостатки метода декантации.

Опыт 2. Очистка воды фильтрованием

Ход опыта. 1. По рисунку 3 собрать установку для фильтрования. Для увеличения площади фильтрования рекомендуется использовать складчатый фильтр, который можно изготовить самостоятельно.

Круглый фильтр сложить пополам, после чего складывать по радиусу с центром в середине линии перегиба круга то в одну, то в другую сторону. Полученную конусообразную гармоникку обрезать по размерам воронки (3), развернуть и опустить в воронку.

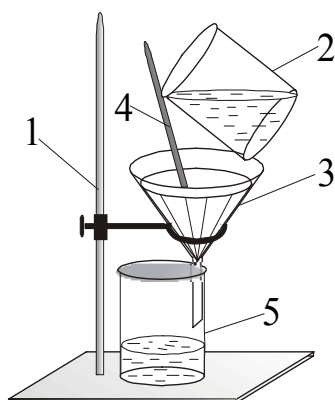


Рис. 3. Установка для обычного фильтрования:

1 – штатив, 2 – стакан с фильтруемой водой, 3 – воронка, 4 – стеклянная палочка, 5 – стакан

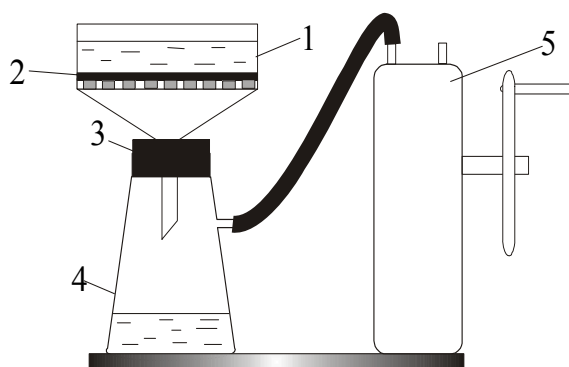


Рис. 4. Установка

для фильтрования под вакуумом:

1 – фарфоровая воронка Бюхнера, 2 – фильтр, 3 – резиновая пробка, 4 – колба Бунзена, 5 – насос Комовского

2. В химический стакан (2) налить около 200 мл водопроводной воды и внести 2–3 г измельченного мела (глины, песка). Воду осторожно, по стеклянной палочке (4) сливать в воронку (3), следя за тем, чтобы уровень жидкости в воронке был ниже краев фильтра. Наблюдать поступление отфильтрованной воды в стакан (5). Отфильтровать примерно $\frac{1}{3}$ часть приготовленной воды.

3. Оставшуюся воду отфильтровать на установке для фильтрации под вакуумом, собранной по рисунку 4. Круглый фильтр (2) обрезать по диаметру воронки Бюхнера (1), положить на дно воронки, смочить дистиллированной водой и, вращая насос Комовского (5), наблюдать плотное прилегание фильтра к перфорированной поверхности воронки. После этого один студент вращает насос Комовского, а другой вливает воду, оставшуюся от обычного фильтрования, в воронку Бюхнера. Наблюдать поступление фильтрата в колбу (4). Сравнить скорость процесса со скоростью обычного фильтрования.

В отчете зарисовать установки, описать опыт и объяснить, почему на второй установке фильтрование идет намного быстрее. В выводе сформулировать сущность, область применения и недостатки метода фильтрования.

Опыт 3. Очистка воды перегонкой

Ход опыта. 1. Собрать установку для перегонки воды (рис. 5).

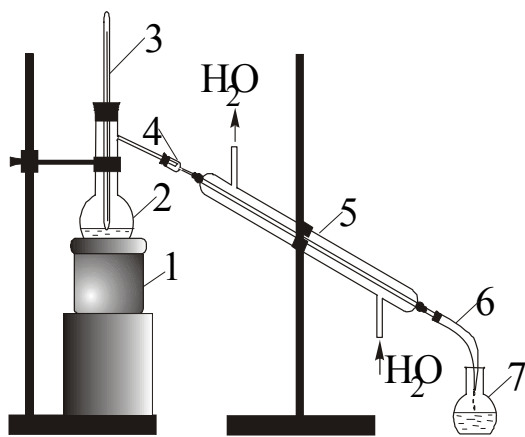


Рис. 5. Установка

для простой перегонки воды:

1 – колбонагреватель, 2 – колба Вюрца;
3 – термометр, 4 – форштосс, 5 – холодильник
Либлиха; 6 – аллонж, 7 – приемник

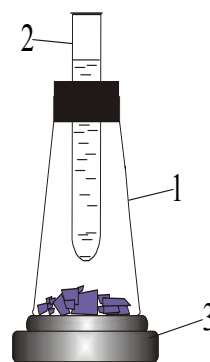


Рис. 6. Установка

для возгонки йода:

1 – колба, 2 – пробирка с холодной водой, 3 – электроплитка
или песчаная баня

2. Водопроводную воду подкрасить чернилами или раствором перманганата калия и перегнать на установке. Сравнить цвет воды до и после перегонки.

3. Сравнить содержание примесей в очищенной воде с водопроводной. Для этого на два часовых стекла налить по одному мл той и другой воды и выпарить ее на спиртовке или электроплитке досуха. О чистоте воды судить по наличию налета сухого вещества на стекле.

В отчете нарисовать установку, описать опыт и результаты сравнения чистоты воды. В выводе сформулировать сущность, область применения, достоинства и недостатки метода.

Опыт 4. Очистка йода возгонкой

Ход опыта. 1. По рисунку 6 собрать установку для очистки йода.

2. Поместить на дне колбы (1) слоем 4–5 мм смесь йода с песком, нагреть колбу на песчаной бане или на электроплитке (3).

3. Наблюдать процесс возгонки йода (фиолетовые пары) и его кристаллизации из парообразного состояния на холодной поверхности пробирки (2). По окончании опыта рассмотреть кристаллики йода под микроскопом.

В отчете зарисовать установку и описать опыт, описать форму кристаллов йода. В выводе сформулировать сущность, область применения, преимущества и недостатки метода возгонки.

Опыт 5. Очистка дихромата калия перекристаллизацией

С увеличением температуры растворимость дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ возрастает, что видно из справочных данных, приведенных в таблице 5.

Таблица 5

Растворимость дихромата калия (г/100 г H_2O)

Температура, °С	Растворимость	Температура, °С	Растворимость
0	4,6	60	45,3
10	8,1	70	56,2
20	12,5	80	69,0
30	18,2	90	83,2
40	26,0	100	102,0
50	35,0		

Ход опыта. 1. Взвесить на теххимических весах 20 г $K_2Cr_2O_7$.

2. По таблице растворимости вычислить объем воды, необходимый для получения насыщенного раствора дихромата калия при 60 °С. Отмерить вычисленный объем воды мерным цилиндром и вылить в химический стакан.

3. Растворить соль при нагревании и отфильтровать раствор на воронке, снабженной электронагревом (горячее фильтрование).

4. Фильтрат охладить проточной водой (в зимнее время – снегом) до возможно более низкой температуры (температуру записать) и отделить выпавшие в осадок кристаллы дихромата калия от воды фильтрованием под вакуумом на воронке Бюхнера.

5. Дихромат калия высушить в сушильном шкафу и взвесить. Рассчитать по таблице 5 массу $K_2Cr_2O_7$, оставшегося в растворе после перекристаллизации, и определить потери вещества в ходе опыта.

В отчете описать опыт, привести результаты расчетов, объяснить причины потерь дихромата калия в процессе перекристаллизации. В выводе сформулировать сущность, область применения, достоинства и недостатки метода перекристаллизации.

Контролирующие задания

1. Расположите маркировку химических реактивов по повышению степени чистоты: «осч», «хч», «ч», «чда».

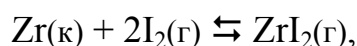
2. На различии каких свойств (химических или физических) основаны методы очистки веществ: декантация, фильтрование, возгонка?

3. Как можно ускорить очистку веществ методами декантации и фильтрования?

4. В какой части очищаемого образца скапливаются примеси при применении метода «зонной плавки»?

5. Что происходит с примесями цинка и серебра при электрохимическом рафинировании меди, если стандартные электродные потенциалы цинка, серебра и меди равны $-0,76$ В, $+0,80$ В и $+0,34$ В, соответственно?

6. Как называется метод получения циркония высокой чистоты, в котором используется обратимая реакция



которая при 200–300 °С протекает в прямом, а при 1100–1300 °С – в обратном направлении?

7. Как можно очистить углекислый газ от примесей паров воды и сернистого газа (SO_2)?

Работа 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ МЕТАЛЛА

Твёрдые вещества имеют, как правило, кристаллическое строение. Оно характеризуется определенной ориентацией частиц (атомов, ионов, молекул) относительно друг друга. По природе входящих в состав кристалла частиц и по типу химической связи между ними кристаллы подразделяются на металлические, атомные, ионные и молекулярные.

Металлические кристаллы отличаются от других кристаллов внешним видом (металлический блеск), высокой электро- и теплопроводностью, ковкостью и пластичностью. Кристаллы металлов построены из одинаковых атомов, поэтому они представляют собой плотнейшие упаковки атомов. С другой стороны, такие свойства металлов, как пластичность и ковкость, указывают на отсутствие жесткости в металлических кристаллах: их плоскости довольно легко сдвигаются одна относительно другой.

Высокие значения электро- и теплопроводности указывают на высокую подвижность электронов в пространственной структуре. С точки зрения строения атома металлические свойства проявляют элементы, имеющие небольшое число валентных электронов и большое число незаполненных электронами орбиталей. Учитывая это обстоятельство, атомы металлов при кристаллизации будут упаковываться с максимально возможной плотностью, чтобы их незаполненные орбитали оказались как можно более полно заселены небольшим числом имеющихся валентных электронов соседних атомов. Таким образом, валентные электроны участвуют в образовании связи сразу с восьмью или двенадцатью атомами. В этих условиях валентный электрон с небольшой энергией ионизации свободно перемещается по валентным орбиталям всех соседних атомов, обеспечивая связь между ними. Такая нелокализованная химическая связь в металлических кристаллах называется металлической связью.

В металлическом кристалле атомы связаны друг с другом тем прочнее, чем больше электронов участвует в образовании связей. Поэтому среди металлов имеются легкоплавкие и легколетучие, атомы которых имеют 1–2 валентных электрона. В то же время переходные металлы центральной части периодической системы (IV–VIII группы), имеющие 4–8 валентных электронов, образуют очень прочные кристаллические решетки и относятся к числу наиболее тугоплавких и труднолетучих веществ.

Для описания металлической связи раньше использовали теорию «электронного газа». Согласно этой теории, в узлах кристаллической решетки металла находятся катионы металла, а нелокализованные ва-

лентные электроны («электронный газ») обеспечивают устойчивость кристалла за счет сил притяжения между положительными ионами металла и «электронным газом». В настоящее время строение металлических кристаллов описывается зонной теорией, которая рассматривается при изучении темы «Химическая связь».

Атомные и ионные радиусы. Условно принимая, что атомы и ионы имеют форму шара, можно считать, что межъядерное расстояние d равно сумме радиусов двух соседних частиц. Очевидно, что если обе частицы одинаковы, радиус каждой равен $\frac{1}{2}d$. Например, межъядерное расстояние в металлическом натрии равно 0,320 нм. Отсюда металлический атомный радиус натрия равен 0,160 нм. Межъядерное расстояние в молекуле Na_2 (такие молекулы образуются в парах натрия) составляет 0,308 нм, т.е. ковалентный радиус атома натрия равен 0,154 нм. Таким образом, атомный радиус одного и того же элемента зависит от типа химической связи его атомов в исследуемом веществе.

Эффективные радиусы атомов и ионов в соединениях определяют по разности межъядерного расстояния d и известного эффективного радиуса одной из частиц. Например, радиус аниона фтора F^- составляет 0,133 нм, а рентгеноструктурным анализом кристалла NaF установлено, что межъядерное расстояние в нём $d = 0,231$ нм. Следовательно, радиус иона Na^+ равен 0,098 нм. Эффективные радиусы атомов и ионов зависят также от характерного для данной структуры координационного числа (к.ч.). Так, если при к.ч., равном 8, металлический радиус атома натрия равен 0,160 нм, то при к.ч. 12 он составляет 0,189 нм. Значения металлических радиусов (табл. 7) обычно приводят для значений к.ч. = 12 или 8, а ионных – для значений к.ч. = 6.

Таблица 6

Плотность и металлический радиус некоторых металлов

Металл	Тип кристаллической решетки (к.ч.)	Плотность, г/см ³	Металлический радиус, нм
Au	Кубическая гранецентрированная (12)	19,30	0,146
Ag	Кубическая гранецентрированная (12)	10,50	0,144
Cu	Кубическая гранецентрированная (12)	8,92	0,128
Zn	Гексагональная (12)	7,14	0,138
Al	Кубическая гранецентрированная (12)	2,70	0,143
Mg	Гексагональная (12)	1,74	0,160
Na	Кубическая (8)	0,97	0,190

Плотность металлов. Плотностью называется масса вещества, заключенного в единице объема. Обозначается плотность символом ρ . Формула для расчета: $\rho = m/V$, где m – масса вещества; V – объем. Единицы измерения плотности: кг/м^3 , г/см^3 .

Плотность металлов определяют пикнометрическим методом.

Пикнометром называется стеклянный сосуд с притертой пробкой объемом 10 мл, 25 мл, 50 мл и др. В пикнометр помещают исследуемое вещество в небольшом количестве и заливают до метки пикнометрической жидкостью. В зависимости от вида исследуемого материала (плотный или пористый) используют различные пикнометрические жидкости: воду, керосин, бензол, спирт и др. При определении плотности металлов обычно используют дистиллированную воду.

По экспериментальному значению плотности можно вычислить атомный радиус металла.

Пример расчета. Вычислить атомный радиус меди, экспериментальное значение плотности которой равно $8,92 \text{ г/см}^3$.

Атомная масса меди равна $63,55 \text{ г/моль}$, следовательно, один моль меди, содержащий $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов, занимает объем

$$\frac{63,55}{8,92} = 7,12 \text{ см}^3$$

Поскольку в металлах осуществляется плотнейшая упаковка атомов, то объем одного атома меди равен

$$\frac{7,12}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,18 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$$

Атомы принято считать шарообразной формы, следовательно, ориентировочное значение радиуса можно вычислить из соотношения:

$$\frac{4\pi R^3}{3} = 1,18 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3; \quad R_{\text{расч}} = 1,41 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Известно, что медь кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке (рисунок 7), поэтому можно рассчитать более точное значение радиуса.

В одной элементарной ячейке кубической гранецентрированной решетки находится 4 атома (в центре граней $\frac{1}{2} \cdot 6 = 3$ атома и в углах куба $\frac{1}{8} \cdot 8 = 1$ атом). Число элементарных ячеек в одном моле меди, зани-

мающем объеме $7,12 \text{ см}^3$ (см. выше), равно:

$$\frac{6,02 \cdot 10^{23}}{4} = 1,505 \cdot 10^{23}.$$

Объем одной элементарной ячейки равен

$$\frac{7,12}{1,505 \cdot 10^{23}} = 4,73 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$$

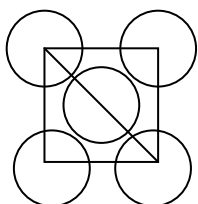


Рис. 7. Схема для расчета атомного радиуса кубической гранецентрированной ячейки

Если ребро куба элементарной ячейки обозначить X , то, как видно из рисунка 7,

$$X^2 + X^2 = (4R)^2.$$

Следовательно, ребро куба

$$X = 2R\sqrt{2},$$

а объем элементарной ячейки равен

$$16R^3\sqrt{2}.$$

Определяем металлический радиус меди:

$$16R^3\sqrt{2} = 4,73 \cdot 10^{-23}$$

$$R = 1,28 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0,128 \text{ нм}$$

Полученное значение металлического радиуса меди совпадает со справочной величиной.

Экспериментальная часть

Целью работы является определение плотности металла по заданию преподавателя (свинец, висмут, олово, цинк и т.п.) пикнометрическим методом.

Ход работы. 1. Взвесить сухой и чистый пикнометр.

2. Заполнить пикнометр металлом (дно сосуда) и снова взвесить.

3. Не вынимая металл из пикнометра, залить пикнометр до метки водой и снова взвесить.

4. Вылить воду из пикнометра, металл просушить фильтровальной бумагой и вернуть преподавателю.
5. Заполнить пикнометр водой (без металла) и снова взвесить.
6. Заполнить таблицу 7 опытными данными и вычисленными значениями m_5 , m_6 , m_7 и m_8 .

Таблица 7

Опытные данные по определению плотности металла

№	Название	Обозначение	Величина
1.	Масса пустого пикнометра, г	m_1	
2.	Масса пикнометра с металлом, г	m_2	
3.	Масса пикнометра с металлом и водой, г	m_3	
4.	Масса пикнометра с водой, г	m_4	
5.	Масса металла, г	$m_5 = m_2 - m_1$	
6.	Масса воды в пустом пикнометре, г	$m_6 = m_4 - m_1$	
7.	Масса воды в пикнометре с металлом, г	$m_7 = m_3 - m_2$	
8.	Масса воды, вытесненной металлом (объем металла), см^3	$m_8 = m_6 - m_7$	
9.	Плотность металла, $\text{г}/\text{см}^3$	$\rho = m_5/m_8$	

7. Произвести расчет атомного радиуса данного металла по примеру, приведенному ниже. Сверить полученное значение плотности и радиуса металла со справочными данными (таблица 6) и вычислить погрешность опыта. В выводе указать возможные причины погрешности.

Контролирующие задания

1. Назовите самый тяжелый, самый легкий, наиболее легкоплавкий и наименее тугоплавкий металлы.
2. Почему при ударе металлы только деформируются, но не распадаются на части как неметаллические кристаллы?
3. С чем связана высокая электропроводность металлов? Будут ли электропроводными пары серебра?
4. Какие металлы и почему обладают высокими температурами плавления, какие – низкими?
5. Объясните физический смысл понятий: атомный, ионный, металлический, орбитальный радиус.
6. Перечислите химические свойства, которыми металлы отличаются от неметаллов.

Глава вторая. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Работа 7. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИЙ

Все химические реакции сопровождаются поглощением или выделением тепловой энергии. Реакции, идущие с выделением тепла, называются экзотермическими, а с поглощением – эндотермическими. Количество выделенного или поглощенного тепла называется тепловым эффектом реакции.

Экспериментальное определение тепловых эффектов химических реакций проводят в специальных устройствах – калориметрах. Калориметр представляет собой сосуд, снабженный теплоизолирующей рубашкой для уменьшения теплообмена с окружающей средой. Простейший калориметр (рисунок 8) состоит из двух стаканов: наружного (1) и внутреннего (2) – собственно калориметра, установленного на теплоизолирующей подставке и снабженного крышкой (3) с отверстиями для термометра (4), воронки (5) и мешалки (6). Чтобы свести потери тепла к минимуму, внутренний стакан не должен касаться стенок внешнего.

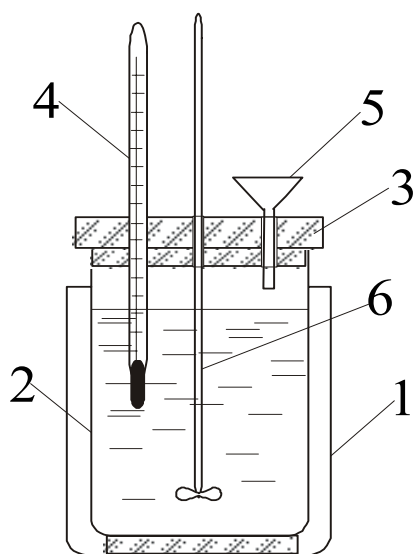


Рис. 8. Схема простейшего калориметра

1 – наружный стакан, 2 – внутренний стакан,
3 – крышка, 4 – термометр, 5 – воронка,
6 – мешалка

Количество теплоты, выделившейся или поглощённой в ходе реакции, определяется по известной формуле:

$$Q = K \cdot \Delta T, \quad (1)$$

где K – теплоемкость калориметра, ΔT – изменение температуры в ходе реакции.

По физическому смыслу теплоемкость калориметра есть количество теплоты, необходимое для нагрева всех его частей на один градус. Она складывается из теплоемкости раствора, который находится во внутреннем стакане ($C_p \cdot m_p$), и теплоемкости самого стакана ($C_{ст} \cdot m_{ст}$):

$$K = C_p \cdot m_p + C_{ст} \cdot m_{ст} \quad (2)$$

Поскольку концентрация раствора мала, удельная теплоемкость раствора принимается равной теплоемкости воды, т.е. 4,18 Дж/(г·К); масса раствора известна и теплоемкость раствора может быть вычислена. Однако теплоемкость стакана неизвестна, и её необходимо определить экспериментально. Поэтому данная работа выполняется в два этапа: 1) определение теплоемкости калориметра (опыт 1); 2) определение теплоты реакции (опыты 2–4).

Экспериментальная часть

Целью работы является определение теплового эффекта реакций гашения извести, нейтрализации щёлочи кислотой и взаимодействия алюминия с соляной кислотой.

Опыт 1. Определение теплоемкости калориметра с помощью горячей воды

Ход опыта. 1. Записать температуру калориметра (T_1).

2. С помощью мерного цилиндра набрать в стакан 100 мл воды, нагретой до 50–60 °С, температуру измерить с точностью до десятых долей градуса и записать (T_2). Быстро вылить нагретую воду во внутренний стакан калориметра. Постоянно перемешивая, через каждую минуту замерять температуру воды в калориметре и показания термометра заносить в таблицу:

Время, мин	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$T, ^\circ\text{C}$											

В ходе измерений наблюдается три периода: 1) температура в калориметре быстро уменьшается (нагревается внутренний стакан калориметра); 2) температура стабилизируется (наступает тепловое равновесие); 3) температура медленно уменьшается (за счет рассеивания тепла). Для расчетов теплоемкости брать температуру второго периода, остающуюся постоянной в течение 2–3 мин. Эту температуру назовём равновесной и обозначим символом θ (греч. «тэта»).

Количество тепла, сообщенное калориметру нагретой водой, определяется по уравнению

$$Q = C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_2 - \theta) \quad (3)$$

Количество теплоты, поглощенное калориметром, определяется по уравнению:

$$Q = K \cdot (\theta - T_1) \quad (4)$$

Поскольку левые части уравнений (3) и (4) равны, то приравниваем правые части и получаем формулу для расчета теплоемкости калориметра:

$$K = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_2 - \theta)}{\theta - T_1} = \frac{4.18 \cdot 100 \cdot (T_2 - \theta)}{\theta - T_1} \quad (5)$$

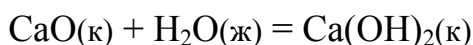
Определяемая по формуле (5) величина K измеряется в Дж/град.

Вычисление теплоемкости калориметра

Приблизительное значение теплоемкости калориметра может быть вычислено по формуле (2). Для этого внутренний стакан калориметра взвешивается на теххимических весах, рассчитанных на максимальную нагрузку до 500 г, а удельная теплоемкость стекла, из которого изготовлен стакан, принимается равной 0,78 Дж/(г·К).

Опыт 2. Определение теплоты реакции гашения извести

Реакцией гашения извести называется взаимодействие оксида кальция с водой, которое сопровождается выделением тепла и описывается уравнением



Ход опыта. 1. Во внутренний стакан калориметра налить 100 мл воды, выдержанной в комнате, температуру воды записать (T).

2. На теххимических или электронных весах взять навеску оксида кальция от 5 до 10 г.

3. Всыпать оксид кальция в калориметр. Постоянно перемешивая, через каждую минуту замерять температуру и записывать её в таблицу, такую же, как в опыте 1.

В ходе опыта наблюдается три периода: 1) температура повышается, так как идет экзотермическая реакция; 2) температура на некоторое

время стабилизируется; 3) температура понижается из-за рассеивания тепла. Для вычисления брать температуру второго периода.

Ход вычислений. 1. Вычислить количество тепла, выделившегося в калориметре по формуле

$$Q = K \cdot \Delta T = K \cdot (\theta - T),$$

где K – теплоемкость калориметра, определенная в опыте 1 (или вычисленная); θ – температура второго периода.

2. Исходя из молярной массы и навески оксида кальция, пересчитать полученный результат на тепловой эффект реакции, обозначив его $\Delta H_{\text{оп}}^0$ («дельта аш нулевое опытное») и выразив его в кДж/моль.

3. Исходя из энтальпии образования оксида кальция ($-635,5$ кДж/моль), воды ($-285,3$ кДж/моль) и гидроксида кальция ($-986,6$ кДж/моль), вычислить теоретическое значение теплового эффекта реакции $\Delta H_{\text{теор}}^0$.

4. Вычислить погрешность опыта (в %) по формуле

$$\eta = \pm \frac{\Delta H_{\text{теор}}^0 - \Delta H_{\text{оп}}^0}{\Delta H_{\text{теор}}^0} \cdot 100\%$$

В выводе указать на возможные причины погрешности.

Опыт 3. Определение теплоты реакции нейтрализации

Реакцией нейтрализации называется взаимодействие сильных кислот со щелочами, которое описывается одним и тем же ионным уравнением образования воды. Например:



По этой причине теплота нейтрализации не зависит от состава кислот и щелочей и всегда равна одной и той же величине $-57,2$ кДж/моль.

Ход опыта. 1. Получить у лаборанта однонормальные растворы кислоты и щелочи, выдержанные при комнатной температуре; температуру (T) записать.

2. Отмерить мерным цилиндром 50 мл кислоты и налить ее в калориметр.

3. Отмерить с помощью другого мерного цилиндра 50 мл раствора щелочи, влить его через воронку в кислоту и перемешать. Наблюдать изменение температуры и записывать её значения в таблицу, такую же, как в опытах 1 и 2.

В ходе опыта наблюдается три периода: 1) температура повышается, так как идет экзотермическая реакция нейтрализации; 2) температура стабилизируется и некоторое время остается постоянной; 3) температура понижается из-за рассеивания тепла. Для вычисления брать температуру второго периода, обозначив её θ .

Ход вычислений. 1. Вычислить количество тепла, выделившегося в калориметре, по формуле

$$Q = K \cdot \Delta T = K \cdot (\theta - T),$$

где K – теплоемкость калориметра, определенная в опыте 1 (или вычисленная).

2. Вычислить количество (моль) кислоты и щелочи, взятых для опыта, и количество образующейся воды.

3. Вычислить энтальпию нейтрализации в кДж/моль.

4. Определить погрешность опыта. В выводе указать на возможные причины погрешности.

Опыт 4. **Определение теплоты реакции алюминия с соляной кислотой**

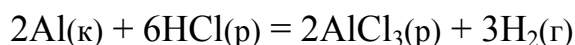
Ход опыта. 1. Взять навеску порошка или стружек алюминия массой около 0,5 г.

2. Во внутренний стакан калориметра налить 100 мл одномолярного раствора соляной кислоты и всыпать в него навеску алюминия при постоянном перемешивании раствора.

3. Наблюдать протекание реакции, записывая в таблицу, такую же, как в опытах 1–3, значение температуры раствора.

4. По значению максимальной (равновесной) температуры вычислить количество выделившегося тепла и рассчитать опытное значение теплового эффекта реакции $\Delta H_{\text{оп}}^{\circ}$.

5. По уравнению реакции

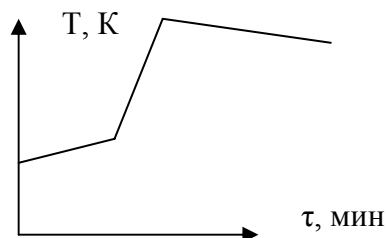
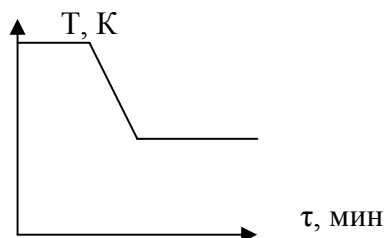


вычислить теоретическое значение теплового эффекта этой реакции по энтальпиям образования HCl(р) ($-167,5$ кДж/моль) и $\text{AlCl}_3(\text{р})$ ($-672,3$ кДж/моль).

6. Определить погрешность опыта и в отчете указать на возможные причины погрешности.

Контролирующие задания

1. Как называются реакции, идущие с выделением тепла, с поглощением? Какой знак имеют значения их энтальпий?
2. Почему энтальпия взаимодействия гидроксида натрия с различными сильными кислотами имеет одинаковое значение?
3. Вывести формулу для расчета постоянной калориметра, зная удельную теплоемкость стеклянного стакана и раствора. Почему в расчет не входит масса внешнего стакана?
4. Почему процесс нейтрализации всегда происходит с выделением тепла, а растворение твердых солей не всегда?
5. Сравнив графики изменения температуры раствора в двух калориметрах, выберите калориметр с лучшими характеристиками и обоснуйте свой выбор.



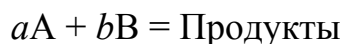
6. Экспериментально установлено, что при взаимодействии 2,3 г натрия с водой выделяется 14,0 кДж теплоты. Вычислите энтальпию реакции.

Работа 8. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химические реакции очень сильно отличаются по скорости протекания. Например, взаимодействие водорода с хлором на свету происходит мгновенно (взрыв), а коррозия металлов длится годами. Скорость и механизм химических реакций изучает химическая кинетика.

В химической кинетике реакции подразделяются на простые и сложные. Простые реакции протекают без образования промежуточных соединений (в одну стадию), а сложные – с образованием промежуточных продуктов (в несколько стадий). Каждая стадия сложной реакции может рассматриваться как простая реакция. Среди последовательных стадий сложной реакции всегда имеется одна стадия, которая ограничивает скорость протекания всей реакции в целом. Она называется лимитирующей стадией сложной химической реакции.

Скорость реакции зависит от концентрации взаимодействующих веществ, эта зависимость устанавливается законом действующих масс для скорости реакций. Согласно этому закону, для реакции, протекающей по уравнению



скорость реакции определяется выражением

$$V = kC_A^{n_1}C_B^{n_2},$$

в котором k – константа скорости реакции; C_A , и C_B – молярные концентрации реагентов; показатели степени n_1 и n_2 называются частными кинетическими порядками реакции по веществам А и В, соответственно.

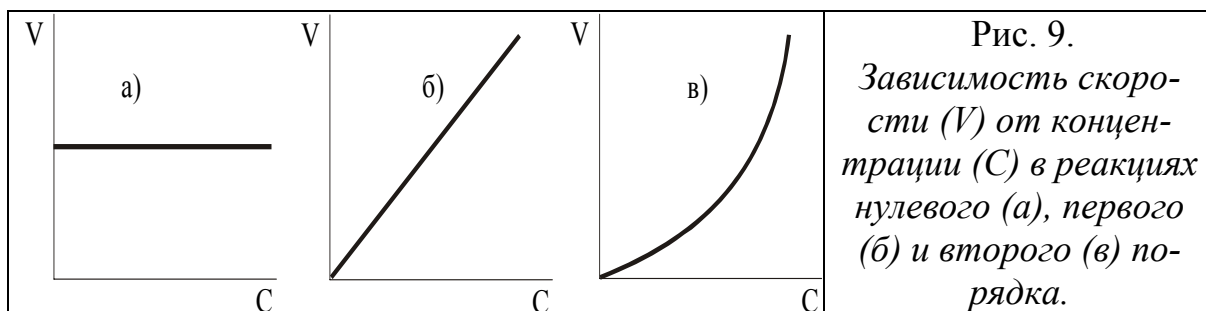
Сумма частных порядков реакции $n_1 + n_2 = p$ представляет собой общий кинетический порядок реакции. Существуют реакции нулевого ($p = 0$), первого ($p = 1$), второго ($p = 2$) и третьего порядка ($p = 3$).

Для простых реакций частные порядки совпадают с коэффициентами перед реагентами в химическом уравнении реакции, а общий порядок равен сумме коэффициентов в левой части уравнения реакции.

Для сложной реакции общий кинетический порядок не совпадает с коэффициентами перед реагентами, но совпадает с порядком её лимитирующей стадии. Иногда порядок сложной реакции выражается не целым, а дробным числом.

Примечание. Для некоторых сложных реакций кинетический порядок совпадает с коэффициентами перед реагентами; такие реакции в химической кинетике называются *формально простыми*.

Кинетический порядок реакции определяют экспериментально обычно графическим методом. В реакциях нулевого порядка скорость реакции остается постоянной. График экспериментальных данных для такой реакции в координатах V (скорость) – C (концентрация) представляет прямую линию, параллельную оси абсцисс (рис. 9а). В реакциях первого порядка скорость реакции увеличивается пропорционально концентрации (рис. 9б). В реакциях, порядок которых больше единицы, между V и C наблюдается экспоненциальная зависимость (рис. 9в).



Для того чтобы участвовать в реакции, молекулам необходима избыточная энергия по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре. Эта избыточная энергия называется энергией активации реакции; она обозначается E_a и измеряется в кДж/моль. Константа скорости реакции и энергия активации связаны уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Энергия активации E_a и множитель k_0 (его называют предэкспоненциальным множителем) являются постоянными величинами, характеризующими данную реакцию; в отличие от константы скорости k , они не зависят от температуры.

Энергию активации можно найти, если измерить константу скорости реакции при двух температурах T_1 и T_2 . При вычислении энергии активации потребуются не абсолютные значения константы скорости, а их отношение ($k_2 : k_1$). Это то же самое, что отношение скоростей реакции при двух температурах ($V_2 : V_1$) или отношение времени протекания реакции при T_1 к её времени при T_2 ($\tau_1 : \tau_2$), так как все эти отношения равны между собой:

$$k_2 : k_1 = V_2 : V_1 = \tau_1 : \tau_2.$$

Формулу для вычисления энергии активации можно получить, если записать уравнение Аррениуса два раза – для температур T_1 и T_2 :

$$k_1 = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \quad \text{и} \quad k_2 = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

разделить второе уравнение на первое, прологарифмировать полученное уравнение. После преобразований получается формула:

$$E_a = \frac{2,3 R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{\tau_1}{\tau_2}.$$

Экспериментальная часть

Целью работы является экспериментальное определение кинетических параметров химической реакции: порядка реакции и энергии активации.

Исследуется реакция между тиосульфатом натрия и серной кислотой, которая описывается уравнением:



Один из продуктов реакции (серы) по ходу реакции образуется в виде очень мелких, невидимых вначале, коллоидных частиц, взвешенных в воде. Когда количество серы возрастает, её частицы начинают соединяться между собой (коагулировать) и становятся заметными благодаря тому, что рассеивают свет.

Рассеяние света коллоидными частицами серы наблюдается в виде голубоватого окрашивания раствора, напоминающего слабое свечение. Это явление называется опалесценцией. При проведении эксперимента необходимо измерять промежуток времени между двумя моментами: моментом начала реакции и моментом, когда становится видимой опалесценция.

Этот промежуток принимается за время протекания реакции (τ). Величина, обратная τ , пропорциональна скорости реакции (V); единица её измерения – с^{-1} . Далее для краткости эту величину будем называть скоростью реакции.

При выполнении работы проводятся три опыта.

Первый опыт выполняется при различных концентрациях тиосульфата натрия, в то время как концентрация серной кислоты берется одинаковой для всех измерений в этой серии. В этом опыте выявляется зависимость скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия.

Во втором опыте переменной величиной является концентрация серной кислоты, в то время как концентрация тиосульфата натрия поддерживается постоянной. В этом опыте определяется скорость реакции в зависимости от концентрации серной кислоты.

Объединив измеренные зависимости скорости реакции от концентраций тиосульфата натрия и серной кислоты, получают уравнение, связывающее скорость реакции с обеими переменными концентрациями реагентов. Это и будет уравнение закона действующих масс или кинетическое уравнение реакции:

$$V = kC_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{n_1} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{n_2}$$

Неизвестными величинами, которые нужно определить, являются показатели степени n_1 и n_2 , т.е. кинетический порядок реакции по тиосульфату натрия и серной кислоте. Их установление является целью двух первых опытов.

Опыт 1. Определение частного кинетического порядка по тиосульфату натрия

Ход опыта. 1. В пяти отдельных пробирках приготовить пять растворов тиосульфата натрия с различными концентрациями. В первую пробирку налить из капельницы 2 капли раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, во вторую – четыре, в третью – шесть, в четвертую – восемь и в пятую – десять капель раствора. После этого объем раствора в каждой пробирке довести до 12 капель добавлением воды: в первую пробирку внести 10 капель воды, во вторую – 8, в третью – 6, в четвертую – 4 и в пятую – 2. Если теперь принять концентрацию самого разбавленного раствора (первого) условно за единицу, то следующие будут иметь концентрацию два, три, четыре и пять.

2. В приготовленных пробирках с растворами $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ провести реакции с серной кислотой. Для этого в каждую из них добавить одну каплю серной кислоты. Каждый раз по секундомеру определить время реакции – достижение одинаковой интенсивности опалесценции.

3. Вычислить значения скорости реакции и заполнить таблицу:

Номер опыта	Число капель тиосульфата натрия	Число капель воды	Концентрация тиосульфата натрия, С	Время реакции, τ	Скорость реакции, $V = 1/\tau$
1	2	10	1		
2	4	8	2		
3	6	6	3		
4	8	4	4		
5	10	2	5		

4. Построить график зависимости скорости реакции от концентрации раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, по виду которого установить частный кинетический порядок реакции по тиосульфату натрия.

Опыт 2. Определение частного кинетического порядка по серной кислоте

1. Приготовить три пробирки с растворами H_2SO_4 разной концентрации. Для этого в первую пробирку налить одну каплю раствора серной кислоты, во вторую 2 капли, а в третью 3 капли; после этого в каждую пробирку добавить дистиллированную воду так, чтобы объемы растворов во всех трех пробирках были одинаковыми – по 8 капель.

2. Раствор тиосульфата натрия в этом опыте берется одинаковым – четыре капли. Чтобы результат опыта был более точным, рекомендуется

четыре капли раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ поместить в отдельную пробирку, а затем в неё вливать раствор серной кислоты из одной (из трёх заранее приготовленных) пробирки. Время реакции измеряется таким же образом, как и в первой серии; затем также заполняется таблица:

Номер опыта	Число капель серной кислоты	Число капель воды	Концентрация серной кислоты, С	Время реакции, τ	Скорость реакции, $V = 1/\tau$
1	1	7	1		
2	2	6	2		
3	3	5	3		

3. По полученным опытными результатами построить график зависимости скорости реакции от концентрации серной кислоты. Вид полученного графика позволяет определить частный кинетический порядок реакции по серной кислоте. Зная оба частных порядка, найти (их сложением) общий кинетический порядок исследуемой реакции. По результатам опытов 1 и 2 в выводе записать кинетическое уравнение реакции тиосульфата натрия с серной кислотой.

Опыт 3. Определение энергии активации

В третьем опыте определяется энергия активации реакции между тиосульфатом натрия и серной кислотой. Для этого время её протекания измеряется при трёх разных температурах, но при одинаковых концентрациях реагентов.

1. В трёх пробирках приготовить одинаковые объёмы раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ одной и той же концентрации. Рекомендуется в каждой пробирке к двум каплям раствора тиосульфата натрия, взятого из штатива с реактивами, добавить десять капель дистиллированной воды.

2. В первой пробирке реакция проводится при комнатной температуре. Для этого пробирку перед началом реакции поместить на 3–5 мин в термостат, имеющий комнатную температуру, так, чтобы раствор в пробирке принял температуру термостата. В качестве термостата используется химический стакан с водой; температура воды в термостате контролируется термометром. После того как температура установилась, в пробирку добавляется одна капля серной кислоты и измеряется время реакции.

3. Температура термостата повышается (прибавлением горячей воды) на десять градусов. Вторая пробирка с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ термостатируется в течение 5 мин при новой температуре и в ней точно так же проводится реакция с одной каплей серной кислоты. Таким же образом с интерва-

лом в десять градусов проводится измерение времени протекания реакции в третьей пробирке. Данные заносятся в таблицу:

Номер пробирки	1	2	3
Температура, °С			
Температура, К			
Время реакции τ , с			
Скорость реакции, $V = 1/\tau$			

4. Для каждой пары из двух температур вычислить величину энергии активации. После этого, исходя из трёх полученных значений энергии активации, вычислить её среднее значение.

5. Определить ошибку опыта, сравнив найденное значение энергии активации с известным по литературе (35 кДж/моль).

6. Описать опыт и сделать вывод.

Контролирующие задания

1. По какому признаку реакции подразделяются на простые и сложные, гомогенные и гетерогенные?

2. Какие реакции называются сложными? Какая стадия сложной реакции является лимитирующей?

3. Перечислите факторы, от которых зависит скорость реакции.

4. Как формулируется и как записывается в математическом виде правило Вант-Гоффа?

5. Какая энергия называется энергией активации? Как она влияет на скорость химической реакции? Зависит ли она от температуры?

6. Каков физический смысл предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса? От чего он зависит и не зависит?

7. Кинетическое уравнение реакции имеет вид $V = k \cdot C_A \cdot C_B^0$. Как изменится скорость при увеличении концентраций А и В в 2 раза? Как при этом изменится константа скорости?

Работа 9. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Многие химические реакции при одной и той же температуре в зависимости от соотношения реагентов могут самопроизвольно протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Такие реакции называются обратимыми. В обратимых реакциях существует общий предел и прямой и обратной реакции, который называется состоянием *химического равновесия*.

В химической термодинамике состояние равновесия определяется как такое состояние, при котором реагирующая система характеризуется нулевым значением энергии Гиббса: $\Delta G_T = 0$. Но переход системы в состояние химического равновесия не означает прекращения реакции, а свидетельствует лишь о том, что перестают изменяться концентрации реагирующих веществ и продуктов.

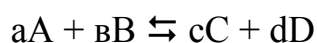
В химической кинетике состоянием химического равновесия называется такое состояние, при котором скорость прямой реакции становится равной скорости обратной. В состоянии равновесия сколько молекул (или других частиц) продукта реакции в единицу времени образуется, столько их и разлагается, т.е. химическое равновесие является динамическим, или подвижным. Таким образом, в состоянии химического равновесия концентрации всех веществ (реагентов и продуктов) являются постоянными и не изменяются до тех пор, пока не изменятся внешние условия проведения реакции.

Концентрации реагентов (исходных веществ) и продуктов в состоянии химического равновесия называются *равновесными*.

Признаки химического равновесия следующие: 1) состояние системы не зависит от того, с какой стороны она подходит к равновесию – со стороны исходных веществ или со стороны продуктов реакции; 2) состояние системы остается неизменным при отсутствии внешних воздействий; 3) оно изменяется при изменении внешних условий, сколько бы малы они ни были.

Частное от деления произведения равновесных концентраций в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, продуктов реакции на произведение равновесных концентраций исходных веществ в соответствующих степенях является величиной постоянной при данной температуре и давлении (закон действующих масс для химического равновесия). Эта величина называется константой равновесия и обозначается символом K .

Для уравнения реакции в общем виде:



константа равновесия записывается так:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b},$$

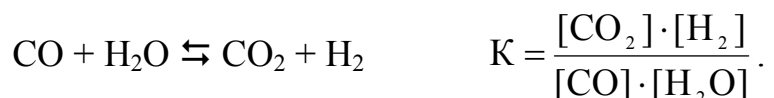
где $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – равновесные концентрации веществ A , B , C , D ; a , b , c , d – показатели степени, в которые возводятся концентрации веществ и которые численно равны коэффициентам перед формулами веществ в уравнении реакции.

Данное математическое уравнение является выражением закона действующих масс для химического равновесия.

Например, константа равновесия для обратимой реакции синтеза аммиака записывается так:



а константа равновесия для обратимой реакции конверсии водяного пара имеет такое выражение:



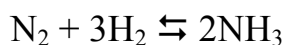
Константа равновесия определяет полноту протекания реакции к моменту достижения равновесного состояния: чем больше значение константы равновесия, тем в большей степени в равновесной реакционной смеси преобладают продукты реакции, тем больше их выход.

При изменении условий, в которых находится система (температуры, давления, концентрации), химическое равновесие нарушается. Через некоторое время в системе устанавливается новое химическое равновесие, соответствующее новым условиям. Переход из одного равновесного состояния в другое называется сдвигом или смещением равновесия.

Направление смещения равновесия в результате изменения внешних условий определяется принципом Ле Шателье: если находящаяся в равновесии система подвергается внешнему воздействию, равновесие смещается в том направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия.

Рассмотрим, как влияет на направление смещения равновесия повышение или понижение давления, температуры и концентрации веществ, участвующих в реакции.

Давление. Давление влияет на равновесие обратимых реакций с участием газообразных веществ. При повышении давления равновесие смещается в направлении образования веществ с меньшим объемом; при понижении давления равновесие смещается в направлении образования веществ с большим объемом. Например, в реакции синтеза аммиака



объем продукта в два раза меньше объема реагентов. Поэтому равновесие этого обратимого процесса при увеличении давления смещается в сторону образования NH_3 , а при уменьшении давления – в сторону его разложения.

Температура. При повышении температуры химическое равновесие смещается в направлении эндотермической реакции, а при понижении температуры – в направлении экзотермической реакции. Например, та же реакция синтеза аммиака является экзотермической. Поэтому при повышении температуры её равновесие смещается в левую сторону (аммиак разлагается), а при понижении – направо (аммиак образуется).

Концентрация. При повышении концентрации одного из исходных веществ равновесие смещается в направлении образования продуктов реакции; при повышении концентрации одного из продуктов реакции равновесие смещается в направлении образования реагентов.

В качестве примера рассмотрим контактный метод получения серной кислоты:



в котором желательно возможно более полное превращение оксида серы (IV) в оксид серы SO_3 (VI) в первой (обратимой) реакции. Для увеличения выхода SO_3 можно увеличить концентрацию SO_2 в исходной реакционной смеси. Однако это нерентабельно и экологически вредно, так как избыток SO_2 будет выбрасываться в атмосферу. Поэтому реакцию проводят при избытке воздуха, обогащенного кислородом. В результате достигается смещение равновесия вправо, то есть более полное превращение SO_2 в SO_3 .

В ионообменных реакциях между растворенными веществами равновесие смещается в сторону образования осадков, газов или слабых электролитов. Если такие вещества находятся в обеих частях уравнения реакции, то вопрос о смещении равновесия решается расчетом константы равновесия.

Экспериментальная часть

Целью работы является экспериментальное изучение направления смещения химического равновесия в гомогенных и гетерогенных обратимых реакциях в зависимости от внешних воздействий.

Опыт 1. Влияние концентрации взаимодействующих веществ на смещение равновесия

В четыре пробирки внести по 5–7 капель раствора хлорида трёхвалентного железа и роданида аммония NH_4SCN . Одну пробирку с раствором поставить в штатив и хранить как эталон для сравнения результатов опыта. В остальные три пробирки добавить следующие реактивы: в первую – пять–шесть капель хлорида железа (III); во вторую – столько же капель роданида аммония; в третью – один микрошпатель кристал-

ликов хлорида аммония. Содержимое пробирок размещать стеклянной палочкой. Сравнить интенсивность окраски полученных растворов с интенсивностью окраски эталона.

В отчёте: а) написать уравнение обратимой ионообменной реакции FeCl_3 с NH_4SCN ; б) записать свои наблюдения по изменению интенсивности окраски растворов в трёх пробирках по сравнению с интенсивностью окраски эталона; в) указать, в каком направлении смещается равновесие реакции в каждом из исследованных случаев и соответствует ли оно принципу Ле Шателье; г) написать выражение для константы равновесия этой обратимой реакции.

Опыт 2. Смещение равновесия в растворе аммиака

В две пробирки налить по одной трети дистиллированной воды, по 5 капель фенолфталеина и по 2–3 капли раствора аммиака. Отметить цвет растворов. Одну пробирку оставить для сравнения, а в другую добавить 3–4 микрошпателя хлорида аммония и размешать раствор. Как и почему изменилась интенсивность окраски? Написать схему равновесия в водном растворе аммиака и объяснить его смещение при добавлении кристаллического хлорида аммония.

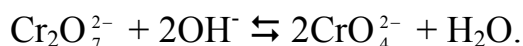
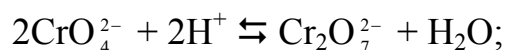
Опыт 3. Влияние среды раствора на смещение равновесия перехода хромата в дихромат

Хром в шестивалентном состоянии образует два аниона: хромат-ион CrO_4^{2-} и дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Их существование определяется наличием щелочной ($\text{pH} > 7$) или кислой ($\text{pH} < 7$) среды.

В две пробирки внести по 3 капли раствора хромата калия (K_2CrO_4) и добавить несколько капель раствора серной кислоты до изменения окраски раствора. Одну пробирку оставить для сравнения, а в другую добавить раствор щелочи до изменения окраски раствора.

Повторить опыт, взяв в двух пробирках исходным веществом дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Одну пробирку оставить для сравнения, а в другую добавить раствор щелочи до изменения окраски раствора.

Описать опыт. Написать молекулярные уравнения перехода хромата в дихромат и обратного процесса, используя следующие ионные уравнения:



Сделать вывод о влиянии среды на образование хроматов и дихроматов.

Опыт 4. Смещение равновесия при образовании нерастворимых веществ

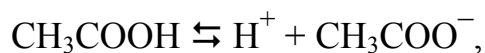
В три пробирки внести по 3 капли хлорида магния и по каплям медленно добавлять в каждую пробирку щелочь NaOH до образования осадка. Хорошо перемешать полученную суспензию палочкой. Одну пробирку оставить для сравнения, во вторую добавить соляную кислоту, а в третью прилить насыщенный раствор NH₄Cl до растворения осадка.

В отчёте описать опыт и наблюдения, написать ионные и молекулярные уравнения реакций образования осадка Mg(OH)₂ и его растворения в результате взаимодействия с соляной кислотой и хлоридом аммония.

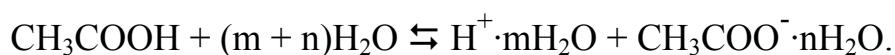
Сделать вывод об условиях и направлении смещения химического равновесия в обратимых реакциях ионного обмена в растворах электролитов.

Опыт 5. Смещение равновесия при диссоциации слабых кислот

Диссоциация всех электролитов при растворении происходит вследствие их взаимодействия с водой. Например, процесс электролитической диссоциации слабой уксусной кислоты, который выражается краткой схемой:



в действительности идёт с образованием гидратов неопределённого состава:



Равновесие этого обратимого физико-химического процесса, как и обратимых реакций, можно смещать в обе стороны с помощью внешних воздействий.

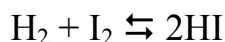
В две пробирки внести по 6 капель децимолярной (0,1 М) уксусной кислоты. В каждую прибавить одну каплю метилоранжа. Под влиянием каких ионов индикатор принимает розовую окраску?

Одну пробирку с кислотой оставить в качестве контрольной, а в другую внести 3–4 микрошпателя ацетата натрия и перемешать раствор стеклянной палочкой. Сравнить окраску полученного раствора с окраской в контрольной пробирке. На изменение концентрации каких ионов указывает изменение окраски индикатора?

В отчете описать опыт и наблюдения. Написать схему диссоциации уксусной кислоты в упрощенном виде (без участия воды) и выражение константы её диссоциации (константы равновесия). Объяснить смещение равновесия диссоциации кислоты при добавлении к ней ацетата натрия. Как изменяется при этом степень диссоциации кислоты и концентрация катионов водорода в растворе? Подтвердился ли в опытах принцип Ле Шателье? Сформулировать общий вывод по работе.

Контролирующие задания

1. Напишите выражение для константы равновесия реакции



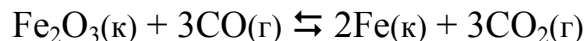
Как изменится константа равновесия при увеличении концентрации продукта реакции (иодоводорода) в 2 раза?

2. Для реакции



записать выражение для константы равновесия через равновесные концентрации (K_C) и равновесные парциальные давления (K_P).

3. Как повлияет на равновесие обратимой реакции



увеличение давления?

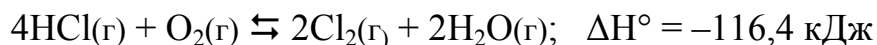
4. Как повлияет на равновесие обратимой реакции



повышение температуры?

5. Какую среду имеют раствор дихромата калия и раствор хромата калия в воде?

6. Какие условия (температура, давление, концентрации участников реакции, катализатор) необходимы для повышения выхода хлора по обратимой реакции



Глава третья. РАСТВОРЫ

Работа 10. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА

В химической практике, а также в быту часто возникает необходимость в приготовлении растворов различной концентрации. Способов приготовления растворов много, но каждый из них обладает своими преимуществами и недостатками.

Например, приготовление раствора по «правилу креста» не требует сложных расчетов, но довольно велика относительная погрешность приготовления (до 10 %).

Раствор можно приготовить с помощью фиксанала. Фиксанал – это герметично запаянная стеклянная ампула с точно взятой навеской сухого вещества или точным объемом кислоты. В этом случае достигается самая высокая точность концентрации приготовления, но из-за высокой стоимости фиксаналов растворы на их основе готовят в редких случаях – для проведения особо точных анализов.

Наиболее оптимальным является способ, когда более концентрированный раствор разбавляют водой до заданной концентрации. Это простой способ, позволяющий готовить растворы с довольно высокой точностью.

Для приготовления раствора необходимо знание различных способов выражения концентрации и умение переходить от одного способа к другому.

Наиболее распространены пять способов выражения концентрации растворов: 1) массовая доля растворенного вещества – масса растворенного вещества, содержащаяся в 100 массовых частях раствора; 2) молярная концентрация – количество вещества в одном литре раствора; 3) молярная концентрация эквивалента (эквивалентная концентрация) – количество эквивалентных масс вещества в одном литре раствора; 4) моляльность – количество вещества в одном килограмме растворителя; 5) титр – масса растворенного вещества в одном мл (см^3) раствора.

При переходе от массовой доли и моляльности к остальным способам выражения концентрации необходимо знать плотность раствора, которая определяется опытным путем с помощью ареометра.

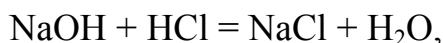
Ареометр – это прибор для измерения плотности жидкостей. Он представляет собой запаянную стеклянную трубку с грузом на конце и со шкалой. Шкала градуирована в единицах плотности ($\text{кг}/\text{м}^3$ или г/л).

Когда ареометр погружен в жидкость, то уровень её поверхности совпадает с тем делением на шкале, которое указывает плотность этой жидкости. Зная плотность раствора, можно в справочной литературе найти массовую долю растворенного вещества. Например, для раствора гидроксида натрия имеются такие данные:

ρ , кг/л	1,00	1,05	1,10	1,15	1,20	1,25	1,30	1,40	1,50
ω , %	0	4,65	9,19	13,73	18,25	22,81	27,40	36,99	47,33

Наиболее точным и простым методом определения концентрации растворов является *титрование*. Это метод количественного химического анализа, основанный на измерении объема раствора с известной концентрацией, затраченного на реакцию с раствором вещества неизвестной концентрации, которую нужно измерить. В зависимости от типа реакции, протекающей при титровании, различают кислотно-основное титрование, окислительно-восстановительное и т.д.

Для определения концентрации щелочей применяется кислотно-основное титрование раствором кислоты. При этом протекает реакция нейтрализации



к которой можно применить закон эквивалентов:

$$\frac{m(\text{NaOH})}{m(\text{HCl})} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{NaOH})}{M_{\text{эк}}(\text{HCl})}.$$

Если концентрация раствора является эквивалентной концентрацией ($C_{\text{эк}}$), то масса вещества (m) в объеме раствора (V) равна

$$m = C_{\text{эк}} \cdot M_{\text{эк}} \cdot V,$$

и выражение закона эквивалентов принимает вид:

$$V(\text{NaOH}) \cdot C_{\text{эк}}(\text{NaOH}) = V(\text{HCl}) \cdot C_{\text{эк}}(\text{HCl}).$$

Таким образом, для определения эквивалентной концентрации щелочи необходимо знать концентрацию кислоты и объемы растворов кислоты и щелочи, вступивших в реакцию.

Экспериментальная часть

Целью работы является: 1) определение с помощью ареометра плотности раствора гидроксида натрия и массовой доли растворенного вещества, 2) приготовление раствора гидроксида натрия заданной концентрации, 3) определение методом титрования концентрации приготовленного раствора.

Опыт 1. Определение плотности раствора ареометром

Получить у лаборанта раствор гидроксида натрия и налить его в стеклянный мерный цилиндр емкостью 250 мл. В раствор осторожно опустить ареометр. Записать показания ареометра (во время снятия показаний ареометр не должен касаться стенок цилиндра). По таблице плотности (см. введение) определить массовую долю растворенного вещества в исследуемом растворе. Если показания ареометра не совпадают с табличными данными, то массовую долю определить методом интерполяции.

Метод интерполяции заключается в определении промежуточного, между табличными, значения искомой величины.

Предположим, что при помощи ареометра определена плотность раствора гидроксида натрия 1,125. По методу интерполяции расчет проводят в следующем порядке.

1. По таблице плотностей находят меньшее и большее значения массовой доли NaOH и плотности растворов:

меньшее значение $\omega = 9,19 \%$, меньшее значение $\rho = 1,10$ г/мл;

большее значение $\omega = 13,73 \%$, большее значение $\rho = 1,15$ г/мл.

2. Находят разность между табличными значениями плотностей и концентраций:

$$1,15 - 1,10 = 0,05 \text{ (г/мл)}, \quad 13,73 - 9,19 = 4,54 \text{ (\%)}$$

3. Находят разность между значением плотности, определенной ареометром, и меньшим табличным:

$$1,125 - 1,100 = 0,025 \text{ (г/мл)}$$

4. Составляют пропорцию и решают её:

$$\begin{array}{rcl} 4,54 \text{ (\%)} & - & 0,05 \text{ (г/мл)} \\ x & - & 0,025 \text{ (г/мл)} \end{array}$$

$$x = \frac{0,025 \cdot 4,54}{0,05} = 2,27 \%$$

5. Найденное число прибавляют к меньшему табличному значению массовой доли и получают массовую долю гидроксида натрия в растворе с плотностью 1,125:

$$9,19 + 2,27 = 11,46 \%$$

Опыт 2. Приготовление раствора заданной концентрации

Ход опыта. 1. Получить от преподавателя задание на приготовление раствора методом разбавления того раствора, массовая доля которого была определена при помощи ареометра в первом опыте. Обычно дается задание приготовить раствор гидроксида натрия объемом 250 мл с эквивалентной концентрацией 0,08 н., 0,09 н., 0,1 н., 0,11 н. и т. д. Раствор готовят в мерных колбах, разбавляя раствор первого опыта водой.

2. Вычислить объем раствора щелочи, массовая доля которого была определена при помощи ареометра, необходимый для приготовления заданного раствора объемом 250 мл.

3. Мерным цилиндром или бюреткой отмерить необходимый объем раствора щелочи. Вылить раствор в мерную колбу. Дважды ополоснуть цилиндр дистиллированной водой, слить воду в ту же колбу.

4. Содержимое колбы разбавить до метки водой. Разбавление вначале можно вести быстро, но в конце добавлять воду следует по каплям из капельницы. Разбавление можно считать законченным, когда нижний уровень мениска жидкости коснется метки на колбе.

5. Закрыть колбу пробкой и перемешать раствор, многократно переворачивая колбу. Приготовленный раствор использовать в следующем опыте.

Опыт 3. Титрование раствора

Ход опыта. 1. В мерную бюретку, закрепленную в штативе, налить раствор кислоты с эквивалентной концентрацией 0,1 моль/л (0,1 н.). Этот раствор называется рабочим раствором.

2. В три конические колбы внести с помощью мерной пипетки по 10 мл раствора NaOH, приготовленного в предыдущем опыте, добавить в каждую колбу по одной капле индикатора метилоранжа или фенолфталеина.

3. Из бюретки медленно, по каплям, прибавлять раствор кислоты к раствору щелочи до изменения окраски индикатора. По окончании титрования записать объем кислоты, использованной на титрование.

4. Опыт повторить еще два раза, каждый раз предварительно доливая раствор кислоты в бюретку до нулевого деления.

5. Рассчитать средний объем кислоты, использованной на титрование, и эквивалентную концентрацию щелочи. Вычислить титр раствора.

6. Сопоставить концентрацию приготовленного раствора, найденную методом титрования, с заданным значением. Рассчитать погрешность, допущенную при приготовлении раствора, в выводе указать возможные причины погрешности опыта.

Контролирующие задания

1. Приведите формулы для вычисления всех способов выражения концентрации растворов: массовой доли, молярной, эквивалентной, моляльности, титра и мольной доли растворённого вещества.

2. Выведите формулы перехода от молярной концентрации к массовой доле растворенного вещества, моляльности и титру раствора.

3. Рассчитайте объем раствора гидроксида натрия с плотностью 1,15 г/мл, необходимый для приготовления 250 мл 0,08 М раствора.

4. Для нейтрализации 10 мл раствора гидроксида бария израсходовано 7 мл 0,1 н. азотной кислоты. Определите молярную концентрацию гидроксида бария.

5. Выведите математическое выражение закона химических эквивалентов применительно к растворам.

6. Выведите математическое выражение для расчета массы растворенного вещества, если известны его массовая доля, объем и плотность раствора.

6. Выведите математическое выражение для расчета массы растворенного вещества в любом объеме раствора при известной молярной концентрации раствора.

Работа 11.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ

Физико-химические процессы (растворение, плавление, гидратация и др.) сопровождаются, как и химические реакции, поглощением или выделением тепла. При растворении солей в воде происходят два процесса: эндотермический, связанный с разрушением кристаллической решетки, и экзотермический, обусловленный взаимодействием растворенного вещества и воды с образованием гидратов. В зависимости от того, какой из этих процессов преобладает, тепловой эффект растворения может быть или положительным (эндотермическое растворение), или отрицательным (экзотермическое растворение).

Количество теплоты, поглощающейся (выделяющейся) при растворении одного моля вещества, называется теплотой растворения данного вещества.

Экспериментальное определение теплоты растворения проводят в калориметрах. В данной работе используются те же калориметры, которые применяются в работе № 7 «Тепловой эффект реакции». Рисунок и описание калориметра смотрите в этой работе. Описание методики оп-

ределения теплоемкости калориметра с помощью горячей воды для удобства проведения данной работы повторяется и, кроме того, приводится методика определения этой величины с помощью хлорида аммония.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Определение теплоемкости калориметра с помощью горячей воды

Ход опыта. 1. Записать температуру калориметра (T_1).

2. Набрать в стакан с помощью мерного цилиндра 100 мл нагретой до 50–60 °С воды, температуру измерить с точностью до 0,1 °С и записать (T_2). Быстро вылить нагретую воду во внутренний стакан калориметра. Постоянно перемешивая, через каждую минуту замерять температуру воды в калориметре и показания термометра заносить в таблицу

Время, мин	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$T, ^\circ\text{C}$											

В ходе измерений наблюдается три периода: 1) температура в калориметре быстро уменьшается (нагревается внутренний стакан калориметра); 2) температура стабилизируется (наступает тепловое равновесие); 3) температура медленно уменьшается (за счет рассеивания тепла). Для расчетов теплоемкости брать температуру второго периода, остающуюся постоянной в течение 2–3 мин. Эту температуру назовём равновесной и обозначим символом θ (греч. «тэта»).

Количество тепла, сообщенное калориметру нагретой водой, определяется по уравнению

$$Q = C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_2 - \theta) \quad (3)$$

Количество теплоты, поглощенное калориметром, определяется по уравнению:

$$Q = K \cdot (\theta - T_1) \quad (4)$$

Поскольку левые части уравнений (3) и (4) равны, то приравниваем правые части и получаем формулу для расчета теплоемкости калориметра:

$$K = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_2 - \theta)}{\theta - T_1} = \frac{4.18 \cdot 100 \cdot (T_2 - \theta)}{\theta - T_1} \quad (5)$$

Определяемая по формуле (5) величина K измеряется в Дж/град.

Опыт 2. Определение теплоёмкости калориметра с помощью хлорида аммония

Растворение хлорида аммония сопровождается поглощением тепла, теплота растворения равна 15,3 кДж/моль. Таким образом, при растворении NH_4Cl происходит понижение температуры. По величине понижения температуры можно определить теплоемкость калориметра.

Ход опыта. 1. Во внутренний стакан калориметра налить 100 мл воды, выдержанной в комнате; температуру записать (T).

2. Взвесить 10,0 г хлорида аммония.

3. Всыпать хлорид аммония в калориметр. Постоянно перемешивая, через каждую минуту замерять температуру раствора и записывать ее в таблицу, такую же, как в опыте 1.

В ходе опыта наблюдается три периода: 1) температура в калориметре уменьшается, т.к. идет растворение с поглощением тепла; 2) температура стабилизируется (растворение закончилось); 3) температура медленно повышается за счет поступления тепла извне. Для расчетов берется температура второго периода (θ).

Теплоемкость калориметра вычисляется по формуле:

$$K = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{Q}{T - \theta},$$

где Q – теплота растворения хлорида аммония, пересчитанная на взятую навеску соли.

Опыт 3. Определение теплоты растворения нитрата калия

Ход опыта. 1. Во внутренний стакан калориметра налить 100 мл воды, выдержанной в комнате; температуру записать (T).

2. Взвесить 10,0 г нитрата калия.

3. Всыпать нитрат калия в калориметр. Постоянно перемешивая, через каждую минуту замерять температуру раствора и записывать ее в таблицу, такую же, как в опыте 1.

В ходе опыта также наблюдается три периода (см. опыт 2): Для расчетов берется температура второго периода (θ).

Количество поглощенного тепла вычисляется по формуле:

$$Q = K \cdot \Delta T = K \cdot (T - \theta),$$

где K – теплоемкость калориметра.

Затем производится пересчет на один моль нитрата калия ($\Delta H^\circ_{\text{оп}}$).

Погрешность опыта (в %) вычисляется по формуле:

$$\eta = \pm \frac{\Delta H_{теор}^{\circ} - \Delta H_{оп}^{\circ}}{\Delta H_{теор}^{\circ}} \cdot 100 \%$$

с учётом теоретической величины теплоты растворения нитрата калия, которая равна 36,3 кДж/моль.

В отчёте описать опыт и объяснить поглощение теплоты при растворении этого вещества.

Опыт 4. Определение теплоты растворения гидроксида натрия

Ход опыта. 1. Во внутренний стакан калориметра залить 100 мл воды, измерить температуру воды и записать показание термометра.

2. Взвесить 10,0 г гидроксида натрия, соблюдая меры предосторожности при работе с сухими щелочами.

3. Щелочь всыпать во внутренний стакан и, непрерывно перемешивая, с интервалом в 30 с, измерять температуру; показания термометра заносить в таблицу, такую же по форме, как в опыте 1.

4. Вычислить теплоту растворения с помощью уравнения (для расчетов брать температуру второго периода):

$$Q = K \cdot \Delta T ,$$

где ΔT – изменение температуры, K – теплоёмкость калориметра.

Полученную величину привести к одному молю щелочи по уравнению:

$$\Delta H = \frac{Q \cdot M}{m} ,$$

где m – навеска вещества (10 г), M – молярная масса вещества.

В отчете описать опыт, привести рисунок калориметра, таблицы опытных данных и все вычисления. Сравнить полученную опытную величину энтальпии растворения NaOH с табличной (–42,4 кДж/моль) и вычислить погрешность опыта. Объяснить выделение теплоты при растворении этого вещества.

Опыт 5. Определение теплоты гидратации сульфата меди

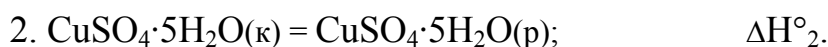
Теплота гидратации $\Delta H_{гидр}^{\circ}$ определяется по теплоте растворения безводной соли и кристаллогидрата.

Ход опыта. 1. Получить у лаборанта безводный сульфат меди (II) и кристаллогидрат – медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. На теххимических весах или электронных весах взять навески по 10 г обоих веществ.

2. Провести опыт по растворению безводной соли, а затем повторить его для кристаллогидрата. Последовательность операций (ход опыта) такая же, как в опытах 3 и 4.

По результатам опытов вычислить теплоту растворения безводной соли (ΔH°_1) и кристаллогидрата (ΔH°_2).

Рассчитать опытное значение теплоты гидратации безводной соли, исходя из следующих соображений. Теплота растворения безводной соли – это сумма теплоты гидратации сульфата меди и теплоты растворения полученного кристаллогидрата. Иными словами, растворение безводного сульфата меди (II) можно представить состоящим из двух стадий:



По закону Гесса $\Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_{\text{гидр}} + \Delta H^\circ_2$, следовательно

$$\Delta H^\circ_{\text{гидр}} = \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2$$

Сравнить полученную в опыте величину теплоты гидратации сульфата меди (II) со справочным значением (78,2 кДж/моль), вычислить погрешность опыта и сделать вывод.

Контролирующие задания

1. Какое количество теплоты называется теплотой растворения вещества? Чем отличается от теплоты растворения энтальпия растворения?

2. Как называются две стадии, на которые можно разделить (теоретически) процесс растворения вещества в воде? Какая из них для солей является эндотермическим, а какая экзотермическим процессом?

3. Почему все кислоты и щелочи растворяются в воде с выделением тепла, а большинство солей – с поглощением?

4. Найдите в справочнике соль, которая растворяется с выделением тепла и объясните причину его выделения.

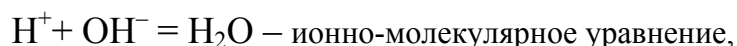
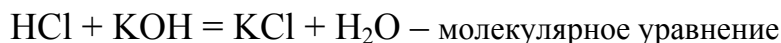
5. Выведите формулу для вычисления теплоемкости калориметра при ее определении с помощью горячей воды.

6. Изобразите общий вид графика изменения температуры воды в калориметре, если в нем идет процесс экзотермического растворения.

7. Изобразите общий вид графика изменения температуры воды в калориметре, если в нем идет процесс эндотермического растворения.

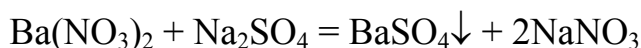
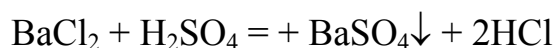
Работа 12. ИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

В растворах электролитов реакции протекают между ионами, поэтому сущность протекающих процессов наиболее полно выражается при записи их уравнений в ионно-молекулярном виде. В таких уравнениях слабые электролиты, малорастворимые соединения и газы записываются в молекулярной форме, а сильные электролиты – в виде ионов. Например, реакции нейтрализации записываются так:

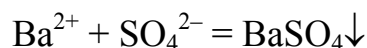


из которого следует, что сущность этого процесса сводится к образованию из ионов водорода и гидроксид-ионов слабого электролита – воды.

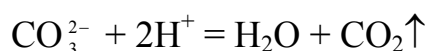
Уравнения реакций:



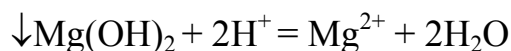
сводятся к одному и тому же процессу образования малорастворимого вещества – сульфата бария:



Эти примеры показывают, что ионообменные реакции в растворах электролитов протекают в направлении связывания ионов, приводящего к образованию малорастворимых веществ (осадков или газов) или молекул слабых электролитов:

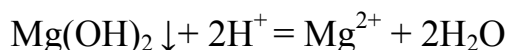


В тех случаях, когда малорастворимые вещества или слабые электролиты имеются как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции, равновесие смещается в сторону образования наименее растворимых или наименее диссоциирующих веществ. Например:



В этой реакции равновесие смещено в сторону образования более слабого электролита – воды, ионное произведение которой равно 10^{-14} , тогда как $\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 5,5 \cdot 10^{-12}$. Доказательством этому служит расчет константы равновесия реакции (K). Реакция будет протекать в прямом

направлении, если $K > 1$. Запишем константу равновесия для реакции в ионном виде:



$$K = \frac{[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{Mg(OH)}_2] \cdot [\text{H}^+]^2}$$

В выражение константы равновесия не входит концентрация твердого вещества и воды. Поэтому выражение константы можно преобразовать:

$$K = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$$

Помножим числитель и знаменатель дроби на $[\text{OH}^-]^2$ и получим следующее выражение:

$$K = \frac{[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2}{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{OH}^-]^2}$$

Произведение в числителе дроби есть ничто иное как произведение растворимости гидроксида магния ($\text{ПР}(\text{Mg(OH)}_2)$), а в знаменателе – квадрат ионного произведения воды ($K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$). Таким образом, константа равновесия ионообменной реакции имеет следующий вид:

$$K = \frac{\text{ПР}(\text{Mg(OH)}_2)}{K_w^2}$$

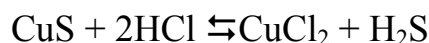
$\text{ПР}(\text{Mg(OH)}_2) = 5,5 \cdot 10^{-12}$, $K_w = 10^{-14}$. Подставим приведенные значения в уравнение и получим значение константы равновесия:

$$K = \frac{5,5 \cdot 10^{-12}}{(10^{-14})^2} = 5,5 \cdot 10^{16}$$

следовательно, реакция будет протекать в прямом направлении.

В любом случае можно показать, что константа равновесия ионообменной реакции есть отношение константы (или произведения констант) реагентов (ПР , $K_{\text{нест.}}$, $K_{\text{д}}$ и т.д.) к константе (или произведению констант) продукта реакции с учетом стехиометрических коэффициентов перед соответствующими веществами в ионном уравнении реакции.

Например, для реакции:



$$K = \frac{PP(CuS)}{K_D(H_2S)},$$

где $K_D(H_2S) = K_D^1 \cdot K_D^2$ (K_D^1 – константа диссоциации H_2S по первой ступени, K_D^2 – константа диссоциации H_2S по второй ступени).

Образование и растворение осадков можно объяснить, пользуясь правилом произведения растворимости: осадок выпадает, когда произведение концентраций ионов превышает ПР; осадок растворяется, если произведение концентраций ионов не достигает величины ПР (концентрации ионов при вычислении их произведения берутся в степенях, равных коэффициентам перед формулами ионов в схемах диссоциации).

Экспериментальная часть

Целью работы является: 1) проведение необратимых и обратимых ионообменных реакций в водных растворах и 2) изучение влияния условий взаимодействия на состояние равновесия ионообменных реакций.

Опыт 1. Получение малорастворимых солей

1. *Получение солей свинца (II)*. В две пробирки внести по 2–3 капли раствора нитрата свинца (II) и прилить в одну раствор йодида калия, в другую – хлорида натрия. Описать ход опыта и наблюдения, написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

2. *Получение других малорастворимых солей*. Пользуясь таблицей растворимости, подобрать реактивы, с помощью которых можно получить сульфид свинца (II), хромат бария, хлорид серебра (I). В пробирках смешать по несколько капель реактивов и наблюдать образование осадков. В отчёте написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде и отметить окраску образовавшихся осадков.

Опыт 2. Получение малорастворимых оснований

1. *Неамфотерные основания*. В три пробирки внести по 2–3 капли растворов солей: хлорида магния, сульфата меди (II) и нитрата висмута (III); в каждую добавить гидроксид натрия до выпадения осадка. Описать опыт. Отметить цвет и зернистость полученных малорастворимых оснований, написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

2. *Амфотерные основания*. Наполнить $\frac{1}{4}$ часть пробирки раствором хлорида хрома (III), добавить раствор гидроксида натрия по каплям

до выпадения осадка. Осадок разделить на две части. В одну пробирку с осадком прилить избыток щелочи, в другую – соляную кислоту.

Написать уравнения реакций получения гидроксида хрома (III) и его взаимодействия с HCl и NaOH. Повторить и описать опыт с использованием сульфата алюминия и сульфата цинка.

Опыт 3. Получение малорастворимой кислоты

В пробирку налить несколько капель раствора силиката натрия и прибавлять к нему по каплям соляную кислоту. Наблюдать выпадение гелеобразного осадка метакремниевой кислоты. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Опыт 4. Ионообменная реакция с образованием газообразного продукта

В пробирку налить несколько капель раствора хлорида аммония, добавить раствор гидроксида натрия и пробирку нагреть на спиртовке, не доводя до кипения. Определить выделяющийся газ по запаху. В отчёте описать опыт и написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

Опыт 5. Получение и растворение малорастворимых веществ

В одну пробирку поместить 5–6 капель раствора сульфата двухвалентного железа (II), а во вторую – столько же капель раствора сульфата меди (II). В обе пробирки добавить по несколько капель раствора сульфида натрия. К полученным осадкам сульфидов FeS и CuS прилить соляную кислоту. Какой из осадков растворился в кислоте?

В отчёте записать уравнения всех проведенных реакций в молекулярном и ионном виде. Объяснить различие в растворимости осадков, используя значения произведений растворимости сульфида железа ($5 \cdot 10^{-18}$) и сульфида меди ($6,3 \cdot 10^{-36}$).

Контролирующие задания

1. Приведите два примера реакций с образованием практически нерастворимых и малорастворимых солей. Напишите их уравнения в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

2. Приведите по одному-два примера реакций с образованием практически нерастворимых и малорастворимых кислот и оснований. Напишите их уравнения в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

3. Приведите два примера реакций с образованием газообразных малорастворимых в воде веществ. Напишите их уравнения в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

4. Приведите три примера реакций с образованием слабых электролитов. Напишите их уравнения в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

5. Приведите по одному примеру реакций перевода кислой и основной соли в нормальные (средние) соли. Напишите их уравнения в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

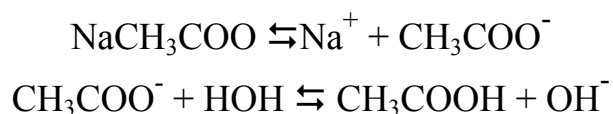
6. Напишите в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения реакций амфотерного гидроксида хрома с серной кислотой и с раствором гидроксида калия.

7. Объясните и подтвердите расчетом, почему сульфид цинка взаимодействует с соляной кислотой (напишите уравнения в молекулярном и ионно-молекулярном виде), а сульфид кадмия не взаимодействует.

Работа 13. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

При растворении солей в воде, наряду с процессами электролитической диссоциации с образованием гидратированных ионов, протекают реакции взаимодействия ионов соли с водой их гидратных оболочек. Этот процесс называется *гидролизом солей*. В результате гидролиза смещается равновесие электролитической диссоциации воды, приводящее к изменению рН среды, которое можно определить с помощью индикаторов.

Например, при растворении ацетата натрия среда становится щелочной в результате протекания следующих процессов:



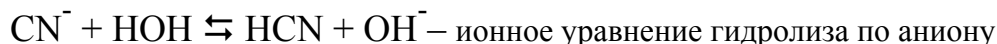
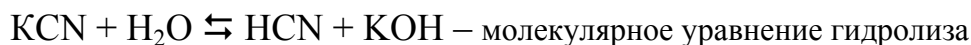
Изменение водородного показателя рН при растворении соли является основным признаком, указывающим на протекание гидролиза.

Гидролиз является результатом поляризационного взаимодействия ионов с их гидратной оболочкой. Чем сильнее поляризующее действие ионов и больше их поляризуемость, тем в большей степени протекает гидролиз. Сильное поляризующее действие оказывают небольшие по размеру многозарядные ионы; обычно это катионы слабых оснований. Сильно поляризуются большие по размерам анионы – кислотные остатки слабых кислот.

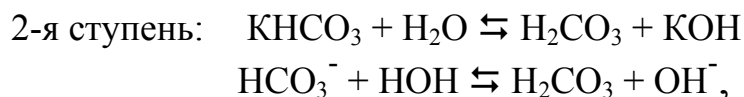
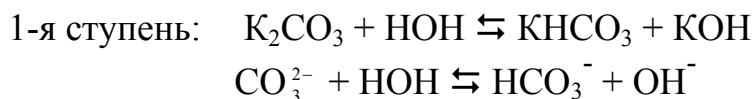
Различают несколько типов гидролиза солей.

1. Соли, образованные сильными основаниями (щелочами) и сильными кислотами, не подвергаются гидролизу. Растворы таких солей (NaCl , KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и др.) имеют нейтральную среду ($\text{pH} \approx 7$).

2. Соли, образованные сильными основаниями и слабыми кислотами, гидролизуются по аниону, так как анион образует с ионами водорода слабую кислоту. Среда раствора в этом случае щелочная ($\text{pH} > 7$):

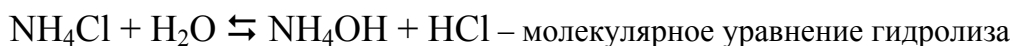


Соли этого типа, образованные многоосновными кислотами, гидролизуются ступенчато, например:

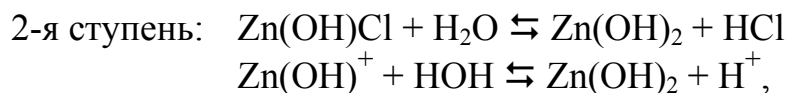
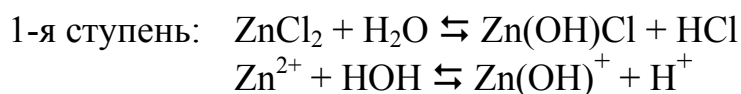


причем гидролиз идет в основном по первой ступени.

3. Соли, образованные слабыми основаниями и сильными кислотами, гидролизуются по катиону, так как катион образует с гидроксид-ионами слабое основание. Среда раствора в этом случае кислая ($\text{pH} < 7$).

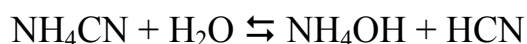


Соли этого типа, образованные многокислотными основаниями, гидролизуются ступенчато, например:



причем гидролиз идет в основном по первой ступени.

4. Соли, образованные слабыми основаниями и слабыми кислотами, гидролизуются и по катиону и по аниону, например:



При этом pH среды зависит от силы образующихся слабых кислот и оснований (обычно pH равен 6–8). Такие соли гидролизуются в большей

степени, чем рассмотренные в п. п. 2 и 3. Гидролиз таких солей происходит практически необратимо, если выделяется газ или осадок либо если то и другое образуется одновременно, например:



Экспериментальная часть

Целью работы является проведение гидролиза некоторых солей, изучение влияния состава солей и внешних условий на полноту их гидролиза.

Опыт 1. Определение среды растворов различных солей

На полоску универсальной индикаторной бумаги нанести по одной капле растворов KCl , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Na_2CO_3 . В каком случае протекает гидролиз? Определить pH растворов, результаты опыта оформить в виде таблицы:

№	Формула соли	Цвет индикатора	pH	Среда	Уравнение гидролиза в молекулярном и ионном виде
1	KCl				
2	$\text{Al}(\text{SO}_4)_3$				
3	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$				
4	Na_2CO_3				

Опыт 2. Изучение влияния заряда катиона на полноту гидролиза по катиону

Один микрошпатель сульфата железа (II) растворить в 10–15 каплях воды. С помощью универсальной индикаторной бумаги сравнить pH растворов FeSO_4 и FeCl_3 (раствор этой соли имеется в штативе). Какая из двух солей гидролизуется сильнее и почему? Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза этих солей по первой ступени.

Опыт 3. Сравнение гидролизуемости по аниону

С помощью универсальной индикаторной бумаги сравнить pH растворов Na_2SO_3 и Na_2CO_3 . В отчёте написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза. По величине pH указать, в каком из двух растворов больше: а) степень гидролиза; б) концентрация OH^- -ионов. Какой анион обладает большей поляризуемостью?

Опыт 4. Изучение влияния условий проведения гидролиза на полноту его протекания

1. Влияние концентрации. В пробирку поместить 2–3 капли концентрированного раствора хлорида железа (III). Установить с помощью индикаторной бумаги среду раствора (рН). Раствор в пробирке разбавить водой, увеличив объем в 3–4 раза и установить рН разбавленного раствора. Написать уравнения гидролиза по первой и второй ступеням в молекулярном и ионном виде. Сделать вывод о влиянии концентрации соли на полноту её гидролиза.

2. Влияние температуры. В пробирку на $\frac{1}{3}$ её объёма налить раствор хлорида железа (III) и прокипятить его несколько минут на спиртовке. Что наблюдается? Почему раствор при кипячении становится мутным?

В отчёте описать опыт и записать уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде по всем ступеням, имея в виду, что вторая и третья ступени гидролиза возможны при нагревании.

По опыту 4 сделать общий вывод о влиянии концентрации раствора соли и температуры на полноту протекания гидролиза солей.

Опыт 5. Взаимное усиление гидролиза двух солей

К 5–6 каплям раствора сульфата алюминия прибавить такой же объем раствора карбоната натрия. Наблюдать образование осадка гидроксида алюминия и выделение пузырьков углекислого газа. Повторить опыт в другой пробирке с использованием сульфата алюминия и сульфида натрия. Определить по запаху, какой газ при этом выделяется.

В отчёте описать опыт. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде и объяснить, почему в реакциях образуются не карбонат алюминия (в первой пробирке) и не сульфид алюминия (во второй пробирке), а гидроксид алюминия (в обеих пробирках). Привести ещё два-три примера взаимного усиления гидролиза двух солей.

Опыт 6. Образование оксосоли при гидролизе

В пробирку внести 2–3 капли раствора хлорида сурьмы (III). Проверить с помощью индикаторной бумаги среду раствора (рН).

Содержимое пробирки разбавить водой. Что наблюдается? Написать уравнения гидролиза соли по первой и второй ступеням и уравнение образования оксосоли, которая выпадает в осадок.

Контролирующие задания

1. Приведите примеры растворимых в воде солей, среда растворов которых нейтральная, кислая, щелочная. Напишите уравнения их гидролиза в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

2. Приведите примеры солей, гидролиз которых идет только по катиону, только по аниону, и по катиону и по аниону одновременно. Напишите уравнения их гидролиза в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

3. Приведите примеры солей, гидролиз которых возможен по одной, двум и трем ступеням. Напишите уравнения их гидролиза в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

4. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения совместного гидролиза: а) сульфата хрома (III) и карбоната натрия и б) нитрата алюминия и сульфида калия.

5. Как влияет добавление растворов KOH, ZnCl₂, Na₂S, соляной кислоты и твердого NaCl на гидролиз карбоната калия (гидролиз усиливается, ослабляется, влияния не наблюдается).

6. Как влияет добавление растворов NaOH, Na₂CO₃, Al₂(SO₄)₃, серной кислоты и твердого K₂SO₄ на гидролиз хлорида цинка (гидролиз усиливает, ослабляется, влияния не наблюдается).

7. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения трех степеней гидролиза хлорида железа (III). Объясните, почему при комнатной температуре гидролиз идет только по первой ступени, а при кипячении раствора – по всем трем.

8. В одномолярном растворе нитрата цинка водородный показатель (pH) равен 2. Чему равна степень гидролиза соли (%)?

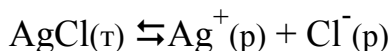
Работа 14. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Твердые вещества характеризуются различной растворимостью в воде. Наряду с хорошо растворимыми веществами существуют малорастворимые и практически нерастворимые. Однако абсолютно нерастворимых веществ в природе нет. Любое вещество, хотя бы в ничтожной степени, но все же обладает растворимостью.

Растворимость вещества оценивается по концентрации его насыщенного раствора. Концентрация насыщенного раствора малорастворимого или практически нерастворимого вещества очень мала, т.е. раствор очень разбавлен. Если растворенное вещество является электролитом,

то оно в очень разбавленном растворе практически нацело диссоциировано на ионы (в соответствии с законом разбавления Оствальда).

Рассмотрим равновесие между твердым осадком малорастворимой соли, например AgCl , и её ионами в растворе:



Уравнение для константы равновесия имеет вид:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_{(т)}]}$$

Концентрация твердой фазы $[\text{AgCl}_{(т)}]$, как величина постоянная, из выражения для константы равновесия исключается. Тогда константа равновесия определяется только произведением концентраций ионов $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$ и называется *произведением растворимости* (ПР):

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

В общем виде для соединения A_mB_n

$$\text{ПР} = [\text{A}^+]^m[\text{B}^-]^n$$

Величина произведения растворимости характеризует растворимость малорастворимых и практически нерастворимых веществ (электролитов) при постоянной температуре. Значения ПР приведены в справочниках и в этом пособии в таблице 8.

Произведение растворимости позволяет вычислить концентрацию насыщенного раствора малорастворимого или практически нерастворимого электролита. Например, для хлорида серебра $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$, следовательно, концентрация насыщенного раствора или, что, то же самое, растворимость (S) вычисляется по формуле:

$$S = \sqrt{\text{ПР}}$$

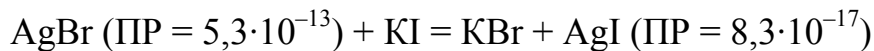
для PbCl_2 – по формуле $S = \sqrt[3]{\text{ПР}/4}$,

для $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – по формуле $S = \sqrt[5]{\text{ПР}/108}$ и т. д.

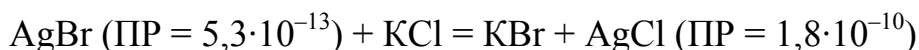
По растворимости можно, в свою очередь, рассчитать объем раствора, необходимый для растворения данной массы, например одного грамма, вещества. Расчет проводится исходя из того, что концентрации насыщенного раствора (S) выражается в моль/л, т.е. по пропорции:

в 1 л	растворяется	$S \cdot M$ г	вещества
в x л	–	1 г	

По значениям ПР можно определять направление протекания ионообменных реакций в растворах в тех случаях, когда и в левой, и в правой частях уравнения реакции находятся малорастворимые или практически нерастворимые вещества. Например, реакция:



протекает в прямом направлении, а реакция:



– в обратном, то есть в сторону менее растворимых веществ. Такие реакции называются реакциями переосаждения малорастворимых веществ или реакциями двойного обмена.

Постоянство величины ПР не означает постоянства концентраций отдельных ионов. Концентрацию каждого из них можно изменять. Можно увеличить концентрацию Cl^- -ионов в насыщенном растворе хлорида серебра, добавив, например, HCl . Это нарушит состояние равновесия диссоциации, сдвинет его влево, так как избыточное (по сравнению с равновесным) количество ионов Cl^- приведет к увеличению скорости обратной реакции осаждения ($\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$). Вновь установившееся равновесие будет по-прежнему характеризоваться той же величиной ПР, однако равновесные концентрации изменятся: концентрация ионов Ag^+ будет меньше, а ионов Cl^- больше по сравнению с прежним состоянием равновесия. Дополнительное осаждение AgCl происходит потому, что при прибавлении соляной кислоты произведение концентраций ионов становится больше величины произведения растворимости:

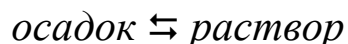


Напротив, если понизить концентрацию, связав ионы Ag^+ в комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, тогда осадок, в соответствии с принципом Ле Шателье, начнет растворяться. Условием растворения осадка является соотношение:



Если в растворе находятся катионы нескольких различных металлов, то их можно перевести в осадок последовательно один за другим, связывая в малорастворимые или практически нерастворимые вещества с различными значениями ПР. Такая операция называется дробным осаждением; она применяется для разделения и очистки веществ, при их синтезе и анализе.

Таким образом, произведение растворимости ПР характеризует гетерогенное равновесие:



для малорастворимых и практически нерастворимых веществ и широко используется в химии и химической технологии.

Экспериментальная часть

Целью работы является получение, исследование и с помощью справочных значений произведения растворимости объяснение свойств некоторых малорастворимых и практически нерастворимых веществ.

Опыт 1. Получение малорастворимых соединений

Поместить в три пробирки по 3 капли раствора нитрата свинца (II), затем добавить в одну пробирку 3–4 капли раствора KI, в другую столько же раствора K_2CrO_4 , в третью – раствора H_2S . Отметить цвет образовавшихся осадков.

В отчете описать опыт и составить уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме. Исходя из значений ПР полученных соединений (табл. 8), вычислить для каждого концентрацию ионов Pb^{2+} , соответствующую состоянию равновесия с твердой фазой. Вычислить также объем воды, необходимый для растворения одного грамма каждого вещества. Результаты вычислений представить в виде таблицы.

Вещество	ПР	Равновесная концентрация ионов Pb^{2+} , моль/л	Объем воды (л), необходимый для растворения одного грамма вещества
PbI_2			
$PbCrO_4$			
PbS			

В выводе сравнить растворимость полученных соединений свинца и ответить на вопрос: какой анион – I^- , CrO_4^{2-} или S^{2-} – является наиболее чувствительным реактивом на катионы свинца в качественном анализе?

Опыт 2. Сравнение полноты осаждения ионов различными осадителями

1. *Осаждение солей свинца (II)*. Получить хлорид свинца (II) взаимодействием растворов нитрата свинца (II) (4 капли) и хлорида натрия (6 капель). Раствор после отстаивания осадка слить в две пробирки.

В одну пробирку добавить 2–3 капли раствора хлорида натрия, в другую – столько же раствора йодида калия. Наблюдать образование осадка (какой соли?) в одной из пробирок.

Описать опыт. Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. Сделать вывод о сравнительной величине произведений растворимости $PbCl_2$ и PbI_2 и проверить свое заключение по данным таблицы 8.

2. *Осаждение солей бария.* Получить осадок оксалата бария взаимодействием растворов хлорида бария (4 капли) и оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ (6 капель). Дать раствору отстояться. Прозрачный раствор перенести пипеткой или слить в две чистые пробирки по 3–4 капли в каждую. В одну из них добавить 1–2 капли раствора оксалата аммония, чтобы убедиться в полноте осаждения ионов Ba^{2+} ионами $C_2O_4^{2-}$. В другую пробирку добавить 3–4 капли раствора хромата калия. Какое вещество выпадает в осадок?

Описать опыт и написать уравнения реакций. По произведениям растворимости оксалата и хромата бария (табл. 8) объяснить образование осадка $BaCrO_4$ после осаждения из раствора ионов Ba^{2+} в виде BaC_2O_4 . В выводе указать, каким реактивом наиболее полно осаждаются ионы бария из раствора.

Опыт 3. Дробное осаждение

В двух пробирках получить отдельно хлорид и йодид свинца (II). Отметить цвет образовавшихся осадков. В третью пробирку внести 4 капли раствора йодида калия и столько же раствора хлорида натрия. Добавить одну каплю раствора нитрата свинца (II). С какими ионами (I^- или Cl^-) в первую очередь взаимодействуют катионы Pb^{2+} ? Налить избыток нитрата свинца (II). Дать осадку отстояться. Что наблюдается?

В отчете описать опыт и наблюдаемые явления. Написать уравнения протекающих реакций. Объяснить (с учетом соответствующих значений ПР) последовательность образования осадков при добавлении $Pb(NO_3)_2$ к раствору, содержащему хлорид (Cl^-)-ионы и йодид (I^-)-ионы. Сделать вывод о практическом значении дробного осаждения ионов.

Опыт 4. Переосаждение малорастворимых веществ

1. *Получение сульфида свинца (II) из сульфата свинца (II).* В пробирку внести 2 капли раствора нитрата свинца (II) и прибавить туда же три капли раствора сульфата натрия. Осадок какого вещества образовался?

Осадку дать отстояться и кусочком фильтровальной бумаги или пипеткой отобрать жидкую фазу. К осадку добавить 3–4 капли сульфида аммония и перемешать осадок стеклянной палочкой. Как изменился цвет осадка? Какое вещество образовалось?

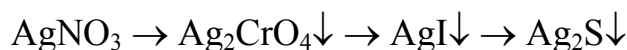
Описать опыт и наблюдаемые явления. Написать ионно-молекулярные уравнения реакций, выражения произведения растворимости и их численные значения (табл. 8) для полученных малорастворимых веществ. В выводе объяснить переход одного осадка в другой.

2. *Получение хромата свинца (II) из сульфата свинца (II)*. Провести опыт аналогично опыту 4а по получению сульфата свинца (II) и перевести его в хромат свинца (II). Как изменился цвет осадка?

Описать опыт и наблюдения, написать уравнения реакций. Записать численные значения произведений растворимости полученных веществ и объяснить переход сульфата свинца (II) в хромат свинца (II).

3. *Получение йодида серебра из хромата серебра и сульфида серебра из йодида серебра*. В пробирку внести 3 капли раствора хромата калия, добавить 2 капли раствора AgNO_3 , отметить цвет образовавшегося осадка. После отстаивания осадка удалить раствор пипеткой или фильтровальной бумагой. К осадку добавить 2–3 капли раствора йодида калия и перемешать его стеклянной палочкой. Как изменился цвет осадка? Дополнительно прибавить 3–4 капли раствора сульфида натрия и вновь наблюдать изменение цвета осадка.

В отчете описать опыт и написать уравнения всех реакций, протекающих по ходу превращений:



Используя численные значения ПР (табл. 8), объяснить направление протекания каждой реакции.

Опыт 5. Растворение осадков малорастворимых веществ

1. *Образование растворимых комплексных соединений*. В трех пробирках получить осадки хлорида, бромиды и йодида серебра взаимодействием растворов соответствующих солей с нитратом серебра (по 2–3 капли каждого реактива). Отметить цвет осадков.

К осадкам в каждую пробирку добавить по 2–3 капли раствора аммиака. Размешать содержимое пробирок стеклянной палочкой. В каком случае осадок растворяется быстро и полностью? Осадок какого вещества практически не растворяется?

В отчете описать опыт и написать уравнения реакций получения галогенидов серебра. Привести характеристики (ПР, K_d , K_n) соединений, участвующих в реакциях растворения галогенидов серебра в аммиаке:



Объяснить, почему хлорид и бромид серебра растворяются, а иодид серебра практически нерастворим в аммиаке.

2. *Получение сульфидов, растворяющихся в кислотах-неокислителях.* Приготовить раствор сульфата железа (II). К 3–4 каплям приготовленного раствора прибавить 2–3 капли раствора сульфида натрия. Наблюдать образование осадка FeS. Внести в пробирку 5–6 капель 2 н. серной кислоты. Что происходит с осадком?

Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций образования и растворения сульфида железа (II). Объяснить причину смещения равновесия второй реакции в сторону растворения осадка.

Провести и описать такие же опыты по получению сульфидов марганца (II) и цинка и их растворению в серной кислоте.

Повторить опыты, заменив разбавленную серную кислоту соляной.

Сделать вывод о возможности (или невозможности) осаждения FeS, MnS и ZnS сероводородной водой (вместо Na₂S) и проверить свое заключение опытом.

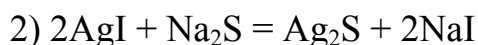
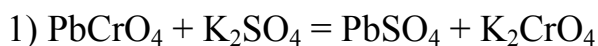
Контролирующие материалы

1. Напишите схему гетерогенного химического равновесия между осадком малорастворимой соли Ag₂CrO₄ и её ионами в растворе. Напишите выражение для константы равновесия этого процесса и произведения растворимости этой соли.

2. Вычислите молярную концентрацию хлорида свинца (II) в насыщенном растворе, если произведение растворимости этой соли по справочным данным равно $2,0 \cdot 10^{-5}$.

3. Вычислите объем воды, в котором может раствориться один грамм сульфата свинца (II), произведение растворимости которого равно $2,0 \cdot 10^{-8}$.

4. Определите направление реакций переосаждения (двойного обмена):



5. Определите, выпадет ли осадок AgNO_2 ($\text{ПР} = 6,0 \cdot 10^{-4}$) при смешивании одинаковых объемов сантимолярных растворов нитрата серебра и нитрита калия. Приведите соответствующие вычисления.

6. Расположите вещества сульфат бария BaSO_4 ($\text{ПР} = 1 \cdot 10^{-10}$), гидроксид хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ($\text{ПР} = 4 \cdot 10^{-15}$) и гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($\text{ПР} = 8 \cdot 10^{-12}$) в ряд по увеличению их растворимости в воде.

Таблица 8

Произведения растворимости,
константы диссоциации и константы нестойкости веществ,
получаемых или используемых в лабораторной работе
«Произведение растворимости»

Вещество	ПР	K_d	K_H
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	—	—
AgBr	$6,0 \cdot 10^{-13}$	—	—
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	—	—
Ag_2S	$1,0 \cdot 10^{-51}$	—	—
Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$	—	—
PbCl_2	$2,0 \cdot 10^{-5}$	—	—
PbBr_2	$8,0 \cdot 10^{-6}$	—	—
PbI_2	$8,0 \cdot 10^{-9}$	—	—
PbS	$1,0 \cdot 10^{-27}$	—	—
PbSO_4	$2,0 \cdot 10^{-8}$	—	—
PbCrO_4	$1,8 \cdot 10^{-14}$	—	—
BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$	—	—
BaC_2O_4	$1,7 \cdot 10^{-7}$	—	—
BaCrO_4	$1,2 \cdot 10^{-10}$	—	—
NH_4OH	—	$1,8 \cdot 10^{-5}$	—
H_2O	—	$1,8 \cdot 10^{-16}$	—
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	—	—	$7 \cdot 10^{-8}$

Глава четвертая. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Работа 15. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

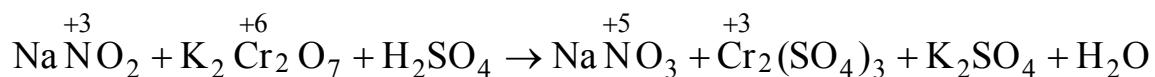
Окислительно-восстановительными называются химические реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления элементов. Окислением называется процесс повышения, а восстановлением – понижения степени окисления. Атом, молекула или ион, в котором степень окисления элемента повышается, называется восстановителем, а в котором понижается – окислителем. Согласно электронной теории (Писаржевский Л.В., 1914), изменение степеней окисления в окислительно-восстановительных реакциях обусловлено отдачей электронов восстановителем и присоединением их окислителем.

Окислителями являются простые вещества – неметаллы (галогены, кислород, сера и др.), а также кислоты и соли, в которых центральный атом имеет высшую степень окисления (HNO_3 , HClO_3 , KNO_3 , KClO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, и др.). Восстановителями являются металлы, некоторые неметаллы (водород, углерод, кремний) и соединения, в которых имеется атом в низшей степени окисления (H_2S , NH_3 , HCl , KBr , KI , FeSO_4 , SnCl_2 и др.).

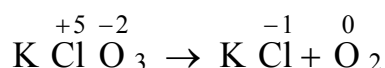
Вещества, содержащие атомы в промежуточной степени окисления, могут быть как окислителями, так и восстановителями в зависимости от «партнера» и условий проведения реакции. О таких веществах говорят, что они обладают окислительно-восстановительной двойственностью; к ним относятся нитриты, сульфиты, MnO_2 и др.

Различают четыре типа окислительно-восстановительных реакций.

1. Межмолекулярное окисление-восстановление. Это реакции, в которых окислитель и восстановитель являются разными веществами, например:



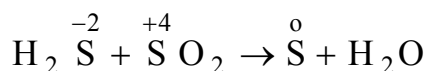
2. Внутримолекулярное окисление-восстановление. Это реакции, которые протекают с изменением степеней окисления атомов разных элементов, входящих в состав одного и того же вещества, например:



3. Диспропорционирование. Это реакции, в которых происходит увеличение и уменьшение степени окисления одного и того же элемента (окислителем и восстановителем является одно и то же вещество):



4. Контрдиспропорционирование. Это реакции, в которых участвуют два вещества с атомами одного и того же элемента в разных степенях окисления:



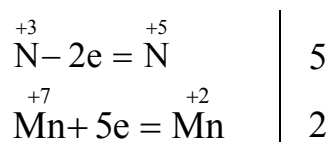
Определение стехиометрических коэффициентов перед веществами в реакциях окисления-восстановления проводят двумя методами: электронного баланса и полуреакций.

1. Метод электронного баланса

В этом методе сущность окислительно-восстановительных процессов выражают электронными схемами. Например, для реакции:



электронные схемы имеют вид



Цифры 5 и 2 – множители, которые являются коэффициентами при формулах восстановителя (нитрита натрия) и окислителя (перманганата калия). Подставив их в левую и правую части схемы и учитывая, что на связь с ионами K^+ и Mn^{2+} расходуется 3 моль H_2SO_4 , получают уравнение:



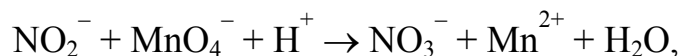
2. Метод полуреакций

Этот метод используется для реакций в растворах электролитов. Он основан на составлении уравнений двух полуреакций (отдельно для процессов окисления и восстановления) с их последующим суммированием. В уравнениях полуреакций должны выполняться законы сохранения вещества (сумма атомов в левой и правой частях должна быть одинаковой) и сохранения энергии (суммарный заряд всех частиц в левой и правой частях должен быть одинаковым).

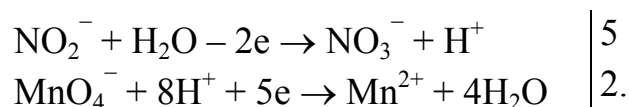
Например, для реакции:



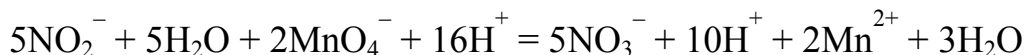
вначале необходимо составить схему реакции в ионном виде:



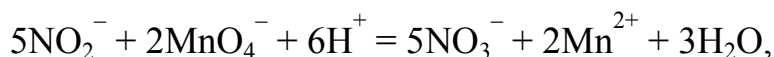
а затем записать полуреакции отдельно для процессов окисления и восстановления:



Помножив полуреакцию окисления на число 5, а полуреакцию восстановления на число 2 (при этом уравнивается и сокращается число электронов), производим их сложение:



Сократив подобные, получаем ионное уравнение:



в соответствии с которым молекулярное уравнение реакции имеет вид:



Полуреакции имеются в справочниках, но их обычно составляют самостоятельно, руководствуясь следующими правилами:

1. В *кислой среде* восстановитель присоединяет атомы кислорода от воды, при этом образуются H^+ -катионы; окислитель, наоборот, отдает атомы кислорода катионам водорода, при этом образуется вода.

2. В *нейтральной и щелочной средах* восстановитель присоединяет атомы кислорода от OH^- -ионов (один атом от двух ионов), при этом образуется вода; окислитель, наоборот, отдает атомы кислорода молекулам воды, при этом образуются OH^- -ионы (два иона из одной молекулы).

Экспериментальная часть

Целью работы является практическое ознакомление с наиболее распространенными окислителями и восстановителями и с различными типами окислительно-восстановительных реакций.

Опыт 1. Реакции с участием кислорода

Взять две пробирки. В одну поместить микрошпатель сульфата железа (II), в другую 2–3 капли раствора сульфата марганца (II). Сульфат железа растворить в воде, затем в обе пробирки ввести раствор щелочи. При встряхивании пробирок осадки темнеют. Почему?

Написать уравнения реакций получения гидроксидов железа (II) и марганца (II), их последующего окисления кислородом воздуха (в присутствии воды в качестве среды) до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Mn}(\text{OH})_4$. Коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях подобрать методом электронного баланса. Отметить цвет осадков $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и $\text{Mn}(\text{OH})_4$. Сделать вывод о роли кислорода, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ в этих реакциях.

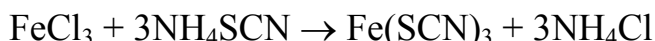
Опыт 2. Окислительные свойства дихромата калия

В пробирку поместить 2–3 капли дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, добавить 7–8 капель серной кислоты, внести в подкисленный раствор один микрошпатель кристаллического сульфата железа (II), размешать стеклянной палочкой. Наблюдать изменение окраски при протекании реакции. Записать схему реакции, учитывая, что продуктами является сульфат хрома (III), сульфат железа (III), сульфат калия и вода. Определить тип окислительно-восстановительной реакции, подобрать коэффициенты методами электронного баланса и полуреакций.

Опыт 3. Окислительные свойства ионов металлов

1. *Ион Fe^{3+} – окислитель.* В пробирку поместить 2–3 капли раствора хлорида олова (II) и добавить одну каплю раствора хлорида железа (III). Добавить к продуктам реакции одну каплю роданида аммония NH_4SCN . Это реактив, с помощью которого в растворах обнаруживают катионы железа Fe^{3+} . При появлении красного окрашивания раствора добавить еще две-три капли хлорида олова (II).

Уравнения протекающих реакций записать последовательно. Сначала написать уравнение качественной реакции на ионы Fe^{3+} :



Затем написать уравнение реакции восстановления FeCl_3 хлоридом олова (II) (в случае, если Fe^{3+} восстановился полностью, красная окраска раствора исчезает). Сделать вывод об окислительно-восстановительных свойствах ионов Fe^{3+} и Sn^{2+} .

2. *Ион Bi^{3+} – окислитель.* В пробирку поместить 2–3 капли хлорида олова (II), добавить по каплям раствор щелочи NaOH сначала недостаток, в результате чего в пробирке образуется белый осадок гидроксида олова (II) $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Затем прибавить избыток щелочи до полного растворения осадка с образованием тетрагидроксоантата (II) натрия по уравнению:



К образовавшемуся тетрагидроксостаннату (II) натрия добавить раствор нитрата висмута (III) (3–4 капли). Происходит окислительно-восстановительная реакция, уравнение которой необходимо записать самостоятельно, учитывая, что среда щелочная и что в результате реакции образуется гексагидроксостаннат (IV) натрия, металлический висмут (в виде осадка черного цвета) и нитрат натрия. Найти стехиометрические коэффициенты перед веществами двумя методами. К какому типу относится реакция? Указать в ней окислитель и восстановитель.

Опыт 4. Термическое разложение дихромата аммония

В фарфоровую чашку поместить горкой кристаллический дихромат аммония. Зажженной спичкой прикоснуться к его поверхности. Что наблюдается в ходе реакции? Описать ход реакции. Написать схему реакции, учитывая, что продуктами разложения является оксид хрома (III), свободный азот и вода. Уравнять реакцию методом электронного баланса. Каков тип этой реакции? Какое природное явление в уменьшенном масштабе она напоминает?

Опыт 5. Окислительно-восстановительная двойственность пероксида водорода

1. H_2O_2 – окислитель. В пробирку поместить 5–6 капель раствора пероксида водорода, подкислить раствор 3 каплями серной кислоты и добавить одну каплю раствора йодида калия. Наблюдать появление малинового окрашивания. На образование какого продукта оно указывает?

Написать уравнение реакции. Определить в ней коэффициенты методом полуреакций. Указать окислитель и восстановитель.

2. H_2O_2 – восстановитель. В пробирку поместить 5–6 капель раствора перманганата калия, подкислить раствор 5 каплями серной кислоты и добавить одну каплю раствора пероксида водорода. Наблюдать выделение газообразного продукта (какого).

Написать уравнение реакции, учитывая, что продуктами её протекания являются кислород, сульфат марганца (II), сульфат калия и вода. Определить в ней коэффициенты методом полуреакций. Указать окислитель и восстановитель. Повторить эксперимент, заменив перманганат калия на дихромат калия.

3. Диспропорционирование пероксида водорода. В пробирку поместить 5–6 капель раствора пероксида водорода и столько капель воды. Добавить несколько кристалликов твердого MnO_2 . Что наблюдается? Написать уравнение реакции. Указать окислитель и восстановитель и тип реакции.

Опыт 5. Влияние среды на окислительные свойства перманганата калия

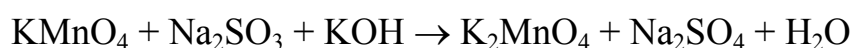
Перманганат-ион MnO_4^- является сильным окислителем. В зависимости от среды восстановление перманганат-ионов происходит по-разному.

1. *Восстановление MnO_4^- в кислой среде.* В пробирку поместить 3–4 капли перманганата калия, добавить 5–10 капель H_2SO_4 , а затем внести один микрошпатель кристаллического сульфита натрия. Что наблюдается при этом?

Написать уравнение реакции самостоятельно, учитывая, что продуктами являются сульфат марганца (II), сульфат натрия, сульфат калия и вода. К какому типу относится эта окислительно-восстановительная реакция? Определить в ней коэффициенты методом полуреакций.

2. *Восстановление MnO_4^- в нейтральной среде.* Опыт проводится аналогично описанному в пункте 1, только вместо серной кислоты в пробирку прибавить воду (5–8 капель), а затем один микрошпатель кристаллического сульфита натрия. В растворе образуется коричневый осадок оксида марганца (IV), а сульфит натрия окисляется до сульфата натрия. Написать уравнение реакции самостоятельно и найти коэффициенты методом полуреакций.

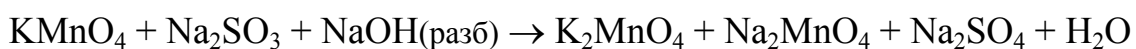
3. *Окислительные свойства MnO_4^- в сильно щелочной среде.* Порядок проведения опыта аналогичен опыту 1: к раствору перманганата калия добавить 10 капель концентрированной щелочи KOH, затем всыпать один микрошпатель кристаллического сульфита натрия. Схема реакции:



Примечание: Если добавляется щелочь NaOH, то в качестве продуктов образуются одновременно манганат натрия и манганат калия.

В отчете описать опыт, отметить окраску манганата калия, привести уравнение реакции и подобрать в нём коэффициенты методом полуреакций.

4. *Окислительные свойства MnO_4^- в слабощелочной среде.* При использовании в качестве среды разбавленного раствора щелочи и последующем действии сульфита натрия реакция протекает по схеме, описанной в опыте 2. Только в самый первый момент может наблюдаться зеленое окрашивание раствора вследствие образования манганата калия (как в опыте 3):



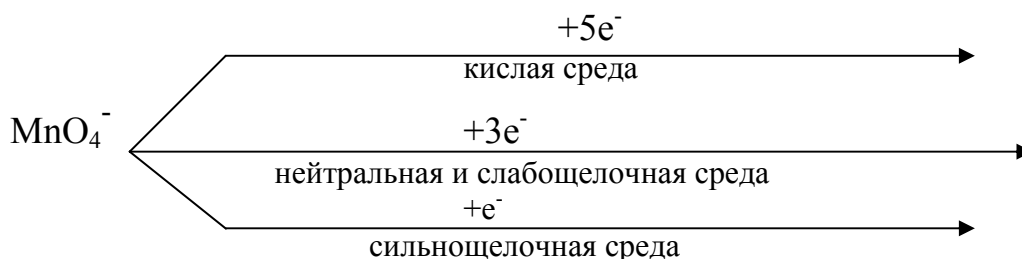
Но вскоре цвет раствора начинает меняться, так как образующийся манганат-ион в нейтральной и слабощелочной средах является нестабильным:



так что конечным продуктом восстановления перманганат-иона в слабощелочных растворах, как и в нейтральных, является MnO_2 .

Найти коэффициенты в схемах окислительно-восстановительных реакций методом полуреакций. К каким типам ОВР они относятся?

Вывод о влиянии среды на окислительные свойства перманганата калия рекомендуется сделать по следующей схеме:

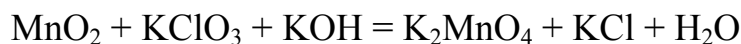
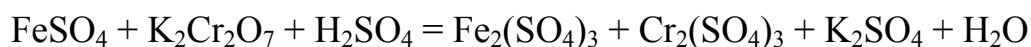
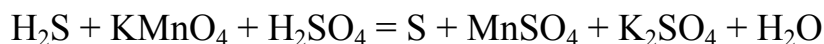


Записать против каждой стрелки соответствующий продукт (по опытам 1, 2, 3 и 4) с указанием его окраски. В какой среде перманганат-ион восстанавливается максимально, а в какой – минимально?

Контролирующие задания

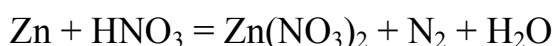
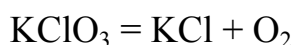
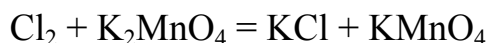
1. Среди веществ – хлорид железа (II), хлорид железа (III), металлическое железо сероводород, сульфит натрия, серная кислота – укажите восстановитель, окислитель и вещество с окислительно-восстановительной двойственностью.

2.. Определите стехиометрические коэффициенты в реакциях:



Укажите в них окислитель, восстановитель и среду.

3. Укажите уравнения реакций: межмолекулярной, внутримолекулярной и диспропорционирования; в уравнении реакции диспропорционирования определите стехиометрические коэффициенты:



Работа 16. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Гальванический элемент – это химический источник электроэнергии, в котором энергия химической реакции преобразуется в электрическую энергию.

Гальванический элемент состоит из двух электродов – катода и анода, погруженных в растворы электролитов. Электролитами обычно являются соли тех металлов, из которых изготовлены электроды. Электрический контакт между растворами электролитов осуществляется с помощью пористой перегородки или электролитического «мостика», который изготавливается из U-образной стеклянной трубки, заполненной раствором электролита. Такой «мостик» проводит ток благодаря наличию ионов, но препятствует смешиванию электролитов.

Работа гальванического элемента основана на протекающей в нём окислительно-восстановительной реакции, причем процессы окисления и восстановления разделены, они протекают на разных электродах: окисление на аноде, а восстановление на катоде. Электроны движутся во внешней цепи от анода к катоду (от восстановителя к окислителю).

Главной характеристикой гальванического элемента является его электродвижущая сила (ЭДС). ЭДС – это разность потенциалов электродов в состоянии, когда сила тока равна нулю, т.е. когда между электродами и растворами солей устанавливается химическое равновесие:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{к}}^{\circ} - \varphi_{\text{а}}^{\circ}$$

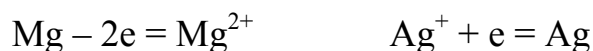
Обычно для создания гальванического элемента берут два разных металла, расположенных далеко друг от друга в электрохимическом ряду активности металлов (ряду напряжений), чтобы получить наибольшую ЭДС.

Для примера рассмотрим магниево-серебряный гальванический элемент.

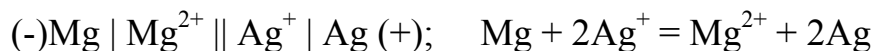
Найдем в ряду напряжений эти металлы и их стандартные электродные потенциалы:

$$\varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ} = +0,80 \text{ В} \quad \varphi_{\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}}^{\circ} = -2,36 \text{ В}$$

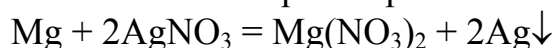
Магний – более активный металл, он при работе гальванического элемента является анодом, то есть окисляется, а на серебряном электроде происходит восстановление катионов серебра из раствора, то есть серебряный электрод является катодом:



Электрохимическая схема гальванического элемента и его токообразующая реакция в ионном виде записываются так:



Уравнение токообразующей реакции в молекулярном виде показывает, что данный гальванический элемент производит электроэнергию за счёт окислительно-восстановительной реакции вытеснения менее активного металла более активным из раствора его соли:



Электродвижущая сила магниевое-серебряного гальванического элемента при стандартных условиях рассчитывается по формуле:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{к}}^{\circ} - \varphi_{\text{а}}^{\circ} = 0,80 - (-2,36) = 3,16 \text{ В}$$

При работе гальванического элемента в нестандартных условиях вначале необходимо вычислить электродные потенциалы катода и анода по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} = \varphi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^{\circ} + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \lg[\text{Me}^{n+}],$$

где $\varphi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^{\circ}$ – стандартный электродный потенциал; T – температура; n – число электронов, переходящих от восстановителя к окислителю; $[\text{Me}^{n+}]$ – молярная концентрация катионов металла в растворе электролита; R – молярная газовая постоянная; F – постоянная (число) Фарадея.

При стандартной температуре (298 К), но нестандартном значении концентрации катионов пользуются упрощенным вариантом этого уравнения:

$$\varphi(\text{Me}) = \varphi^{\circ}(\text{Me}) + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}]$$

Экспериментальная часть

Целью работы является изучение электрохимической активности наиболее известных металлов, сборке гальванического элемента и определение его ЭДС.

Опыт 1. Исследование электрохимической активности металлов

В шесть пробирок налить по 10 капель растворов солей магния, цинка, железа (II), олова (II), свинца (II), меди (II). Опустить в пробирки по кусочку магния, исключая первую пробирку. Отметить изменения, наблюдаемые в пробирках, написать уравнения реакций. Повторить опыт ещё пять раз, опуская цинк, железо, олово, свинец и медь во все

пробирки, кроме тех, в которых содержится раствор соли того же самого металла. Написать уравнения наблюдаемых реакций. Опытные данные занести в таблицу 9, поставив знак "+" под ионами металлов в тех случаях, когда эти металлы вытеснялись из их солей, и знак "0", когда вытеснения не происходило.

Таблица 9

Способность металлов
восстанавливать друг друга из растворов их солей

Металл	Ионы металла в растворе					
	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺
Mg						
Zn						
Fe						
Sn						
Pb						
Cu						

В выводе охарактеризовать восстановительную способность изученных металлов и расположить их в ряд по уменьшению этого свойства. Соответствует ли расположение металлов в этом ряду их расположению в ряду электрохимической активности металлов?

**Опыт 2. Сборка гальванического элемента
и измерение его ЭДС**

Собрать гальванический элемент, электродами которого служат цинк и медь. Для этого взять два химических стакана и заполнить их растворами солей с известной концентрацией: один – сульфатом цинка, а другой – сульфатом меди (II), и соединить их электролитическим мостиком. Электролитический мостик – это U-образная стеклянная трубка, заполненная раствором электролита, например хлорида или сульфата натрия, а в простейшем случае это лента фильтровальной бумаги, смоченная раствором любого электролита.

В первый стакан опустить цинковый электрод, во второй – медный. Подключить к клеммам вольтметр и измерить напряжение на электродах. В отчете отразить следующее: 1) записать собранный гальванический элемент его в виде электрохимической схемы; 3) написать схемы анодного и катодного процессов и уравнение токообразующей реакции; 4) вычислить теоретическое значение ЭДС, сравнить его с измеренным и рассчитать погрешность опыта; 5) в выводе объяснить, почему измеренное значение ЭДС отличается от теоретического.

Контролирующие задания

1. Расположите металлы железо, медь, марганец, магний, серебро в ряд по увеличению окислительных свойств их катионов.

2. Среди металлов свинец, золото, кадмий, кальций, медь укажите:
а) взаимодействующие с соляной и разбавленной серной кислотами;
б) вытесняющие никель из растворов его солей.

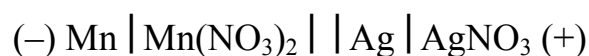
3. Вычислите значение электродного потенциала цинка, если цинк находится в растворе своей соли с концентрацией катионов 0,01 М, а температура раствора равна 15 °С.

4. Вычислите значение электродного потенциала меди, если электрод находится в растворе соли меди (II) с концентрацией катионов 0,1 М, температура раствора равна 10 °С.

5. Напишите электрохимическую схему гальванического элемента, составленного из медного и марганцевого электродов с растворами солей меди (II) и марганца (II). Вычислите ЭДС элемента при стандартных условиях и при концентрации катионов в растворах 0,1М (температура стандартная).

6. Напишите схему двух гальванических элементов, в одном из которых цинк является катодом, а в другом анодом; вычислите их ЭДС.

7. Приведена электрохимическая схема гальванического элемента:



Напишите схему катодного и анодного процессов, уравнение токообразующей реакции в молекулярном и ионном виде. Определите ЭДС элемента при стандартных условиях.

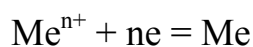
Работа 17. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролизом называется совокупность окислительно-восстановительных процессов, происходящих при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

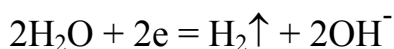
Пропускание тока через электролиты осуществляется с помощью электродов: катода, на котором происходит процесс восстановления, и анода, на котором осуществляется процесс окисления.

При электролизе растворов солей закономерности восстановления на катоде следующие.

1. Катионы металлов, расположенных в ряду напряжений правее железа (от кадмия до золота), восстанавливаются согласно уравнению:



2. Катионы активных металлов, расположенных в левой части ряда напряжений (от лития до алюминия), не восстанавливаются. В этом случае на катоде происходит восстановление воды:



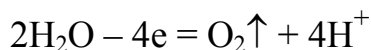
3. Катионы металлов, расположенных в средней части ряда напряжений (марганец, цинк, хром, железо и др.), восстанавливаются на катоде вместе с восстановлением воды, т.е. параллельно идут два процесса, уравнения которых приведены выше.

Закономерности окисления на аноде следующие.

1. Простые анионы (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}), кроме F^- -ионов, окисляются с образованием соответствующих простых веществ, например:

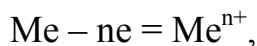


2. Сложные анионы (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др.) и F^- -ионы не окисляются. В этом случае на аноде происходит окисление воды:

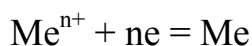


Эти закономерности относятся к электролизу с инертным (нерастворимым) электродом: платина, графит, электродная сталь.

Но если анод изготовлен из металла, соль которого является электролитом, то в этом случае сам анод окисляется, переходя в раствор в виде катионов



а на катоде происходит восстановление этого же металла



Такой электролиз называется электролизом с активным (растворимым) анодом.

Экспериментальная часть

Целью работы является экспериментальное ознакомление с различными типами электролиза солей.

Опыт 1. Электролиз хлорида никеля (II) с инертными электродами

Собрать электролизер, используя графитовые стержни в качестве электродов. Залить в электролизер раствор хлорида никеля (II), включить электроды в сеть постоянного электрического тока и вести электролиз 5–6 мин. Наблюдать выделение металла на одном электроде (как этот электрод называется?) и газа (какого?) – на другом электроде (как он называется?).

В отчете нарисовать схему электролизера, описать опыт и наблюдения. Записать уравнения катодного и анодного процессов и общее уравнение электролиза хлорида никеля (II).

Опыт 2. Электролиз хлорида натрия с инертными электродами

Очистить электроды после первого опыта наждачной бумагой и вновь собрать электролизер. Залить в него раствор хлорида натрия и вести электролиз 5–6 мин. Наблюдать выделение газов (каких?) на обоих электродах. После проведения электролиза установить с помощью индикатора среду раствора.

В отчете описать наблюдения и результаты электролиза. Записать уравнения катодного и анодного процессов, образования щелочи в растворе и общее уравнение электролиза раствора хлорида натрия.

Опыт 3. Электролиз сульфата натрия с инертными электродами

Собрать электролизер так, как это было сделано в первом опыте, и наполнить его раствором сульфата натрия. Вести электролиз 5–6 мин, наблюдать выделение газов (каких?) на обоих электродах. В конце опыта отобрать пипеткой пробы раствора из катодной и анодной части электролизера и установить среду растворов.

В отчете описать опыт и наблюдения, написать схемы процессов на электродах, «вторичных» процессов и общее уравнение реакции электролиза.

Опыт 4. Электролиз сульфата меди (II) с инертными электродами

Собрать электролизер так, как это было сделано в первом опыте, наполнить его раствором CuSO_4 и вести электролиз 5–6 мин. Наблюдать выделение металла (какого?) на катоде и газа (какого?) на аноде.

В отчете описать опыт и наблюдения, привести схемы электродных процессов и уравнения реакций.

Опыт 5. Электролиз сульфата меди (II) с активным анодом

Ничего не меняя в электролизере после четвертого опыта, повернуть вилку электропитания на 180° и включить ее в сеть постоянного тока. В этом случае электрод, бывший катодом в четвертом опыте (покрытый слоем меди), становится анодом. Провести электролиз 5–6 мин, описать наблюдения, записать уравнения анодного и катодного процессов.

В отчете сделать общий вывод о закономерностях электролиза различных типов солей при использовании инертных электродов и активного анода.

Контролирующие задания

1. Приведите примеры металлов, которые можно получить электролизом растворов их солей.

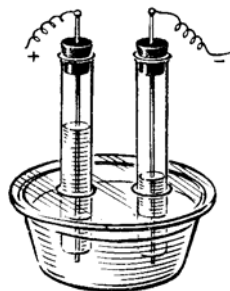
2. Установите последовательность восстановления металлов из расплава смеси: AlCl_3 , CuCl_2 , FeCl_2 , CdCl_2 .

3. Рассчитайте минимальное напряжение разложения, которое необходимо приложить к электродам для начала электролиза расплава хлорида алюминия.

4. Газообразными продуктами электролиза каких солей являются только хлор и водород?

5. Электролиз раствора какой соли приводит к увеличению её концентрации в растворе: FeCl_3 , NaNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NaCl ?

6. На рисунке изображен электролизер с угольными электродами. Какая соль находится в растворе: Na_2CO_3 , CuSO_4 , Na_2S , AgNO_3 ? Объясните свой выбор. Напишите уравнения происходящих процессов.



7. Вычислите объем газа, выделившегося на аноде при электролизе раствора нитрата натрия за 1 час, если сила тока равна 5А, а выход по току 90 %.

Работа 18. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозией называется разрушение металлов вследствие химического воздействия окружающей среды.

При коррозии металлы окисляются и теряют присущие им свойства. Коррозия приводит к большим материальным потерям, происходящим в результате нарушения целостности трубопроводов, цистерн, металлических частей машин, корпусов судов, морских сооружений и т.д. Безвозвратные потери металлов от коррозии составляют 8–10 % от ежегодного их выпуска.

По механизму протекания коррозия подразделяется на два типа:

- 1) химическую, которая наблюдается при взаимодействии металлов с сухими газами и жидкостями, не проводящими ток (неэлектролитами);
- 2) электрохимическую, которая наблюдается при взаимодействии металлов с растворами электролитов.

К электролитам относятся вода обычная и морская, растворы солей, кислот и щелочей, влажные газы. Во влажных газах и в воздухе содержатся пары воды, которые адсорбируются на поверхности металлов, образуя тонкую невидимую для глаз пленку жидкой воды, в которой растворяются кислород, углекислый газ, сернистые газы, оксиды азота и другие газы, присутствующие в атмосфере; при этом образуются кислоты. Таким образом, во влажном воздухе на металлы действуют растворы электролитов.

1. Коррозионные гальванические микроэлементы

Электрохимическая коррозия является следствием возникновения коррозионных гальванических микроэлементов (коррозионных гальванических пар), состоящих из катодных и анодных участков. Появление катодных и анодных участков на поверхности металлов происходит по следующим причинам:

- неоднородность поверхности металла вследствие включений иной природы, ударов и изгибов, накопления примесей на границах зерен, участков с разной степенью обработки и т.д.;
- неоднородность жидкой фазы, в которой происходит коррозия из-за различия концентрации ионов, рН среды, неравномерного доступа кислорода или других окислителей;
- различие внешних условий: температуры, давления, действия электрического поля и т.д.

Коррозия, как любой химический процесс, обладает определенной скоростью. При контакте металла с электролитом на металле устанавливается равновесный потенциал, определяемый уравнением Нернста. Если подать внешнее напряжение, то потенциал электрода увеличится. Это изменение электродного потенциала называется *электродной поляризацией*. Поляризация способствует уменьшению коррозии. Если изменить ход процесса, увеличив скорость его протекания, то произойдет уменьшение электродного потенциала по сравнению с равновесным; процесс, обуславливающий его, называют деполяризацией, и он способствует увеличению скорости коррозии.

При возникновении коррозионного гальванического микроэлемента процесс электрохимической коррозии можно представить состоящим из четырёх стадий.

1. Окисление той части металла, которая имеет меньшее значение электродного потенциала; эта часть в коррозионном гальваническом микроэлементе является анодом.

2. Перенос заряда электронами (или, говоря проще, переход электронов) по металлу от анодного к катодному участку.

3. Перенос заряда ионами в электролите.

4. Восстановление окислителя на катодном участке поверхности металла.

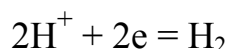
При электрохимической коррозии наиболее распространенными окислителями являются растворённый в щелочных растворах кислород и катионы водорода в кислой среде.

Растворенный в воде и щелочных растворах кислород восстанавливается на катодных участках металла по уравнению:



Таким образом, здесь деполяризация осуществляется за счет растворенного кислорода и ускорение разрушения металла осуществляется за счет коррозии с кислородной деполяризацией.

Катионы водорода в кислых растворах (кислород в кислой среде не растворяется) восстанавливаются по уравнению:



Здесь деполяризация происходит за счет ионов водорода и ускорение разрушения металла осуществляется за счет коррозии с водородной деполяризацией.

Катодные и анодные участки в металлах чередуются и имеют очень малые размеры, т.е. речь идет о микроанодах и микрокатодах и, как указывалось выше, о коррозионных гальванических микроэлементах. Таким образом, электрохимическая коррозия заключается в работе огромного числа гальванических микроэлементов, при которой происходит анодное окисление металла.

Коррозионный гальванический микроэлемент, в отличие от обычного гальванического элемента, является короткозамкнутым микроэлементом. Форма его записи не отличается от записи электрохимической схемы обычного гальванического элемента, но для сокращения в ней не указывают окисленную форму. Например, коррозия железа в контакте с углеродом (обычная углеродистая сталь) во влажной атмосфере происходит в результате возникновения гальванических микроэлементов, анодными участками которых является металл, а катодными – включения углерода (рис. 10).

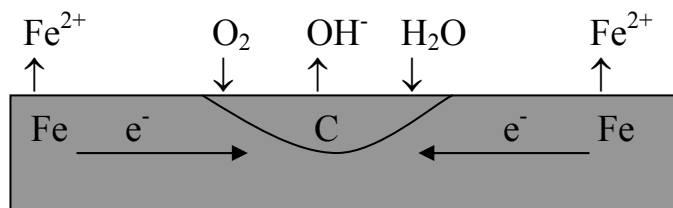
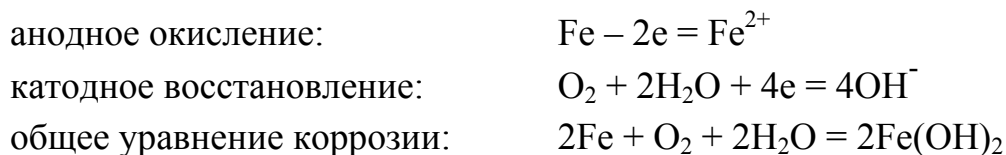


Рис. 10. Схема образования коррозионных гальванических микроэлементов в углеродистой стали, находящейся во влажном воздухе

Полная и сокращенная форма записи такого элемента имеют вид:



Коррозия железа является результатом работы этого элемента. При коррозии железа идут следующие процессы:



2. Контактная коррозия

Коррозия металла ускоряется или замедляется при его контакте с другими металлами.

Ускорение коррозии происходит при контакте металла с менее активным металлом, расположенном в ряду электрохимической активности металлов правее, так как в этом случае данный металл в коррозионной гальванической паре становится анодом (рис. 11а).

При контакте металла с более активным металлом коррозия основного металла наоборот замедляется, так как в коррозионной гальванической паре этот металл является катодом (рис. 11б). Именно по этой причине кровельное железо покрывают более активным металлом цинком, а не оловом или медью.

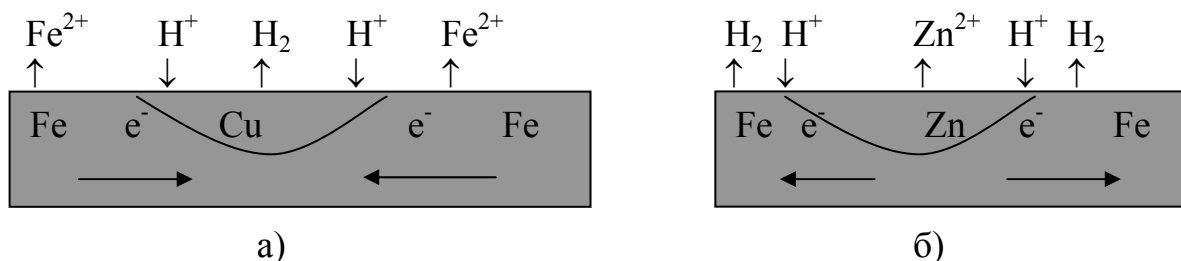


Рис. 11. Схема коррозии железа в кислой среде при контакте с менее активным (а) и более активным (б) металлом

3. Защита от коррозии

Применяются различные способы защиты металлов от коррозии.

Легирование металлов. Легированием металлов называется процесс введения в их состав других металлов, то есть получение сталей и сплавов, обладающих высокой устойчивостью против коррозии. Наиболее распространено легирование хромом, никелем и титаном.

В химическом машиностроении широко применяется нержавеющая сталь X18H9T, в состав которой входит хром (18 %) а, никель (9 %), титан (около 1 %), железо (остальное). На поверхности этой стали образуется тонкая пленка сложного оксида $NiO \cdot Cr_2O_3$ со структурой шпинели, обладающая высокой устойчивостью к действию воды и кислот.

Металлические покрытия. Для покрытия малостойких против коррозии металлов применяют металлы, образующие на своей поверхности защитные пленки. К таким металлам относятся хром, никель, алюминий, цинк, кадмий, олово и др. Покрытия наносят распылением расплавленного металла, электролизом, химическим осаждением и другими методами.

Неметаллические покрытия. Они подразделяются на неорганические и органические. Самыми распространенными неорганическими покрытиями являются оксидные, фосфатные и нитридные пленки на поверхности металлов, а органические – лаки, краски, полимеры и резина.

Химическое пассивирование. Пассивированием металлов называется процесс образования на их поверхности устойчивых к коррозии оксидных плёнок. Такие защитные плёнки образуются, например, при обработке некоторых металлов (железа, алюминия, хрома, ванадия и др.) концентрированной азотной и концентрированной серной кислотами.

Электрохимическая защита. Она применяется в тех случаях, когда защищаемая конструкция находится в среде электролита: корпус морского судна, трубопровод на дне реки или под землей и т.д. Защищаемый металл присоединяется к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, и он становится катодом. В качестве анодов используются куски железного лома. В этом случае процесс окисления (коррозия) идет на аноде, т.е. на кусках железного лома.

Применение ингибиторов коррозии. Ингибиторами называются вещества, добавление которых в коррозионную среду в незначительных количествах заметно снижает скорость коррозии. Ингибиторами являются различные неорганические соединения (нитрит натрия, хромат и дихромат калия, фосфат и гидрофосфаты натрия) и многие органические вещества. Защитное действие ингибиторов обусловлено тем, что их молекулы или ионы адсорбируются на поверхности металлов, замедляя или полностью прекращая процесс их анодного окисления.

Экспериментальная часть

Целью работы является исследование влияния природы металла, среды и внешних условий на процессы коррозии металлов и ознакомление со способами их защиты от коррозии.

Опыт 1. Химическая и электрохимическая коррозия цинка

В пробирку с 8–10 каплями раствора серной кислоты опустить гранулу цинка. Отметить образование пузырьков газа на поверхности гранулы. Написать уравнение реакции взаимодействия цинка с кислотой. В ту же пробирку опустить медную проволоку и коснуться ею гранулы цинка. Что изменилось? Какую функцию выполняет медная проволока?

Написать схему коррозионного медно-цинкового гальванического микроэлемента и схемы анодного и катодного процессов при его работе.

Опыт 2. Влияние концентрации окислителя на скорость коррозии

В пробирку с 5 каплями серной кислоты добавить 5 капель воды, т.е. разбавить раствор в два раза. Прodelать опыт, аналогичный опыту 1. Сделать вывод о влиянии концентрации H^+ -ионов на скорость коррозии.

Опыт 3. Влияние на коррозию природы защитного покрытия

Две пробирки наполнить на $1/2$ их объема дистиллированной водой. Добавить в каждую из них по 2–3 капли серной кислоты и по 2–3 капли раствора гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$. Он является качественным реактивом на ионы Fe^{2+} , с которыми образует синее окрашивание (турнбулева синь). В одну пробирку опустить железную полоску, в которой зажата гранула цинка, а в другую – железную полоску, в которой зажата гранула олова. Первая пробирка имитирует коррозию оцинкованного железа, а вторая – лужёного, т.е. покрытого оловом.

Отметить, в какой пробирке появляется синее окрашивание.

В отчёте составить схемы коррозионных гальванических микроэлементов и написать уравнения анодных и катодных процессов. Объяснить, какое из покрытий является катодным, а какое – анодным. Какое из них и почему защищает железо от коррозии, а какое не защищает?

Опыт 4. Защита металла от коррозии с помощью протектора

В две пробирки с разбавленным раствором уксусной кислоты прибавить несколько капель раствора йодида калия. В одну из них опустить полоску свинца, а в другую – полоску свинца с зажатой в ней гранулой цинка. Отметить, в какой пробирке раньше появляется малорастворимое соединение PbI_2 , объяснить причину его появления в растворе.

Написать уравнение взаимодействия свинца с уксусной кислотой, нарисовать схему коррозионного гальванического микроэлемента. Написать схемы анодного и катодного процессов. Указать, какую роль выполняет прижатая к свинцу гранула цинка в процессе коррозии свинца.

Опыт 5. Сравнение коррозии железа и легированной стали

В две пробирки с серной кислотой опустить: в одну – полоску обычной стали, в другую – легированной (нержавеющей) стали X18H9T. Сравнить скорость коррозии. В отчёте объяснить устойчивость к коррозии легированной стали.

Опыт 6. Защита металла от коррозии химическим пассивированием

Очистить наждачной бумагой две стальные проволоочки (разогнутые канцелярские скрепки). Одну из них опустить в пробирку с концентрированным раствором азотной кислоты. Записать наблюдения. Ополоснуть проволоку водой и вновь опустить в пробирку с азотной кислотой. Промыть пассивированную проволоку и опустить в пробирку с разбавленной серной кислотой. Для сравнения опустить вторую необработанную проволоку в тот же раствор серной кислоты. Сравнить скорость выделения водорода на проволочках.

Описать опыт. В выводе отметить роль оксидной пленки, образовавшейся на поверхности железа при его обработке азотной кислотой.

Опыт 7. Защита металла от коррозии пленкой оксида, полученной при термообработке

Очистить наждачной бумагой две стальные проволоочки. Одну из них нагреть в пламени спиртовки до появления цветов побежалости, то есть до появления оксидной пленки цвета «воронова крыла». Эта операция в технике получила название «воронение». Опустить обе проволоки в пробирки с раствором сульфата меди (II). Описать наблюдения и составить уравнения реакции железа с раствором CuSO_4 . По скорости появления меди на поверхности проволоки оценить защитные свойства оксидной пленки, полученной при воронении.

Опыт 8. Коррозия алюминия при удалении с него защитной оксидной пленки

Некоторые активные металлы, например Al, Cr, Mn, устойчивы к коррозии из-за образования на их поверхности защитных оксидных пленок. При нарушении прочности оксидной пленки такие металлы ак-

тивно взаимодействуют с окислителями. Наиболее показательным в этом отношении металлом является алюминий.

Разрушить оксидную пленку на поверхности алюминия можно, обработав её раствором какой-либо соли ртути. Ионы ртути из раствора частично восстанавливаются до металла. Образовавшаяся металлическая ртуть растворяет поверхностный слой алюминия, образуя амальгаму алюминия. Амальгама алюминия приобретает положительный электрический потенциал по отношению к чистому алюминию. Таким образом, образуется коррозионный гальванический микроэлемент, в котором анодом является алюминий, а катодом – амальгама алюминия. В результате происходит интенсивная коррозия алюминия, которую можно наблюдать как в воде, так и на воздухе. При действии воды наблюдается выделение водорода, а на воздухе образуется рыхлый слой оксида алюминия.

Ход опыта. Полоску алюминиевой фольги на несколько секунд поместить в раствор соли двухвалентной ртути, затем ополоснуть водой и осушить с помощью фильтровальной бумаги. Наблюдать, как происходит коррозия алюминия на воздухе. Затем опустить полоску в воду и наблюдать за процессом коррозии алюминия в воде.

В отчете описать ход опыта и наблюдения. Написать уравнения реакций: 1) взаимодействия алюминия с солью ртути; 2) окисления алюминия на воздухе; 3) взаимодействия алюминия с водой.

Контролирующие задания

1. Приведите примеры газовой, или химической коррозии металлов.
2. Какой металл разрушается при электрохимической коррозии в микрогальванопаре: Fe или Mg, Fe или Cd, Fe или Ni?
3. Какие процессы происходят при повреждении поверхностного слоя никелированного железа?
4. Какие металлы используются для протекторной защиты железных изделий от коррозии?
5. Какое железо называется лужёным, а какое оцинкованным?
6. Какие процессы протекают на катоде и аноде при коррозии оцинкованного железа в сернокислой среде?
7. Какая операция в технике получила название «воронение» стали?
8. Какими металлами легирована нержавеющая сталь X18H9T?

Глава пятая.
СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ

Работа 19. **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ С КИСЛОТАМИ,
ЩЕЛОЧАМИ, ВОДОЙ**

1. Восстановительные свойства металлов

Металлы в химических реакциях являются восстановителями. Мерай восстановительных свойств металлов при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$, $[Me^{n+}] = 1 \text{ моль/л}$) являются их стандартные электродные потенциалы φ° (или E°). Металлы, расположенные по увеличению стандартного электродного потенциала, образуют электрохимический ряд активности металлов или ряд напряжений:

Me:	Li	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Ti	Mn	Zn
Me^{n+}	Li^+	K^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Ti^{3+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}
$\varphi^\circ, \text{ В}$	-3,04	-2,92	-2,91	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-1,21	-1,18	-0,76

Cr	Fe	Cd	Ni	Sn	Pb	H_2	Cu	Ag	Pt	Au
Cr^{3+}	Fe^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	$2H^+$	Cu^{2+}	Ag^+	Pt^{2+}	Au^{3+}
-0,71	-0,44	-0,40	-0,25	-0,14	-0,13	0,00	+0,34	+0,80	+1,20	+1,50

В ряду напряжений восстановительные свойства металлов уменьшаются, а окислительные свойства их катионов возрастают. Металлы от лития до алюминия принято считать сильными или активными восстановителями, от титана до свинца – восстановителями средней активности, а расположенные в ряду напряжений после водорода – слабыми или малоактивными восстановителями.

2. Общие закономерности взаимодействия металлов с окислителями

Окислительно-восстановительные реакции с участием металлов проводятся при их получении и анализе, в производстве химических реактивов, при изготовлении печатных плат и т.д. В качестве окислителей используются кислоты и соли других металлов. Такие реакции возможны при условии, если значение φ° у окислителя (табл. 10), больше, чем у металла (восстановителя), т.е. когда выполняется условие:

$$\Delta\varphi^\circ = \varphi^\circ_{\text{ок}} - \varphi^\circ_{\text{вос}}$$

На практике реакции идут в тех случаях, когда $\Delta\varphi^{\circ} \geq 0,3$ В и когда продукты переходят в раствор, а не покрывают поверхность металла непроницаемой защитной пленкой.

Таблица 10

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
некоторых полуреакций

№ п.п.	Полуреакция	φ° , В
1	$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} = \text{H}_2$	0,00
2	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^{-}$ ($[\text{OH}^{-}] = 1 \text{ M}$; $[\text{H}^{+}] = 10^{-14} \text{ M}$)	-0,83
3	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^{-}$ ($[\text{OH}^{-}] = [\text{H}^{+}] = 10^{-7} \text{ M}$)	-0,41
4	$\text{Zn} - 2\text{e}^{-} = \text{Zn}^{2+}$	-0,76
5	$\text{Zn} - 2\text{e}^{-} + 4\text{OH}^{-} = [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	-1,216
6	$\text{Zn} - 2\text{e}^{-} + 4\text{NH}_3 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	-1,04
7	$\text{Zn} - 2\text{e}^{-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^{+}$	-0,439
8	$\text{Cu} - 2\text{e}^{-} = \text{Cu}^{2+}$	+0,34
9	$\text{Cu} - 2\text{e}^{-} + \text{S}^{2-} = \text{CuS}$	-0,79
10	$2\text{Cu} - 2\text{e}^{-} + \text{S}^{2-} = \text{Cu}_2\text{S}$	-0,95
11	$\text{Cu} - 2\text{e}^{-} + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	-0,05
12	$\text{Cu} - 2\text{e}^{-} + 2\text{OH}^{-} = \text{Cu}(\text{OH})_2$	-0,224
13	$\text{Be} - 2\text{e}^{-} + 4\text{OH}^{-} = [\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$	-2,63
14	$\text{Al} - 3\text{e}^{-} + 4\text{OH}^{-} = [\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$	-2,33
15	$\text{Cr} - 3\text{e}^{-} + 4\text{OH}^{-} = [\text{Cr}(\text{OH})_4]^{-}$	-1,27
16	$\text{Ga} - 3\text{e}^{-} + 4\text{OH}^{-} = [\text{Ga}(\text{OH})_4]^{-}$	-1,22
17	$\text{Sn} - 2\text{e}^{-} + 4\text{OH}^{-} = [\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$	-0,91
18	$\text{W} - 6\text{e}^{-} + 8\text{OH}^{-} = \text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-1,05
19	$\text{Mo} - 6\text{e}^{-} + 8\text{OH}^{-} = \text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	-1,05
20	$\text{Sb} - 3\text{e}^{-} + 4\text{OH}^{-} = \text{SbO}_2^{-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,675
21	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{e}^{-} + 10\text{H}^{+} = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,303
22	$\text{SO}_4^{2-} + 6\text{e}^{-} + 8\text{H}^{+} = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
23	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^{-} + 4\text{H}^{+} = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17
24	$\text{NO}_3^{-} + 8\text{e}^{-} + 10\text{H}^{+} = \text{NH}_4^{+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,864
25	$2\text{NO}_3^{-} + 10\text{e}^{-} + 12\text{H}^{+} = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,24

26	$2\text{NO}_3^- + 8\text{e}^- + 10\text{H}^+ = \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	+1,116
27	$\text{NO}_3^- + 3\text{e}^- + 4\text{H}^+ = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
28	$\text{NO}_3^- + \text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
29	$\text{Au} - 3\text{e}^- = \text{Au}^{3+}$	+1,50
30	$\text{Pt} - 2\text{e}^- = \text{Pt}^{2+}$	+1,20
31	$\text{Au} - 3\text{e}^- + 4\text{Cl}^- = \text{AuCl}_4^-$	+1,00
32	$\text{Pt} - 4\text{e}^- + 6\text{Cl}^- = \text{PtCl}_6^{2-}$	+0,68

При отклонении от стандартных условий окислительно-восстановительные потенциалы изменяются, поэтому можно осуществить реакции, невозможные при стандартных условиях. Например, серная кислота, значения φ° которой равны нулю, 0,303, 0,36 и 0,17 В (табл. 10, строки 1, 21–23), при стандартных условиях окисляет только те металлы, которые в ряду напряжений расположены до водорода. Но концентрированная серная кислота при нагревании окисляет несколько металлов, стоящих после водорода – до серебра включительно.

Азотная кислота является сильным окислителем и может окислять все металлы, кроме золота и платины. Восстановление NO_3^- -иона при этом может происходить параллельно по нескольким полуреакциям (табл. 10, строки 24–29), поэтому при взаимодействии металлов с HNO_3 получаются смеси продуктов восстановления (NH_4NO_3 , N_2 , N_2O , NO , NO_2 и др.). Среди них термодинамически наиболее вероятным продуктом является азот, но по кинетическим причинам, которые до конца не изучены, преобладают оксиды азота NO и NO_2 . Записывая уравнения реакций металлов с азотной кислотой, обычно указывают только один продукт восстановления, которого образуется больше всего.

При взаимодействии многих металлов с азотной и концентрированной серной кислотами на поверхности металлов образуется плотная оксидная пленка, препятствующая дальнейшему окислению металла. Это явление называется пассивацией металла, оно используется для защиты металлов от коррозии.

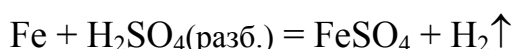
На восстановительную способность металлов влияет присутствие веществ, образующих с окисленным металлом комплексные соединения или малорастворимые продукты. Например, из сравнения полуреакций 4 – 6 в таблице 10 видно, что восстановительная способность цинка в присутствии щелочей и аммиака выше, чем при их отсутствии.

3. Взаимодействие металлов с соляной и разбавленной серной кислотами

При взаимодействии металлов с соляной и разбавленной серной кислотами окислителем является ион водорода H^+ . Поэтому с ними взаимодействуют металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода. При этом образуется соль и выделяется водород, например:



Металлы переменной валентности, проявляющие переменную степень окисления, соляной и разбавленной серной кислотами окисляются, как правило, до низших степеней окисления, например:

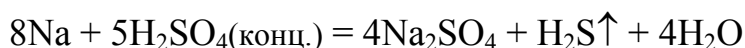


Свинец практически не взаимодействует с соляной и разбавленной серной кислотами, так как на его поверхности образуется плотная нерастворимая пленка хлорида или сульфата свинца (II).

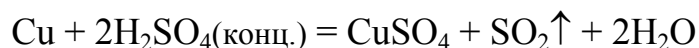
4. Взаимодействие металлов с концентрированной серной кислотой

В концентрированной серной кислоте окислителем являются сульфат-ионы SO_4^{2-} , в которых сера находится в степени окисления +6. Окисляя металл, серная кислота восстанавливается до сероводорода, серы и оксида серы (IV). Соответствующие полуреакции приведены в таблице 10 (строки 21–23). Чем левее в ряду напряжений находится металл, тем полнее восстанавливается серная кислота.

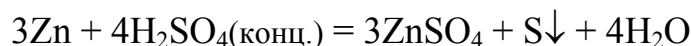
При взаимодействии с концентрированной серной кислотой активных металлов образуются соль, вода и преимущественно сероводород:



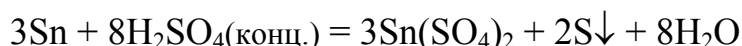
Малоактивные металлы восстанавливают концентрированную серную кислоту преимущественно до SO_2 , например:



а металлы средней активности – преимущественно до серы:



Металлы переменной валентности концентрированной H_2SO_4 окисляются, как правило, до высшей степени окисления, например:



Благородные металлы с концентрированной серной кислотой не взаимодействуют ни при каких условиях. Некоторые металлы (Al, Fe,

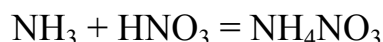
Cr, Ni, Ti, V и др.) не взаимодействуют с концентрированной серной кислотой при обычных условиях (пассивируются), но взаимодействуют при нагревании. Большое практическое значение имеет пассивация железа: концентрированную серную кислоту можно хранить в ёмкостях из обычной нелегированной стали.

Свинец с концентрированной серной кислотой взаимодействует с образованием растворимой гидросоли, оксида серы (IV) и воды:

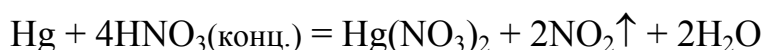
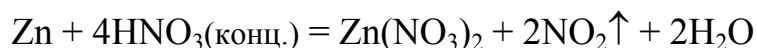
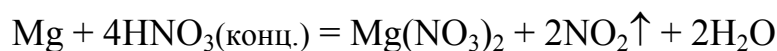


5. Взаимодействие металлов с азотной кислотой

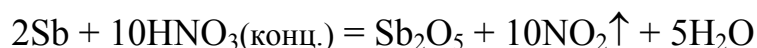
Независимо от концентрации окислителем в азотной кислоте являются нитрат-ионы NO_3^- , содержащие азот в степени окисления +5. Поэтому при взаимодействии металлов с азотной кислотой водород не выделяется. Азотная кислота окисляет все металлы за исключением самых неактивных (благородных). При этом образуются соль, вода и продукты восстановления азота (+5): NH_4NO_3 , N_2 , N_2O , NO , HNO_2 , NO_2 . Свободный аммиак не выделяется, так как он взаимодействует с азотной кислотой, образуя нитрат аммония:



При взаимодействии металлов с концентрированной азотной кислотой (30–60 % HNO_3) продуктом восстановления HNO_3 является преимущественно оксид азота (IV), независимо от природы металла, например:



Металлы переменной валентности при взаимодействии с концентрированной азотной кислотой окисляются до высшей степени окисления. При этом те металлы, которые окисляются до степени окисления +4 и выше, образуют кислоты или оксиды. Например:



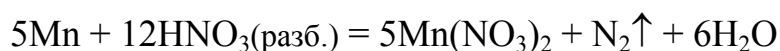
В концентрированной азотной кислоте пассивируются алюминий, хром, железо, никель, кобальт, титан и некоторые другие металлы. После обработки азотной кислотой эти металлы не взаимодействуют и с другими кислотами.

При взаимодействии металлов с разбавленной азотной кислотой продукт её восстановления зависит от восстановительных свойств металла: чем активнее металл, тем в большей степени восстанавливается азотная кислота.

Активные металлы восстанавливают разбавленную азотную кислоту максимально, т.е. образуются соль, вода и NH_4NO_3 , например:



Металлы средней активности при взаимодействии с разбавленной азотной кислотой образуют соль, воду и азот или N_2O . Чем левее металл в этом интервале (чем ближе к алюминию), тем вероятнее образование азота, например:



Малоактивные металлы при взаимодействии с разбавленной азотной кислотой образуют соль, воду и оксид азота (II), например:



Но уравнения реакций в данных примерах условны, так как в действительности получается смесь соединений азота, причем, чем выше активность металла и ниже концентрация кислоты, тем ниже степень окисления азота в том продукте, которого образуется больше других.

6. Взаимодействие металлов с «царской водкой»

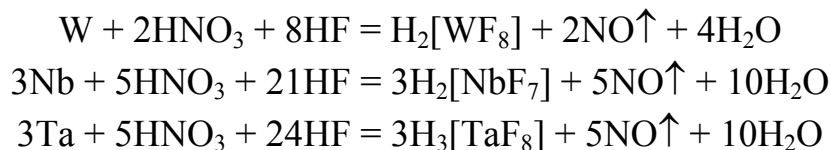
«Царской водкой» называется смесь концентрированных азотной и соляной кислот. Она применяется для окисления и перевода в растворимое состояние золота, платины и других благородных металлов.

Соляная кислота в царской водке затрачивается на образование комплексного соединения окисленного металла. Из сравнения полуреакций 29 и 30 с полуреакциями 31–32 (табл. 10) видно, что при образовании комплексных соединений золота и платины окислительно-восстановительный потенциал уменьшается, что делает возможным их окисление азотной кислотой. Уравнения реакций золота и платины с «царской водкой» записываются так:

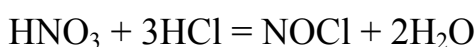


С «царской водкой» не взаимодействуют три металла: вольфрам, ниобий и тантал. Их окисляют смесью концентрированной азотной кислоты с фтороводородной, так как фтороводородная кислота образует

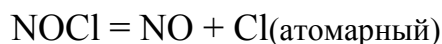
более прочные комплексные соединения, чем соляная. Уравнения реакций при этом таковы:



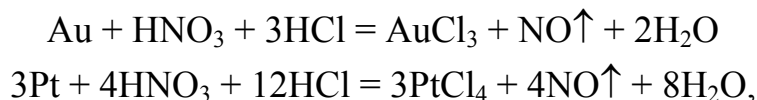
В некоторых учебных пособиях встречается другое объяснение взаимодействия благородных металлов с «царской водкой». Считают, что в этой смеси между HNO_3 и HCl происходит катализируемая благородными металлами реакция, в которой азотная кислота окисляет соляную по уравнению:



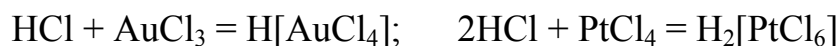
Хлорид нитрозила $NOCl$ непрочен и разлагается по уравнению:



Таким образом, окислителем металла является атомарный (т.е. очень активный) хлор в момент выделения. Поэтому продуктами взаимодействия царской водки с металлами являются соль (хлорид), вода и оксид азота (II):



а комплексные соединения образуются при последующих реакциях:



7. Взаимодействие металлов с водой

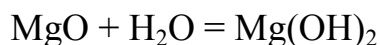
Металлы, расположенные в ряду напряжений до водорода, восстанавливают водород из растворов с концентрацией H^+ -ионов 1 моль ионов в литре. Так как концентрация ионов H^+ в воде составляет 10^{-7} моль ионов/л, то, вычисляя по уравнению Нернста потенциал H^+ -ионов для воды, получаем:

$$\varphi = 0 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-7} = -0,41 \text{ В}$$

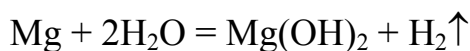
Следовательно, водород из воды могут вытеснять металлы, расположенные в ряду напряжений левее кадмия – от лития до железа.

При комнатной температуре с достаточной скоростью взаимодействуют с водой лишь щелочные и щелочноземельные металлы.

Порошкообразные магний и алюминий взаимодействуют с кипящей водой. Необходимым условием реакции является предварительное удаление оксидной пленки:



Этот процесс протекает без выделения газа. А далее вода непосредственно взаимодействует с металлом с выделением водорода:



Вода является слабым окислителем, поэтому она окисляет металлы до низших степеней окисления.

Часто наблюдается взаимодействие с водой металлов, расположенных в ряду напряжений правее железа. Оно объясняется присутствием в воде растворенного кислорода, являющегося более сильным окислителем, чем вода.

8. Взаимодействие металлов со щелочами

Щелочи являются очень слабыми окислителями, поэтому при взаимодействии металлов с растворами щелочей в роли окислителя выступает вода, потенциал которой в щелочной среде равен $-0,83 \text{ В}$:

$$\varphi = 0 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-14} = -0,83 \text{ В},$$

а щелочь является средой или комплексообразователем (полуреакция 2 в табл. 10). Следовательно, с растворами щелочей при стандартной концентрации могут взаимодействовать амфотерные металлы, образующие гидроксокомплексы или соли, подобные солям неметаллов, при условии, что потенциалы соответствующих полуреакций более отрицательны, чем $-0,83 \text{ В}$ (полуреакции 6, 13–19).

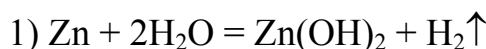
Взаимодействие металлов со щелочами можно выразить такой общей схемой:



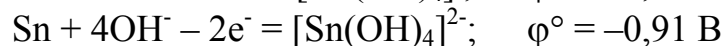
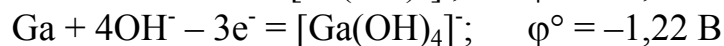
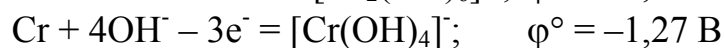
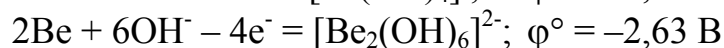
Роль щелочи в начале реакции заключается в том, что она растворяет поверхностный оксидный слой амфотерного металла, например:



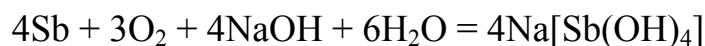
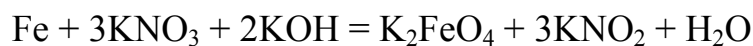
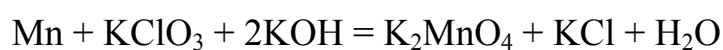
После удаления оксидной плёнки реакция протекает в две стадии:



Таким образом, с растворами щелочей взаимодействуют металлы, которые в щелочной среде образуют гидроксокомплексы и потенциалы соответствующих полуреакций которых меньше, чем $-0,83$ В, а именно:



Некоторые металлы (Fe, Ti, Re, Mn и др.) взаимодействуют со щелочами в присутствии более сильного, чем вода, окислителя (KClO_3 , KNO_3 , O_2 и др.).

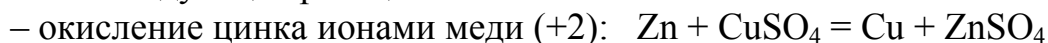


Металлы, способные взаимодействовать не только с кислотами, но и со щелочами, называются амфотерными. Неамфотерные (типичные) металлы со щелочами не взаимодействуют.

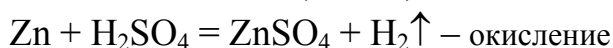
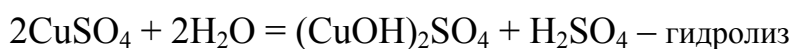
9. Взаимодействие металлов с растворами солей других металлов

Свои особенности имеют реакции металлов с растворами солей других металлов. При изучении таких реакций необходимо учитывать возможность окисления данного металла продуктами гидролиза соли.

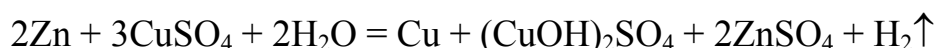
Например, при взаимодействии цинка с раствором сульфата меди возможны следующие реакции:



– окисление цинка серной кислотой, которая образуется при гидролизе сульфата меди:



Суммируя эти уравнения, получаем:



Экспериментальная часть

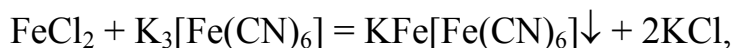
Целью работы является изучение восстановительных свойств металлов, их взаимодействия с кислотами, щелочами, водой и растворами солей.

Опыт 1. Сравнение восстановительных свойств металлов

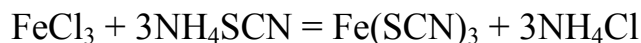
В четыре пробирки поместить по 8 капель разбавленной соляной кислоты. В первую пробирку внести кусочек магния, во вторую – железа, в третью – меди, в четвёртую – цинка. В отчёте описать наблюдения; написать уравнения реакций, объяснить, почему в третьей реакция не происходит. В выводе указать, соответствуют ли обнаруженные в опыте свойства изученных металлов их положению в ряду напряжений.

Опыт 2. Взаимодействие железа с разбавленной и концентрированной соляной кислотой

В две пробирки внести по 8–10 капель разбавленной соляной кислоты и по одному микрошпателю порошкообразного железа. Для ускорения реакции пробирки слегка подогреть. Затем в первой пробирке провести качественную реакцию на ионы железа (II):



а во второй – на ионы железа (III):



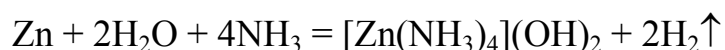
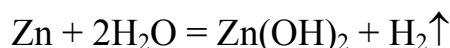
При наличии в первой пробирке ионов Fe^{2+} образуется темно-синий осадок турнбулевой сини, а во второй пробирке при наличии ионов Fe^{3+} – кроваво-красный раствор роданида трёхвалентного железа (при малой концентрации ионов Fe^{3+} наблюдается слабое окрашивание раствора).

Затем опыт повторить от начала до конца, заменив разбавленную соляную кислоту на концентрированную.

Описать опыт. Составить уравнения двух возможных реакций железа с соляной кислотой и объяснить, какая из них более вероятна и как влияет увеличение концентрации HCl на её протекание.

Опыт 3. Взаимодействие цинка с водой и раствором аммиака

В две пробирки внести по одному микрошпателю цинковой пыли. В первую прилить 15–20 капель воды, а во вторую – столько же концентрированного водного раствора аммиака. Описать наблюдения. Используя потенциалы полуреакций 3, 6, 7 (табл. 10), оценить возможность протекания реакций:

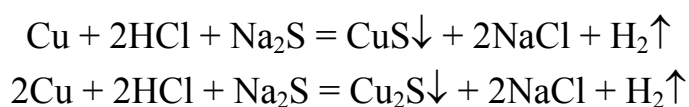


Объяснить, какая реакция и почему термодинамически более вероятна; почему в первой пробирке взаимодействие практически не идет.

Опыт 4. Взаимодействие меди с соляной кислотой в присутствии аммиака и сульфида натрия

В две пробирки внести по одному микрошпателю порошка меди. В первую прилить 10 капель концентрированного раствора аммиака, во вторую – столько же капель раствора сульфида натрия. Затем в обе пробирки прилить по 10 капель концентрированной соляной кислоты. Для сравнения в третьей пробирке провести реакцию меди с HCl при отсутствии аммиака и сульфида натрия. Описать наблюдения. На основании результатов опыта и полуреакции 11 (табл. 10) написать уравнение реакции, протекающей в первой пробирке.

Появление черного осадка во второй пробирке свидетельствует о протекании реакций:



Используя потенциалы полуреакций 9 и 10 таблицы 10 и значения произведений растворимости CuS ($6 \cdot 10^{-36}$) и Cu₂S ($1 \cdot 10^{-48}$), объяснить, какая из этих двух реакций термодинамически более вероятна. В выводе отразить влияние комплексообразования и образования осадка на восстановительные свойства меди.

Опыт 5. Пассивация железа в концентрированной серной и азотной кислотах

Три железные пластинки очистить наждачной бумагой, протравить в концентрированной соляной кислоте, промыть водой и осушить фильтровальной бумагой. Одну пластинку погрузить в пробирку с концентрированной азотной, а другую – с концентрированной серной кислотой на 1–2 мин; третью пластинку не пассивировать. Затем все пластинки погрузить в раствор сульфата меди (II). Описать наблюдения. Объяснить различное отношение пластинок к раствору CuSO₄. Написать уравнение реакции непассивированного железа с сульфатом меди (II).

В выводе сформулировать влияние обработки в концентрированных азотной и серной кислотах на восстановительные свойства железа и указать практическое значение этого явления.

Опыт 6. Взаимодействие металлов со щелочами

Небольшие количества алюминия, цинка и меди поместить в три пробирки и добавить в них по 10 капель концентрированного раствора гидроксида натрия. Описать наблюдения. Используя потенциалы полуреакций 5, 7, 12, 13 и 15 (табл. 10), объяснить, почему медь не взаимо-

действует, а алюминий и цинк взаимодействуют с раствором NaOH; написать уравнения реакций.

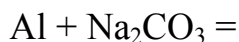
Написать также уравнения реакций алюминия и цинка с расплавленным гидроксидом натрия.

В выводе сформулировать отличительные признаки металлов, взаимодействующих со щелочами, и указать, чем отличаются реакции таких металлов с растворами и расплавами щелочей.

Опыт 7. Взаимодействие металлов с растворами солей

1. *Взаимодействие цинка с раствором сульфата меди (II)*. Поместить в пробирку кусочек цинка и прилить 8–10 капель раствора сульфата меди (II). Описать наблюдения. Составить уравнение реакции.

2. *Взаимодействие алюминия с раствором карбоната натрия*. Поместить в пробирку кусочек алюминия и прилить 6 капель раствора Na_2CO_3 . Пробирку нагреть. Описать наблюдения. Исходя из положения металлов в ряду напряжений, оценить возможность взаимодействия алюминия непосредственно с раствором карбоната натрия:



Написать уравнение гидролиза карбоната натрия в молекулярном и ионном виде. Объяснить, с каким из продуктов гидролиза взаимодействует алюминий, и написать уравнение этой реакции. Составить суммарное уравнение реакции и указать в ней окислитель и восстановитель.

В выводе по опытам 1 и 2 указать на особенность взаимодействия металлов с растворами солей.

Контролирующие задания

1. Какие металлы, из предложенных в перечне, взаимодействуют с водой при обычных условиях: Ni, Na, Mg, Fe, Cu, Ca?

2. Покажите с помощью уравнений реакции механизм взаимодействия алюминия с раствором щелочи, учитывая, что его поверхность покрыта оксидной плёнкой.

3. Напишите несколько уравнений взаимодействия цинка с азотной кислотой. Протекание какой реакции наиболее вероятно при стандартных условиях? Уравняйте её методом полуреакций.

4. Наиболее сильным окисляющим воздействием обладает смесь двух кислот – азотной и фтороводородной. Напишите уравнение реакции взаимодействия вольфрама с этой смесью.

5. Приведите формулы соединений, имеющих названия: турнбулева синь, берлинская лазурь, роданид железа (III).

6. Какое явление называется пассивацией металла?

Работа 20. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексными называются такие соединения, в узлах кристаллических решеток которых находятся комплексные ионы, устойчивые как в твердом состоянии, так и в растворах.

Комплексными ионами называются сложные ионы, в состав которых входят катионы или атомы металлов, связанные с несколькими полярными молекулами или анионами.

Рассмотрим типичный состав комплексных соединений на примере $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Частица $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ называется *комплексным ионом* (другие названия: комплекс, внутренняя сфера), а SO_4^{2-} – *внешней сферой*. Катион Cu^{2+} в комплексе называется *комплексообразователем*, а молекулы NH_3 – *лигандами*. Число лигандов, равное в этом соединении четырем, называется *координационным числом* комплексообразователя.

Комплексообразователями являются главным образом катионы металлов, а лигандами – полярные молекулы (NH_3 , H_2O) или анионы – кислотные остатки (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_2^- , SCN^-), а также гидроксид-ион OH^- . Координационное число чаще всего равно 6, 4 или 2.

По заряду комплекса эти соединения подразделяются на катионные, например $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$, анионные – $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, двойные (катион-анионные) – $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и нейтральные – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$.

По виду лигандов комплексные соединения подразделяются так:

1) аквакомплексные, лигандами являются молекулы воды, например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$;

2) амминокомплексные, лигандами являются молекулы NH_3 , например $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$;

3) гидроксокомплексные, лигандами являются OH^- -ионы, например $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$;

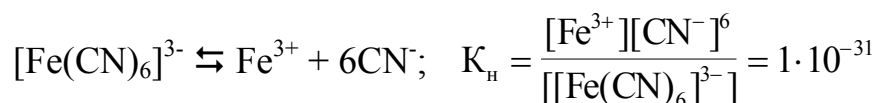
4) ацидокомплексные, лигандами являются кислотные остатки, например $\text{K}_4[\text{FeCl}_6]$;

5) смешанные, лигандами являются различные частицы, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]\text{SO}_4$.

При растворении комплексные соединения (кроме нейтральных) диссоциируют на комплексные ионы и ионы внешней сферы:



Комплексные ионы в растворах диссоциируют незначительно. Константы их диссоциации ($K_{\text{н}}$) называются *константами нестойкости*:



Номенклатура комплексных соединений изучается на практических занятиях. Напомним её с помощью примеров:

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ – гидроксид тетраамминцинка,
 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия,
 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ – гексахлороплатинат (IV) тетраамминникеля (II),
 $[\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ – тетрааквадихлоропалладий.

Экспериментальная часть

Целью работы является экспериментальное ознакомление с методами получения комплексных соединений, а также изучение их свойств.

Опыт 1. Получение соединения с комплексным анионом

В пробирку внести 3–5 капель раствора нитрата ртути (II) и добавлять по каплям раствор йодида калия до полного растворения образовавшегося вначале осадка йодида ртути (II).

Написать уравнения реакций: а) получения нерастворимого йодида ртути (II); б) взаимодействия йодида ртути (II) с иодидом калия с получением комплексного соединения, в котором координационное число комплексообразователя равно 4. Написать схемы электролитической диссоциации полученного комплексного соединения, написать выражение для константы нестойкости комплекса.

Опыт 2. Получение соединения с комплексным катионом

К 5–6 каплям раствора сульфата меди (II) добавлять 25%-й раствор аммиака до полного растворения образующегося вначале осадка гидроксида меди (II). В отчёте описать опыт. Написать: 1) уравнения реакций, приводящих к образованию осадка гидроксида меди (II) и комплексного соединения с координационным числом комплексообразователя, равным 4; 2) уравнение электролитической диссоциации всего соединения и комплексного иона; 3) выражение для константы нестойкости комплекса.

Опыт 3. Получение двойного комплексного соединения

Двойными называются такие комплексные соединения, в которых комплексами являются и катион, и анион.

Для получения одного из таких соединений в пробирку внести 3–5 капель раствора желтой кровяной соли – раствора гексацианоферрата (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 5–6 капель раствора сульфата никеля (II). К полученному осадку гексацианоферрата (II) никеля (II) $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ доба-

вить 25%-й раствор аммиака до полного растворения осадка. Одновременно наблюдать образование бледно-лиловых кристаллов комплексной соли $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

В описании опыта привести уравнения реакций образования гексацианоферрата (II) никеля (II) и взаимодействие его с аммиаком и название полученной комплексной соли. Определить заряды комплексных ионов и комплексообразователя.

Опыт 4. Ионообменные реакции с участием комплексных соединений

В одну пробирку внести 4–5 капель раствора сульфата меди (II), в другую – столько же капель хлорида железа (III). В обе пробирки внести по 2–3 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В результате ионообменных реакций в обеих пробирках образуются новые комплексные соединения: в первой $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; во второй – малорастворимый $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Второе соединение называют берлинской лазурью.

В отчёте описать опыт и наблюдения. Написать уравнения реакций и номенклатурные названия полученных соединений.

Опыт 5. Окислительно-восстановительная реакция с участием комплексного соединения

К 4–5 каплям раствора перманганата калия добавить для создания кислой среды 5–6 капель серной кислоты, а затем прибавлять по каплям раствор желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, обладающей восстановительными свойствами. Наблюдать обесцвечивание раствора.

В отчёте описать опыт и наблюдения. Написать уравнение окислительно-восстановительной реакции, в которой марганец (+7) в составе перманганата калия восстанавливается до марганца (+2), а железо (+2) в составе комплексного соединения окисляется до железа (+3) с образованием нового (какого?) комплексного соединения.

Опыт 6. Исследование прочности комплексных ионов

В двух пробирках получить осадки хлорида серебра путем взаимодействия растворов нитрата серебра и хлорида натрия (калия). В одну пробирку добавить 25%-й раствор аммиака, а в другую – раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до растворения осадков. Растворение осадков свидетельствует об образовании комплексных соединений.

В обе пробирки добавить по 2 капли раствора KI и слегка встряхнуть их. Выпадение осадка AgI в одной из пробирок указывает на непрочность комплексного иона в полученном комплексном соединении.

В отчёте написать: 1) уравнения реакций хлорида серебра с аммиаком и тиосульфатом натрия (образуются комплексные соединения с координационным числом, равным двум); 2) названия комплексных соединений; 2) схемы электролитической диссоциации комплексных соединений и выражения для констант нестойкости комплексных ионов.

Для какого комплексного иона константа нестойкости больше, какой комплексный ион прочнее? На присутствие каких ионов в растворе комплексной соли указывает появление осадка йодида серебра?

Контролирующие задания

1. Назовите основные составные части данных комплексных соединений, приведите их названия, классифицируйте по трём-четырёх признакам: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$.

2. Напишите формулу гексацианоферрата (II) никеля (II).

3. Для комплексного соединения $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ напишите уравнения первичной и вторичной диссоциации, выражение константы нестойкости.

4. Константы нестойкости комплексных ионов равны:



В растворе какого вещества концентрация ионов CN^- наибольшая?

5. Напишите уравнение реакции получения хлорид гекса амин никеля (II) взаимодействием хлорида никеля (II) с раствором аммиака.

Работа 21. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Одно из важнейших применений химии – анализ веществ. Химический анализ подразделяется на качественный и количественный. Качественным анализом производится идентификация вещества и устанавливается наличие в нём тех или иных примесей. Количественным анализом устанавливается содержание основного вещества и примесей. Качественный анализ отвечает на вопрос «что?» (присутствует в веществе), а количественный – на вопрос «сколько?».

Качественный анализ неорганических веществ основан на обнаружении в растворах этих веществ катионов и анионов с помощью характерных качественных реакций. Характерной называют реакцию, сопровождающуюся изменением окраски, выпадением осадка, растворением осадка или выделением газа. Характерная качественная реакция является *селективной*, т.е. с ее помощью данный элемент обнаруживается в

присутствии многих других элементов. Важной характеристикой качественной реакции является ее *чувствительность*. Чувствительность выражается наименьшей концентрацией раствора, при которой данный элемент еще может быть уверенно обнаружен без предварительной обработки раствора с целью увеличения его концентрации.

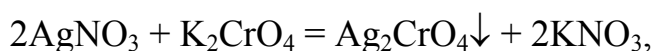
Экспериментальная часть

Целью работы является проведение характерных реакций на катионы и анионы и ознакомление с внешними проявлениями качественных реакций.

Опыт 1. Качественные реакции на катионы серебра

Для обнаружения катионов Ag^+ используются его реакции с хроматом калия, щелочами и галогенидами щелочных металлов.

1. Хромат калия образует с ионами Ag^+ кирпично-красный осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 :

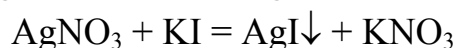
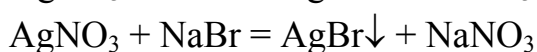
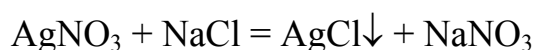


который растворяется в азотной кислоте и растворе аммиака, но не растворяется в уксусной кислоте.

2. Щёлочи (NaOH или KOH) образуют с ионами Ag^+ осадок AgOH , разлагающийся с образованием оксида серебра (I) бурого цвета:



3. Растворы галогенидов металлов образуют с ионами Ag^+ белый творожистый осадок хлорида, бледно-зеленый – бромида и желтый – йодида серебра:



Осадок хлорида серебра хорошо растворяется в растворе аммиака с образованием комплексного соединения:

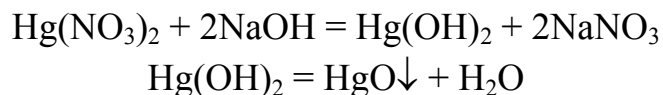


Бромид серебра растворяется в NH_4OH частично, а йодид серебра практически нерастворим.

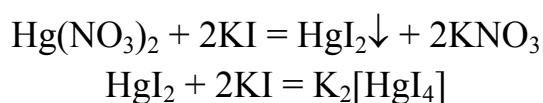
Провести все указанные реакции, написать их уравнения и указать признаки, по которым обнаруживаются катионы серебра. Сделать вывод о том, какая из реакций является наиболее чувствительной.

Опыт 2. Качественные реакции на катионы ртути

1. Щелочи образуют с солями ртути (II) желтый осадок HgO, так как образующийся по ионообменной реакции гидроксид ртути (II) неустойчив:



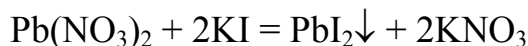
2. Йодид калия образует с ионами Hg²⁺ оранжево-красный осадок йодида ртути (II), который в избытке реактива растворяется, образуя в растворе бесцветное устойчивое комплексное соединение тетраiodогидрат (II) калия:



Провести реакции, указать признаки обнаружения катионов Hg²⁺ и сделать вывод о том, какая из этих реакций является более чувствительной.

Опыт 3. Качественные реакции на катионы свинца

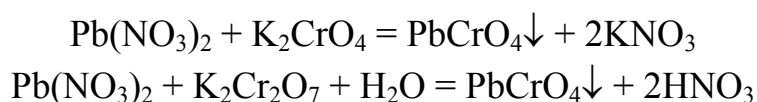
1. Йодид калия образует с ионами Pb²⁺ осадок йодида свинца (II) желтого цвета:



К полученному осадку прибавить 4–5 капель воды и столько же капель 2 н. уксусной кислоты и нагреть. При этом осадок растворяется, но при охлаждении (погружении пробирки в холодную воду) йодид свинца (II) снова появляется в виде блестящих золотистых кристаллов.

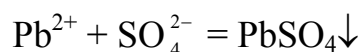
Эта специфическая для Pb²⁺ реакция является одной из наиболее красивых реакций в аналитической химии.

2. Хромат и дихромат калия образуют с катионами Pb²⁺ один и тот же осадок – хромат свинца (II) желтого цвета:



Осадок растворяется в растворах щелочей, в растворе аммиака и в уксусной кислоте. Эта реакция на ионы Pb²⁺ является наиболее чувствительной.

3. Серная кислота и растворимые сульфаты осаждают ион Pb²⁺ в виде белого осадка сульфата свинца (II):

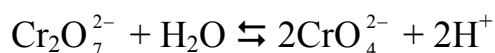


Осадок растворим при нагревании в растворах щелочей, вследствие образования тетрагидроксоплюмбатов (II):

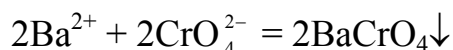


Опыт 4. Качественные реакции на катионы бария

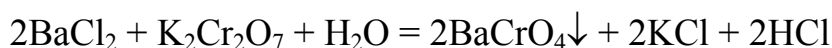
Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образует с ионами Ba^{2+} желтый осадок BaCrO_4 , а не BaCr_2O_7 , как можно было бы ожидать. Объясняется это тем, что в растворе дихромата калия имеются ионы CrO_4^{2-} , которые образуются в результате взаимодействия ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с водой по обратной реакции:



Концентрация ионов CrO_4^{2-} невелика, но все же достаточна для того, чтобы образовался осадок BaCrO_4 , произведение растворимости которого намного меньше, чем произведение растворимости дихромата бария:



При сложении обоих уравнений получают общее уравнение этой специфической реакции:



Осадок хромата бария растворим в сильных кислотах. Сильная кислота HCl образуется при самой реакции, поэтому полного осаждения BaCrO_4 не происходит. Но если к исходному раствору хлорида бария прибавить избыток ацетата натрия, то соляная кислота будет взаимодействовать с ним с образованием слабой уксусной кислоты ($\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$), в которой BaCrO_4 нерастворим. Для проведения опыта внести в пробирку 2–3 капли раствора BaCl_2 , добавить 5–6 капель раствора ацетата натрия и добавлять раствор дихромата калия, наблюдая образование желтого осадка хромата бария.

Ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} с дихроматом калия осадков не образуют и обнаружению бария не мешают, поэтому рассмотренная реакция применяется не только для открытия ионов Ba^{2+} , но и для отделения их от ионов кальция и стронция.

Осадок BaCrO_4 образуется также при действии на растворы солей бария хроматом калия K_2CrO_4 (проведите реакцию). Но хромат калия

образует такой же желтый осадок SrCrO_4 с ионами Sr^{2+} , поэтому данная реакция уже не является специфической.

Опыт 5. Качественные реакции на катионы железа

Железо в виде катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} постоянно присутствует в грунтовых водах Западной Сибири. Для обнаружения этих катионов используется несколько высокочувствительных реакций.

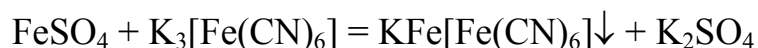
а) Обнаружение ионов Fe^{2+}

1. Щелочи NaOH и KOH , а также гидроксид аммония NH_4OH образуют с ионами Fe^{2+} зеленый осадок гидроксида железа (II). Осадок растворим только в кислотах, так как $\text{Fe}(\text{OH})_2$ обладает преимущественно основными свойствами. При перемешивании стеклянной палочкой зеленый осадок становится бурым вследствие окисления кислородом воздуха до $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Ход опыта. Несколько микрокристалликов сульфата железа (II) или соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворить в 20 каплях воды и разделить раствор на две примерно равные части, отлив половину во вторую пробирку для проведения следующего опыта. В первую пробирку добавить 2–3 капли раствора щелочи или гидроксида аммония. Образуется нерастворимый гидроксид железа (II) светло-зеленого цвета. Перемешать раствор стеклянной палочкой. Что происходит с осадком?

В отчете написать уравнения реакций образования гидроксида железа (II) и его окисления кислородом при участии воды.

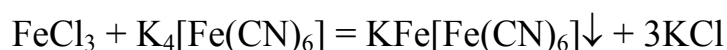
2. Гексацианоферрат (III) калия образует с ионом Fe^{2+} синий осадок комплексного соединения – «турнбулевой сини»:



Эта реакция – наиболее чувствительная на ионы железа (II). Она проводится во второй пробирке с раствором сульфата железа (II) добавлением (по каплям) гексацианоферрата (III) калия. Осадок обычно образуется уже после добавления первой капли этого реактива.

б) Обнаружение ионов Fe^{3+}

1. Гексацианоферрат (II) калия образует с ионом Fe^{3+} темно-синий осадок комплексного соединения – «берлинской лазури»:



Ход опыта. Поместить в пробирку одну каплю раствора FeCl_3 , разбавить его водой (6–8 капель) и внести 1–2 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

В отчете описать опыт и объяснить, чем отличается берлинская лазурь от турнбулевой сини. Для правильного ответа на этот вопрос необходимо определить степени окисления атомов железа в обоих соединениях и ознакомиться с соответствующим материалом в учебных пособиях.

2. Роданид аммония NH_4SCN или калия KSCN образует с ионами Fe^{3+} роданид железа $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, окрашивающий раствор в кроваво-красный цвет:

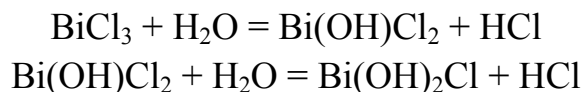


Эта реакция наиболее чувствительная на ионы Fe^{3+} , однако, она не всегда надежна, так как ряд веществ, образующих комплексы с ионом Fe^{3+} , мешают появлению окраски. К таким веществам относятся фториды, фосфорная кислота, соли щавелевой кислоты.

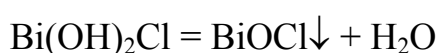
Провести опыт, добавляя в разбавленный раствор хлорида железа (III) роданид аммония; убедиться в появлении кроваво-красной окраски раствора. Написать уравнение реакции в молекулярном виде.

Опыт 6. Качественные реакции на катионы висмута

1. При гидролизе солей висмута (III) образуется белый осадок оксосоли. Сначала на первой и второй ступенях гидролиза образуются гидроксосоли:



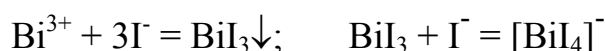
Но хлорид дигидроксовисмута (III) $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$ неустойчив, и самопроизвольно разлагается с образованием нерастворимой оксосоли и воды:



При обработке осадка кислотой он растворяется, но при повторном разбавлении водой снова образуется: оксосоль снова выпадает в осадок.

Провести и описать опыт. Уравнения реакций гидролиза написать в молекулярном и ионном виде.

2. Иодид калия KI взаимодействует с катионами Bi^{3+} с образованием черного осадка BiI_3 , который в избытке KI растворяется с образованием комплексных ионов $[\text{BiI}_4]^-$ оранжевого цвета:



При умеренном разбавлении водой комплекс разлагается и из раствора снова выпадает черный осадок BiI_3 , а при сильном разбавлении

вместо BiI_3 образуется оранжевый осадок оксосоли – йодида оксовисмута (III):



Провести опыт, написать молекулярные уравнения реакций.

3. Тетрагидроксостаннаты (II) натрия и калия восстанавливают ион Bi^{3+} до металлического висмута, который образуется в виде осадка черного цвета. Для выполнения реакции к 2 каплям раствора хлорида олова (II) прибавляют 8–10 капель 2 н. раствора NaOH или KOH , чтобы первоначально выпавший осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$ растворился с образованием тетрагидроксостанната (II):



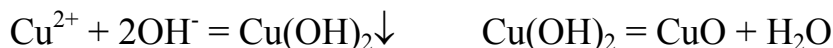
К полученному раствору, содержащему избыток щелочи, прибавляют каплю раствора соли висмута (III). При этом образуется черный осадок металлического висмута:



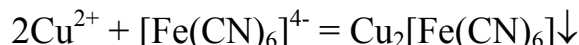
Провести и описать опыт, написать уравнения реакций в молекулярном виде.

Опыт 7. Качественные реакции на катионы меди

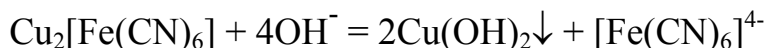
1. Щелочи NaOH и KOH образуют с ионами Cu^{2+} голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$, чернеющий при нагревании вследствие превращения в оксид:



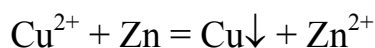
2. Гексацианоферрат (II) калия в нейтральной или слабокислой среде образует с ионом Cu^{2+} осадок гексацианоферрата (II) меди красноватого цвета:



Осадок нерастворим в разбавленных кислотах, но разлагается при действии щелочей:



3. Металлический алюминий, цинк и железо восстанавливают ионы Cu^{2+} до металла, выпадающего в осадок в виде красной губчатой массы:



Металл-восстановитель может быть в любом виде, но лучше всего реакция наблюдается при их использовании в виде порошка.

Провести все реакции и сравнить их наглядность и чувствительность.

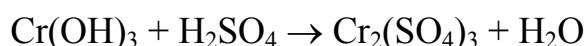
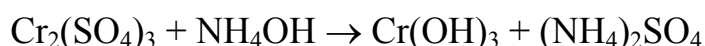
Опыт 8. Качественные реакции на хром

Хром в растворах может находиться как в виде катионов Cr^{3+} , так и в виде анионов CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

а) Обнаружение катиона Cr^{3+}

Гидроксид аммония образует с катионами Cr^{3+} осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ серо-фиолетового или серо-зеленого цвета, обладающего амфотерными свойствами.

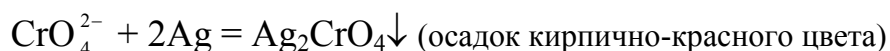
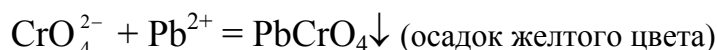
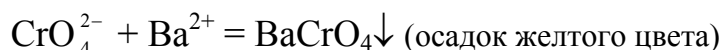
Ход опыта. К 5 каплям раствора сульфата хрома (III) прибавить столько же капель раствора NH_4OH . Полученный осадок разделить в две пробирки. В одной растворить осадок добавлением раствора серной кислоты, а в другой – гидроксида натрия. Схемы реакций:



Пробирку с ярко-зеленым раствором тетрагидроксохромата (III) натрия нагреть на пламени спиртовки; при этом комплекс разлагается с выпадением в осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$. В отчете описать опыт и написать все уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

б) Обнаружение ионов CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

1. Образование нерастворимых хроматов. Ионы CrO_4^{2-} образуют с катионами Ba^{2+} , Pb^{2+} и с Ag^+ нерастворимые хроматы:



При проведении реакций раствор необходимо подкислять уксусной кислотой для более полного протекания реакций.

2. Восстановление хрома (VI) в хром (III). В качестве восстановителей можно использовать сульфит натрия, нитрит натрия, сероводород, этиловый спирт, соли железа (II) и другие; восстановление проводить в кислой среде. Аналитическим признаком реакции является изменение окраски раствора: растворы хроматов имеют желтую окраску, растворы

дихроматов – оранжевую, а растворы солей трехвалентного хрома – зеленую или фиолетовую.

При выполнении реакции в раствор $K_2Cr_2O_7$ (5–6 капель), подкисленный серной кислотой (3–4 капли), внести микрошпатель кристаллического сульфита натрия. Описать опыт и привести уравнение реакции.

Опыт 9. Качественная реакция на сульфат-анионы

Самая известная качественная реакция на ионы SO_4^{2-} – это образование сульфата бария, который нерастворим не только в воде, но и в кислотах (этим $BaSO_4$ отличается от солей бария с другими анионами).

Провести реакцию между Na_2SO_4 и $BaCl_2$ и убедиться в том, что белый осадок $BaSO_4$ не растворяется в серной, соляной и азотной кислотах. Написать уравнение качественной реакции в молекулярном и ионном виде.

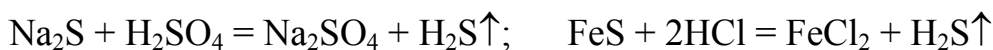
Опыт 10. Качественная реакция на карбонат-ионы

Хлорид бария $BaCl_2$ осаждает ионы CO_3^{2-} в виде белого осадка $BaCO_3$, который растворяется в соляной, азотной и уксусной кислотах с выделением углекислого газа. При действии на $BaCO_3$ серной кислоты он превращается в менее растворимый сульфат бария также с выделением CO_2 .

При выполнении реакции к раствору Na_2CO_3 добавлять раствор $BaCl_2$, наблюдая образование осадка $BaCO_3$. После отстаивания слить с осадка жидкость и подействовать на осадок соляной или азотной кислотой, наблюдая выделение CO_2 . Уравнения реакций привести в молекулярном и ионном виде.

Опыт 11. Качественные реакции на сульфид-ионы

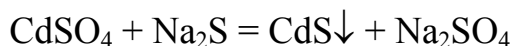
1. Кислоты взаимодействуют с сульфидами с образованием сероводорода:



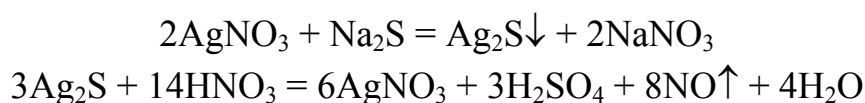
Выделение сероводорода обнаруживается по запаху тухлых яиц, а также по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли свинца (II):



2. Соли кадмия образуют с ионами S^{2-} характерный ярко-желтый осадок сульфида кадмия CdS :



3. Нитрат серебра образует с ионами S^{2-} черный осадок Ag_2S . Осадок не растворяется в растворе аммиака, но растворяется при нагревании в разбавленной азотной кислоте:



Провести все описанные реакции и оценить их чувствительность.

Опыт 12. Качественные реакции на галогенид-ионы

Ионы Cl^- , Br^- и I^- обнаруживаются с помощью нитрата серебра, концентрированной серной кислоты, действием окислителей и других качественных реакций.

1. Нитрат серебра образует с галогенид-ионами белый творожистый осадок $AgCl$, желтоватый осадок $AgBr$ и желтый осадок AgI .

Осадок $AgCl$ не растворяется в кислотах, но легко растворяется при действии веществ, способных связывать ион Ag^+ в комплексы, например: NH_4OH , $Na_2S_2O_3$, KCN . В случае NH_4OH реакция идет по уравнению:

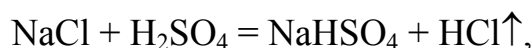


Осадок $AgBr$ также нерастворим в кислотах, а в аммиаке он растворяется частично, так как его произведение растворимости ($7,7 \cdot 10^{-13}$) меньше произведения растворимости $AgCl$ ($1,6 \cdot 10^{-10}$).

Осадок AgI с еще меньшим значением произведения растворимости ($1,5 \cdot 10^{-16}$) не растворяется в HNO_3 и NH_4OH , но растворяется в тиосульфате натрия:

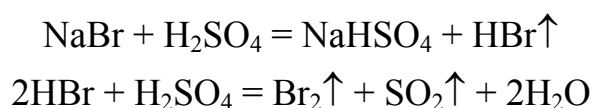


2. Концентрированная серная кислота при действии на сухие хлориды выделяет из них газообразный хлороводород:



который обнаруживается по резкому запаху и по покраснению влажной синей лакмусовой бумаге, поднесенной к пробирке.

При действии концентрированной H_2SO_4 на твердые бромиды выделяется газообразный бромоводород, который частично окисляется серной кислотой до свободного брома, что заметно по буроватой окраске выделяющихся паров. Уравнения реакций:



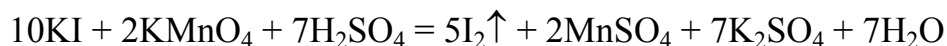
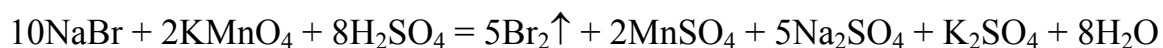
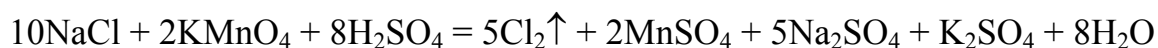
Концентрированная серная кислота окисляет сухие йодиды до свободного йода и восстанавливается при этом до сероводорода:



Образующийся йод окрашивает раствор в бурый цвет, а сероводород обнаруживается по запаху тухлых яиц, а также по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли свинца (II).

3. Действие окислителей. Потенциал φ° хлорид-ионов при их окислении до свободного хлора ($2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2$) равен 1,36 В. Поэтому для окисления этих ионов используются окислители с более высоким потенциалом: KMnO_4 , PbO_2 , KClO_3 и др. Все окислители, способные окислять хлорид-ионы, легко окисляют бромид- и йодид-ионы, потенциалы которых ниже, чем у хлорид-ионов.

При проведении реакций (*под тягой!*) действовать перманганатом калия на подкисленные растворы NaCl , NaBr и KI . Уравнения реакций:



Выделение хлора в первой реакции обнаруживается по желто-зеленому цвету этого газа, запаху и посинению йодкрахмальной бумаги, поднесенной к отверстию пробирки.

Примечание. Йодкрахмальной называется бумага, смоченная растворами крахмала и KI . При взаимодействии KI с хлором образуется свободный йод, дающий с крахмалом синее окрашивание.

Образование брома во второй реакции обнаруживается потому, что раствор в пробирке буреет. Если в пробирку внести несколько капель органического растворителя (CCl_4 , CS_2 , толуол и т.д.) и взболтать, то бром экстрагируется в органический растворитель и окрашивает его в характерный для брома красновато-бурый цвет.

Образование йода в третьей пробирке обнаруживается по окрашиванию раствора в бурый цвет. Органические растворители, добавленные в пробирку, окрашиваются йодом в красивый фиолетовый цвет.

Провести реакции и оценить их селективность и чувствительность.

Контролирующие задания

1. Какие реакции называются характерными?
2. Напишите уравнения диссоциации следующих веществ: дихромат натрия, нитрат свинца (II), гексацианоферрата (III) калия.

3. Заполните таблицу:

Катион	Качественные реактивы
Fe^{3+}	
Ag^+	
Pb^{2+}	
Ba^{2+}	

4. В подземных водах Западной Сибири возможно присутствие растворимых соединений железа (II). Приведите качественные реакции обнаружения катиона этого металла.

5. Предложите способ идентификации солей: хлорид натрия, хлорид меди (II) и хлорид алюминия.

6. Серная кислота используется в качественном анализе. Какие катионы и анионы можно обнаружить с помощью серной кислоты?

Работа 22. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

Жесткость воды обусловлена содержанием в ней растворимых солей кальция, магния, железа: нитратов, хлоридов, гидрокарбонатов и др. Различают жесткость временную и постоянную. Временная жесткость обусловлена содержанием гидрокарбонатов: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, постоянная – содержанием хлоридов, нитратов, сульфатов этих металлов: CaCl_2 , MgCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и др. Сумма постоянной и временной жесткости составляет общую жесткость:

$$J_{\text{общ.}} = J_{\text{пост.}} + J_{\text{врем.}}$$

Жесткость воды оценивается числом миллимоль-эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в одном литре воды. Единица жесткости – ммоль/л. Для определения численного значения одного ммоль ионов кальция и магния используются соотношения:

$$M_{\text{эк}}(\text{Ca}^{2+}) = \frac{A_r(\text{Ca})}{V} = \frac{40,08}{2} = 20,04 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Mg}^{2+}) = \frac{A_r(\text{Mg})}{V} = \frac{24,31}{2} = 12,15 \text{ г/моль},$$

где V – стехиометрическая валентность кальция и магния, равная двум.

Из этих соотношений следует, что один миллимоль Ca^{2+} приблизительно равен 20 мг ионов кальция, а один миллимоль Mg^{2+} – 12 мг ионов магния.

Классификация воды по степени жесткости приведена в табл. 11.

Таблица 11

Характеристика жесткости воды

Число ммоль/л ионов Mg^{2+} и Ca^{2+}	Характеристика жесткости воды
< 4	Мягкая
4 ÷ 8	Умеренно-жесткая
8 ÷ 12	Жесткая
> 12	Очень жесткая

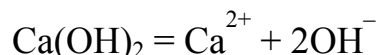
Жесткая вода непригодна для многих технических целей, поэтому снижение жесткости (умягчение воды) является важной задачей. Эта задача решается в технике тремя способами: физическим, химическим и физико-химическим. Сущность этих методов заключается в удалении из воды катионов металлов.

Физический способ основан на термическом разложении солей:

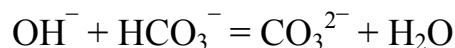
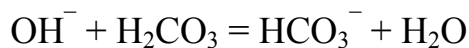


Таким образом, после выпадения осадков содержание ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} в воде уменьшается. Этот способ пригоден лишь для устранения временной жесткости воды, так как сульфаты, нитраты и хлориды этих металлов при нагревании и кипячении воды остаются в растворе. В промышленных масштабах этот метод применяется в тех случаях, когда вода должна подогреться, согласно технологии, в других аппаратах.

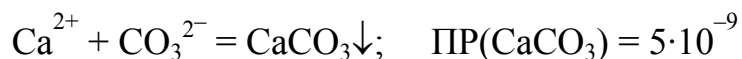
Химический способ основан на удалении из воды ионов кальция, магния, железа за счет перевода их в малорастворимые соединения: карбонаты, гидроксиды, тетрабораты и др. Для этого к жесткой воде добавляют реагенты – осадители. Обычно добавляют гашеную известь. В результате электролитической диссоциации извести:



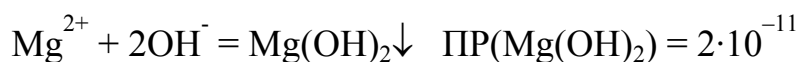
возрастает рН воды, что в соответствии с принципом Ле Шателье приводит к смещению равновесия реакций:



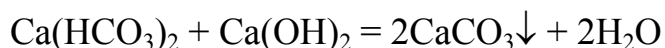
в сторону образования карбонат-ионов, в результате чего достигается произведение растворимости карбоната кальция и он выпадает в осадок:



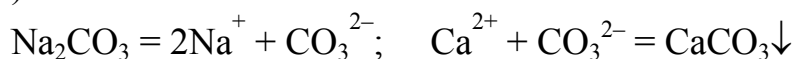
Кроме того, при увеличении концентрации гидроксид-ионов достигается произведение растворимости гидроксида магния, и он также выпадает в осадок:



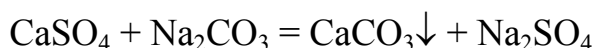
Реакции, протекающие при введении извести, можно записать уравнениями в молекулярном виде:



Метод известкования непригоден для снижения постоянной жесткости. Для этих целей необходимо вводить растворимую соль, содержащую карбонат-ионы. Обычно в воду добавляют карбонат натрия, который при диссоциации дает ионы CO_3^{2-} , связывающие катионы кальция (магния):

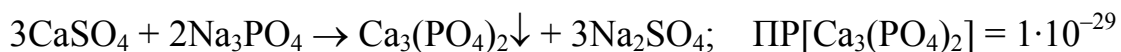


В молекулярном виде этот способ можно записать уравнением:



Почему для устранения постоянной жесткости не проводят осаждения сульфатов? Сравнение значений произведения растворимости сульфата кальция ($6 \cdot 10^{-6}$) и карбоната кальция ($5 \cdot 10^{-9}$) показывает, что связывание ионов кальция в виде CaCO_3 является более прочным.

Учитывая, что ортофосфаты еще менее растворимы, чем карбонаты, более полного устранения жесткости можно достичь с помощью реагента-осадителя ортофосфата натрия:



Химические методы связаны с расходом реагентов, поэтому в последние годы широкое распространение получил физико-химический метод – метод ионного обмена.

Физико-химический метод умягчения воды основан на использовании ионообменных смол, в которых ионы натрия или водорода, закрепленные на твердой полимерной матрице, способны замещаться на катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , содержащиеся в воде:



где R^{2-} – радикал полимерной цепи.

Через колонку, заполненную гранулами ионообменника, прокачивают жесткую воду, которая, проходя слой гранул, обменивает катионы

кальция и магния на катионы водорода, в результате чего снижается как временная, так и постоянная жесткость.

Оценка жесткости воды и категории жесткости производится, согласно таблице 9, если известны значения хотя бы одного из экспериментальных данных:

- 1) масса содержащихся в воде солей;
- 2) объем реактива, используемого на титрование воды;
- 3) количество или масса реагента, необходимого для устранения жесткости.

Рассмотрим на примерах расчет жесткости воды с использованием этих данных.

Пример 1. Вычислить временную жесткость, если в одном литре воды содержится 60,12 мг ионов Ca^{2+} и 28,37 мг ионов Mg^{2+} .

Решение. Число ммоль эквивалентов ионов кальция вычисляем из соотношения:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ ммоль } \text{Ca}^{2+} & \text{—} & 20,04 \text{ мг } \text{Ca}^{2+} \\ x & \text{—} & 60,12 \text{ мг } \text{Ca}^{2+} \end{array}$$

$$x = \frac{60,12}{20,04} = 3 \text{ ммоль}$$

Число ммоль эквивалентов Mg^{2+} определяем аналогично:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ ммоль } \text{Mg}^{2+} & \text{—} & 12,15 \text{ мг } \text{Mg}^{2+} \\ x & \text{—} & 28,37 \text{ мг } \text{Mg} \end{array}$$

$$x = \frac{28,37}{12,15} = 2,5 \text{ ммоль}$$

Общее число ммоль эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в расчете на один литр воды составляет:

$$\text{Ж} = 3 + 2,5 = 5,5 \text{ ммоль/л}$$

следовательно, вода умеренно жесткая.

Пример 2. Определить временную жесткость воды, содержащую гидрокарбонат магния, если на титрование 100 мл этой воды израсходовано 8,00 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты.

Решение. При титровании жесткой воды соляной кислотой происходит следующая химическая реакция:



В соответствии с законом эквивалентов, количества эквивалентов участвующих в реакции веществ должно быть одинаковыми, следовательно:

$$C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O}) = C_{\text{эк}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}),$$

где $V(\text{H}_2\text{O})$ – объем титруемой жесткой воды, $V(\text{HCl})$ – объем раствора HCl , израсходованный на титрование, $C_{\text{эк}}(\text{HCl})$ – эквивалентная концентрация соляной кислоты; $C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{O})$ – эквивалентная концентрация солей жесткости в воде.

Из этой формулы:

$$C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1}{0,1} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л} = 8 \text{ ммоль / л},$$

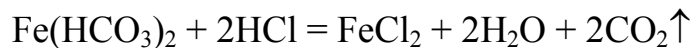
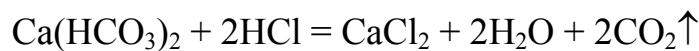
следовательно, вода жесткая.

Экспериментальная часть

Целью работы является определение жесткости водопроводной воды.

Опыт 1. Определение временной жесткости

Временная жесткость определяется титрованием исследуемой воды децинормальным раствором соляной кислоты в присутствии индикатора метилоранжа. При титровании протекают реакции:



Ход опыта. 1. В большой химический стакан налить воду из водопроводного крана, дать отстояться 10 минут.

2. Отмерить мерной пипеткой 50 мл исследуемой воды из стакана. Операцию повторить три раза, набрав по 50 мл воды в три конические колбы.

3. Добавить в каждую колбу по 2–3 капли метилоранжа.

4. Заполнить мерную бюретку децинормальным раствором соляной кислоты до верхнего (нулевого) деления. Предварительно ополоснуть её этим раствором. Проследить за тем, чтобы кислотой был заполнен нижний оттянутый конец бюретки.

Перед каждым следующим титрованием бюретку заполнять кислотой до нулевого значения.

5. Провести три титрования жесткой воды соляной кислотой до исчезновения желтой окраски и появления оранжевого (но не розового!) цвета раствора. Для этого в колбу для титрования медленно (по капле!) вводить раствор из бюретки, нажимая на бусинку в резиновой трубочке

бюретки большим и указательным пальцами левой руки, а правой непрерывно перемешивая содержимое колбы. При появлении оранжевого цвета титрование прекратить и записать объем использованной на титрование кислоты.

Напоминаем, что в момент отсчета показания бюретки глаза экспериментатора должны находиться на уровне нижнего мениска раствора.

Результаты опыта занести в таблицу.

6. Пользуясь примером 2, вычислить временную жесткость воды и сделать вывод о том, к какой категории жесткости она относится.

№ опыта	Объем жесткой воды $V(\text{H}_2\text{O})$, мл	Объем раствора кислоты, мл	Средний объем кислоты $V(\text{HCl})$, мл
1			
2			
3			

Опыт 2. Определение общей жесткости

Общую жесткость воды определяют комплексометрическим титрованием с применением реактива ЭДТА (сокращённое название органического соединения этилендиаминтетрауксусной кислоты).

Заполнить бюретку раствором ЭДТА (0,02 н.). Отмерить пипеткой указанный преподавателем объем анализируемой воды и перенести её в коническую колбу для титрования. Долить дистиллированной воды до общего объема 100 мл. Добавить 5 мл буферного раствора $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ (для поддержания pH в интервале 9–10) и 2–3 капли индикатора эриохрома черного, при котором раствор окрасится в красный цвет.

Перемешать раствор и сразу титровать из бюретки раствором ЭДТА до перехода красной окраски в синюю.

Титрование повторить три раза, как в предыдущем опыте. Результаты записать в таблицу, которая по форме подобна таблице в опыте 1.

Рассчитать общую жесткость по такой же формуле, что и временную, только вместо объема и эквивалентной концентрации соляной кислоты брать объем ЭДТА и ее концентрацию.

Постоянную жесткость определить из соотношения:

$$J_{\text{пост}} = J_{\text{общ}} - J_{\text{врем}}$$

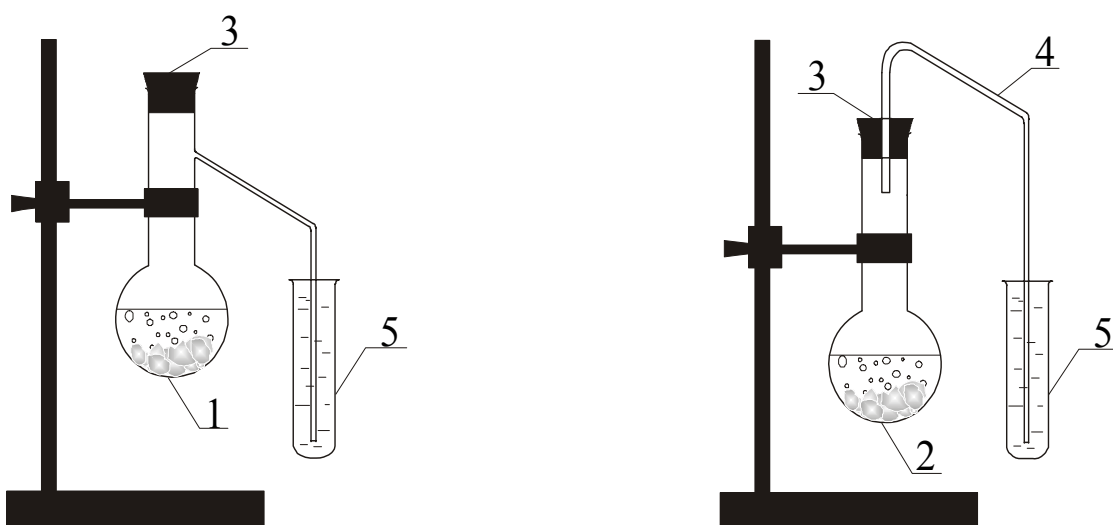
Сделать вывод по работе, указать характеристику жесткости воды.

Контролирующие задания

1. Содержанием солей каких металлов обусловлена жесткость воды?
2. Чем отличается временная жесткость от постоянной?
3. В каких единицах измеряется жесткость воды?
4. Предложите несколько способов умягчения воды, содержащей гидрокарбонат и сульфат железа (II).
5. Рассчитайте временную жесткость воды, содержащую гидрокарбонат кальция, если на титрование 50 мл этой воды израсходовано 3 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты.

Часть II

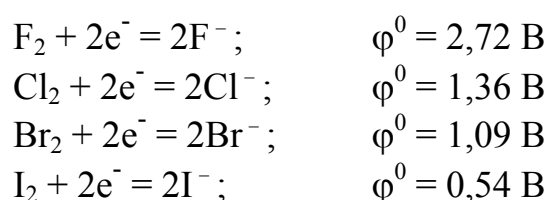
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Работа 1. ГАЛОГЕНЫ

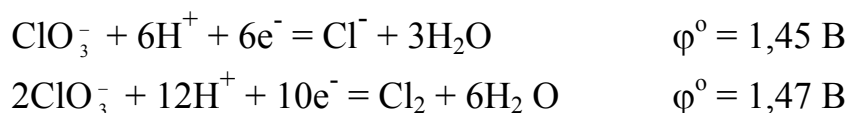
Галогены (фтор, хлор, бром, йод) находятся в земной коре а также в воде океанов, морей и соленых озер в составе их солей – галогенидов: NaCl, KCl, NaBr, KBr, NaI, KI, CaF₂ и др. Из этих соединений галогены получают для технических и лабораторных целей химическими и электрохимическими методами.

Будучи неметаллами, галогены являются окислителями, но их окислительные свойства в ряду фтор–хлор–бром–йод уменьшаются, о чем свидетельствуют значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций:



Большое техническое значение имеют галогеноводороды (HF, HCl, HBr, HI), в особенности хлороводород и его водный раствор – соляная кислота. В этих соединениях галогены находятся в отрицательной степени окисления (–1), поэтому они являются восстановителями. Восстановительные свойства галогеноводородов возрастают в порядке, обратном увеличению окислительных свойств галогенов. Таким образом, наиболее сильным восстановителем является йодоводород.

Среди многочисленных соединений галогенов в положительных степенях окисления особое место занимает хлорат калия KClO₃ (бертолетова соль). Это соединение является сильным окислителем, его окислительные свойства проявляются и в растворенном, и в расплавленном, и в твердом состояниях. В растворах хлорат калия восстанавливается до хлорида калия или до свободного хлора. В кислой среде при стандартных условиях окислительные свойства хлорат-ионов характеризуются следующими значениями окислительно-восстановительных потенциалов:



Хлорат калия в твердом порошкообразном состоянии входит в состав спичек, зажигательных смесей, осветительных ракет и составы для фейерверков. В этом случае его окислительные свойства объясняются разложением при нагревании с выделением кислорода по уравнению:



Экспериментальная часть

Целью работы является:

- 1) ознакомление с лабораторными методами получения галогенов и их соединений с водородом;
- 2) изучение окислительно-восстановительных свойств галогенов и их важнейших соединений;
- 3) проведение качественных реакций на галогены и галогенид-ионы.

Опыт 1. Получение галогенов

В три сухие пробирки внести по одному микрошпателю KCl , KBr и KI (или $NaCl$, $NaBr$, NaI) и по одному микрошпателю любого окислителя из числа $KMnO_4$, MnO_2 или $K_2Cr_2O_7$. Вещества в пробирках перемешать встряхиванием. Во все пробирки добавить по 2–3 капли концентрированной серной кислоты и наблюдать выделение газообразного хлора, брома и йода, отличающихся окраской. Галогены являются ядовитыми веществами, поэтому опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

Убедившись в протекании реакции, в пробирки внести по 5–6 капель тиосульфата натрия, который подавляет выделение галогенов, восстанавливая их до безвредных галогенидов.

Хлор можно также получить из соляной кислоты. Для этого в пробирку внести микрошпатель окислителя ($KMnO_4$ или MnO_2) и 2–3 капли концентрированной соляной кислоты. Убедившись в протекании реакции, добавить в пробирку 5–6 капель $Na_2S_2O_3$.

В отчете описать опыт, написать уравнения реакций и указать окраску галогенов. Все реакции уравнивать методом полуреакций.

В выводе сформулировать сущность лабораторного метода получения галогенов и объяснить, почему этот метод неприменим для получения фтора.

Опыт 2. Получение галогеноводородов

1. Получение хлороводорода. В сухую пробирку внести один микрошпатель кристаллического хлорида натрия и добавить 4–5 капель концентрированной серной кислоты. Вспучивание хлорида натрия и выделение газа свидетельствуют о протекании реакции. Поднести к пробирке смоченную водой синюю лакмусовую бумагу (вместо лакмуса можно использовать универсальную индикаторную бумагу) и наблюдать изменение её окраски. В отчете описать опыт, написать уравнение

реакции и объяснить изменение окраски индикатора. Объяснить, почему в опыте используется твердый хлорид натрия и концентрированная кислота, а не раствор соли и не разбавленная кислота.

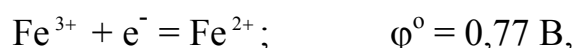
2. *Получение бромоводорода и йодоводорода.* В две сухие пробирки внести по одному микрошпателью кристаллических солей: бромида и йодида натрия (или калия). Добавить к ним по 4–5 капель концентрированной ортофосфорной кислоты. Пробирки слегка подогреть на пламени спиртовки. Вспучивание солей и выделение газов свидетельствует о протекании реакции.

Смочить водой индикаторную бумагу и подержать ее у отверстия пробирок, наблюдать изменение окраски индикатора.

В отчете описать опыт, объяснить изменение окраски индикатора, написать уравнения реакций. Объяснить, почему в опытах используется не серная кислота (как при получении хлороводорода), а ортофосфорная.

Опыт 3. Восстановительные свойства галогеноводородов и галогенидов

В три пробирки внести по 4–5 капель раствора FeCl_3 и по 2–3 капли разбавленного (одномолярного) раствора серной кислоты. Добавить по 3–4 капли растворов KI (первая пробирка), KBr (вторая) и KCl (третья пробирка). По изменению окраски раствора определить, в какой пробирке произошло восстановление FeCl_3 до FeCl_2 и окисление галогенид-иона. Написать уравнение реакции. Сравнивая окислительно-восстановительные потенциалы галогенид-ионов с потенциалом полуреакции:



объяснить результаты опыта.

Опыт 4. Исследование окислительных свойств хлората калия

1. *Взаимодействие KClO_3 с йодидом калия.* В пробирку внести 4–5 капель раствора KI , прибавить 2–3 капли раствора хлората калия или несколько кристалликов сухой соли и 3–4 капли разбавленной серной кислоты. Наблюдать появление бурой окраски раствора. Объяснить опыт, написать уравнение реакции.

2. *Окисление соляной кислоты.* В пробирку поместить $\frac{1}{3}$ микрошпателя кристаллического хлората калия и прибавить 2–3 капли кон-

центрированной соляной кислоты. Наблюдать выделение газа, обратить внимание на его окраску. Написать уравнение реакции.

3. *Окисление оксида марганца (IV)*. В сухом фарфоровом тигле смешать по одному микрошпателю хлората калия и диоксида марганца и внести в смесь одну гранулу твердого гидроксида калия. На пламени спиртовки довести смесь до расплавленного состояния и нагревать несколько минут. Наблюдать изменение окраски, что свидетельствует об окислении MnO_2 . Описать опыт и написать уравнение реакции, учитывая, что зеленый цвет продукта свидетельствует об образовании манганата калия.

4. *Зажигание смеси сахара и $KClO_3$* .

(Опыт опасен, поэтому его выполнение требует осторожности!)

Небольшое количество (1–2 микрошпателя) мелко растертой бертолетовой соли осторожно смешать стеклянной палочкой в фарфоровом тигле с равным количеством сахарной пудры. Смесь не растирать, так как при растирании возможно воспламенение. К смеси прибавить (осторожно, из длинной пипетки) одну каплю концентрированной серной кислоты. Наблюдать вспышку смеси.

Описать опыт, объяснить иницирующее действие серной кислоты, написать уравнение реакции.

Опыт 5. Качественные реакции на галогены

В две пробирки отдельно внести по 2–3 капли бромной и йодной воды. Добавить в каждую пробирку по 5–6 капель какого-либо органического растворителя. Растворы перемешать стеклянной палочкой. Отметить окраску отстоявшихся слоев в пробирках.

В отчете описать опыт, ответить на следующие вопросы: 1) почему галогены растворяются в органических растворителях гораздо лучше, чем в воде? 2) как называется процесс извлечения брома и йода из водного раствора органическим растворителем? 3) какое практическое значение имеет изученное явление?

Опыт 6. Качественные реакции на галогенид-ионы

Образование осадков $AgCl$, $AgBr$, AgI является характерной реакцией на галогенид-ионы. Получить указанные вещества реакциями ионного обмена. Растворы соответствующих солей брать объемом 4–5 капель. Обратить внимание на вид и цвет осадков. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Учитывая небольшое отличие осадков галогенидов серебра друг от друга, предложить реакции, с помощью которых их можно отличить более достоверно и однозначно.

Контролирующие задания

1. Объясните изменение длины и энергии связи в молекулах галогеноводородов, и как оно влияет на свойства этих соединений.

2. Покажите схемами и уравнениями реакций химический и электрохимический способы получения хлора из хлорида натрия.

3. Были проведены четыре опыта, в которых:

1) смешаны растворы хлорида натрия и разбавленной серной кислоты;

2) на раствор хлорида натрия действовали концентрированной серной кислотой;

3) на твердый хлорид натрия действовали концентрированной серной кислотой;

4) на твердый хлорид натрия действовали разбавленной серной кислотой.

Объясните, что было получено в каждом опыте.

4. Объясните, с помощью каких реакций и при каких условиях получают газообразные HF, HCl, HBr, и HI из соответствующих солей.

5. Объясните, почему диспропорционирование галогенов в воде протекает обратимо, а в щелочах необратимо.

6. Смесь бертолетовой соли с гидроксидом калия, называемая окислительной смесью, используется для вскрытия минералов. Напишите уравнения вскрытия этой смесью минералов пиролюзита и эсколаита.

7. Смесь бертолетовой соли и сахара вспыхивает и сгорает от одной капли концентрированной серной кислоты. Объясните, какие параллельные и последовательные реакции протекают в этом опыте.

Работа 2. СЕРА

Сера является неметаллом, и в реакциях с металлами она является окислителем. Однако при взаимодействии с более сильными окислителями (фтор, кислород, азотная кислота и др.) сера проявляет восстановительные свойства.

В соединениях сера находится в степенях окисления -2 (H_2S , Na_2S , ZnS и др.), $+4$ (SO_2 , H_2SO_3 , Na_2SO_3 и др.) и $+6$ (SO_3 , H_2SO_4 , K_2SO_4 и др.). Соединения серы (II) – восстановители, серы (VI) – окислители, а серы (IV) проявляют окислительно-восстановительную двойственность.

Самое важное соединение серы – серная кислота. Она производится в огромных количествах и применяется в производстве удобрений, в нефтехимии, при получении химических реактивов, для обработки металлов. Серная кислота является окислителем, причем окислительная

способность повышается с увеличением её концентрации в растворе. Концентрированная серная кислота окисляет металлы, находящиеся в ряду напряжений до серебра, а также многие неметаллы.

Познавательное и практическое значение имеет гидролиз соединений серы – сульфидов, сульфитов и сульфатов, а также изучение растворимости сульфидов в различных растворителях.

Все сульфиды по растворимости подразделяются на четыре группы:

1) растворимые в воде (к ним относятся сульфиды щелочных металлов, сульфиды бария, кальция, стронция и сульфид аммония);

2) нерастворимые в воде, но растворимые в соляной и разбавленной серной кислотах (к ним относятся сульфиды цинка, двухвалентного железа и марганца);

3) нерастворимые в воде, в HCl и в разбавленной H₂SO₄, но растворимые в кислотах-окислителях (HNO₃, концентрированная H₂SO₄, хлорноватая, селеновая);

4) растворимые в водных растворах сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов и сульфида аммония с образованием сульфосолей.

Большинство сульфидов имеют окраску (например, PbS – черный, CdS – желтый, Sb₂O₃ – оранжевый и т.д.). Различие в окраске и растворимости сульфидов в различных средах используется в аналитической химии для обнаружения и разделения катионов.

По химическим свойствам различают сульфиды основные, кислотные и амфотерные. Различие химических свойств сульфидов проявляется в реакциях гидролиза и при взаимодействии сульфидов разной природы между собой.

Экспериментальная часть

Целью работы является изучение свойств серы и её наиболее распространенных соединений.

Опыт 1. Окислительные и восстановительные свойства серы

1. *Окислительные свойства серы.* В сухую пробирку насыпать смесь порошков цинка (или алюминия, железа) с серой в соотношении 1:2. Пробирку нагреть на пламени спиртовки в вытяжном шкафу. Доказать опытом, что образовавшийся белый порошок содержит в своем составе ион S²⁻. Написать уравнение реакции.

2. *Восстановительные свойства серы.* В пробирку насыпать один микрошпатель порошка серы и добавить 5–6 капель концентрированной азотной кислоты. Смесь нагреть на пламени спиртовки до полного исчезновения серы. Какой газ при этом выделяется? К полученному рас-

твору добавить 1–2 капли раствора хлорида бария. На присутствие какого иона указывает образование белого осадка?

Описать опыт и написать уравнение взаимодействия серы с азотной кислотой. Сделать общий вывод о химических свойствах серы.

Опыт 2. Сероводород и его свойства

1. *Получение сероводорода и его горение.* Пробирку, на $\frac{1}{3}$ наполненную мелкими кусочками сульфида железа (II), закрепить в штативе. Добавить в неё 5–6 капель концентрированной соляной кислоты. Быстро закрыть пробирку пробкой с отводной трубкой. Выделяющийся газ зажечь у конца отводной трубки. Над пламенем горящего газа подержать смоченную водой синюю лакмусовую или универсальную индикаторную бумажку. Наблюдать изменение её цвета.

В отчёте описать опыт и наблюдения. Написать уравнения реакций: 1) получения сероводорода, 2) его горения, 3) взаимодействия с водой газа, полученного при горении сероводорода. Объяснить изменение цвета индикатора.

2. *Восстановительные свойства сероводорода.* В две пробирки внести по 5 капель перманганата калия и дихромата калия. Растворы подкислить серной кислотой и в каждую из пробирок добавить по каплям сероводородную воду до изменения окраски каждого раствора. Объяснить изменение окраски растворов, написать уравнения реакций. Коэффициенты перед веществами найти методом полуреакций.

3. *Кислотные свойства сероводорода.* Что представляет собой водный раствор H_2S , какие молекулы и ионы находятся в этом растворе? С помощью универсальной индикаторной бумаги определить водородный показатель сероводородной воды. Написать схемы двух ступеней диссоциации H_2S в растворе и выражения для расчета констант диссоциации по обеим ступеням. Выписать из справочника численные значения констант диссоциации. Сделать вывод о силе сероводородной кислоты.

Опыт 3. Получение сульфидов и изучение их растворимости

1. *Получение сульфидов.* В 5 пробирок поместить по 4–5 капель растворов сульфата цинка, сульфата марганца (II), нитрата свинца (II), хлорида сурьмы (III) и хлорида бария. В каждую пробирку добавить раствор сульфида аммония или сульфида натрия. В каких пробирках выпал осадок? Если осадок не выпал, объяснить причину. Отметить окраску полученных осадков и написать уравнения реакций их получения. Полученные сульфиды сохранить для следующего опыта.

2. *Исследование растворимости сульфидов в HCl.* В пробирки с полученными в опыте 1 сульфидами, добавить соляную кислоту и отметить, в каких пробирках наблюдалось растворение осадков. Написать уравнения реакций в молекулярном и в ионном виде.

3. *Исследование растворимости сульфидов в HNO₃.* В пробирки, в которых осадки сульфидов не растворились в соляной кислоте, добавить концентрированную азотную кислоту (опыт проводить в вытяжном шкафу!). Отметить выделение газа (какого?). Написать уравнения реакций, коэффициенты перед веществами найти методом полуреакций.

По результатам опытов 1, 2 и 3 составить сводную таблицу:

№ пробирки	Сульфид	Растворимость		
		в воде	в HCl	в HNO ₃

Опыт 4. Изучение свойств соединений серы (IV)

1. *Восстановительные свойства сульфита натрия.* В пробирку с 5–6 каплями перманганата калия добавить 3–4 капли серной кислоты и несколько кристалликов сульфита натрия. Что наблюдается? Написать уравнение реакции, коэффициенты найти методом полуреакций.

2. *Диспропорционирование сульфита натрия.* Поместить микрошпатель кристаллического сульфита натрия в сухую пробирку и нагреть в пламени спиртовки в течение 4–5 минут. После того как пробирка остынет, растворить её содержимое в воде. Полученный раствор разделить на две части. К первой части добавить реактив для обнаружения сульфид-ионов. Какое другое соединение образуется при диспропорционировании сульфита натрия и как его обнаружить? Написать уравнения всех реакций.

3. *Окислительные свойства сульфита натрия.* В свежеприготовленный раствор сульфита натрия добавить раствор сульфида натрия. Отметить образование осадка. Какую функцию проявляет сульфит по отношению к сульфиду? Почему раствор сульфита натрия должен быть свежеприготовленным?

Какие свойства – окислительные или восстановительные – выражены сильнее у сульфита натрия и других соединений серы (IV)?

Опыт 5. Изучение свойств серной кислоты

1. *Дегидратирующие свойства серной кислоты.* Стеклой палочкой, смоченной концентрированной серной кислотой, написать что-нибудь на листочке бумаги. Бумагу слегка прогреть, держа её высоко над пламенем горелки. Что наблюдается? В отчёте описать опыт, дать его объяснение и сделать вывод.

2. *Взаимодействие серной кислоты с металлами.* Подействовать в трех пробирках разбавленной серной кислотой на магний, цинк и медь. Написать уравнения реакций H_2SO_4 с магнием и цинком. Почему разбавленная серная кислота не взаимодействует с медью?

Повторить опыт, подействовав на металлы концентрированной кислотой (под тягой!), наблюдать выделение газов в первой и третьей пробирках (определить газы по их запаху) и образование белого осадка во второй. Написать уравнения реакций, подобрать коэффициенты методом полуреакций. В выводе сформулировать главное отличие концентрированной серной кислоты от разбавленной в окислительно-восстановительных реакциях с металлами.

Опыт 6. Гидролиз солей, содержащих серу

1. *Обратимый гидролиз сульфидов.* На полоску универсальной индикаторной бумаги нанести каплю раствора сульфида натрия и каплю раствора сульфида аммония. Определить водородный показатель растворов, записать уравнения реакций гидролиза, сделать вывод о полноте гидролиза этих соединений.

2. *Необратимый гидролиз сульфида алюминия.* К 3–4 каплям сульфата алюминия прибавить несколько капель сульфида аммония. Наблюдать выпадение осадка. Проверить отношение полученного осадка к кислотам и щелочам, предварительно разделив его на две части. Написать уравнения реакций гидролиза сульфида алюминия и взаимодействия полученного осадка с кислотой и щелочью.

3. *Обратимый гидролиз сульфитов.* С помощью универсальной индикаторной бумаги определить рН раствора сульфита натрия, сделать вывод и написать уравнения гидролиза в ионном и молекулярном виде.

4. *Необратимый гидролиз сульфита алюминия.* К 3–4 каплям сульфата алюминия прибавить по каплям раствор сульфита натрия, который приготовить предварительно растворением этой соли в воде. Наблюдать выпадение осадка и выделение газа. Написать уравнение реакции.

5. *Обратимый гидролиз сульфатов.* С помощью универсальной индикаторной бумаги определить рН растворов сульфатов цинка, алю-

миния и кадмия. Написать уравнения их гидролиза в молекулярном и ионном виде. Провести аналогичный опыт с растворами сульфатов натрия и калия, почему гидролиз этих солей не наблюдается?

Сделать общий вывод по опыту 6.

Контролирующие задания

1. Покажите уравнениями реакций окислительные и восстановительные свойства серы.

2. В учебной литературе утверждается, что сероводород – сильный восстановитель. Какая справочная величина является показателем окислительной или восстановительной способности? Чему она равна для сероводорода?

3. Растворимость сероводорода в воде при 20 °С равна 2,6 мл в 100 г воды. Вычислите молярную концентрацию образующейся сероводородной кислоты.

4. Сульфиды по составу и свойствам подразделяются на четыре группы; приведите примеры трех сульфидов каждой группы. Какое практическое значение имеет эта классификация сульфидов?

5. С какой максимальной концентрацией может быть получена сернистая кислота при 20 °С? Охарактеризуйте с помощью справочных данных окислительные и восстановительные свойства этого соединения.

6. Объясните, почему при растворении серной кислоты в воде идет сильный разогрев раствора?

7. Объясните, чем отличаются окислительные свойства разбавленной и концентрированной серной кислоты.

8. Напишите уравнения гидролиза сульфида натрия, сульфита натрия, сульфата цинка и сульфида алюминия.

Работа 3. ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА ПЯТОЙ ГРУППЫ

(азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут)

Соединения азота

Среди многочисленных соединений азота особый интерес, в связи с широким применением, вызывают аммиак, соли азотистой кислоты – нитриты, азотная кислота HNO_3 и ее соли – нитраты.

В промышленности аммиак получают путем каталитического синтеза из азота и водорода. В лабораториях для получения аммиака используют реакции между солями аммония (например, NH_4Cl) и щелочами. Реагенты берутся в виде твердых веществ либо в виде концентри-

рованных растворов. Реакция протекает в две стадии: 1) образование гидроксида аммония; 2) его разложение с выделением NH_3 .

Аммиак бесцветен, но, тем не менее, он легко обнаруживается различными способами: 1) по запаху; 2) с помощью влажной индикаторной бумаги по её окрашиванию под действием газообразного аммиака; 3) с помощью газообразного хлороводорода, с которым аммиак соединяется, образуя кристаллический хлорид аммония в виде белого дыма (стеклянную палочку, смоченную концентрированным раствором соляной кислоты, подносят к пробирке, в которой идет реакция).

Аммиак обладает восстановительными свойствами. В газообразном состоянии при нагревании он восстанавливает металлы из оксидов, а в растворенном, в кислой среде, обесцвечивает раствор перманганата натрия и изменяет окраску дихромата калия, образуя соли марганца (II) и хрома (III). Аммиак при этом окисляется с образованием азота.

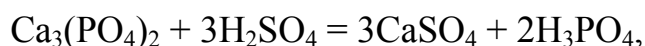
Азотистая кислота HNO_2 и её соли нитриты обладают окислительно-восстановительной двойственностью: в реакциях с сильными восстановителями (KI , SnCl_2 , H_2S) они окислители (восстанавливаются до оксида азота (II)), а с сильными окислителями (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3) – восстановители (окисляются до нитратов).

Для азотной кислоты и ее солей характерны окислительные свойства. В этом качестве азотная кислота используется в реакциях с металлами и неметаллами, а нитраты – для вскрытия минералов. Вскрытием минералов называются реакции, в которых химически инертные минералы пиролюзит MnO_2 , хромит $\text{FeO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, рутил TiO_2 , циркон ZrSiO_4 и другие превращаются в растворимые соединения, удобные для дальнейшей переработки. Вскрытие минералов чаще всего производится их сплавлением со смесью щелочей и нитратов.

Соединения фосфора

Среди соединений фосфора наибольшее практическое значение имеют ортофосфорная кислота и ее соли.

Ортофосфорную кислоту в промышленности получают действием серной кислоты на природное соединение фосфат кальция (суперфосфат):



а в лабораториях для этой цели используют реакцию красного фосфора с азотной кислотой. Обнаружить ортофосфорную кислоту можно раствором молибдата аммония, с которым она образует комплексное соединение ярко-желтого цвета.

Ортофосфорная кислота – слабая, поэтому её растворимые соли (ортофосфаты щелочных металлов) гидролизуются по аниону. Но

большинство фосфатов не растворяется в воде, кислотах, щелочах и агрессивных средах. Образование нерастворимых фосфатов на поверхности металлов применяется для защиты металлов от коррозии. В технике эту операцию называют фосфатированием.

Соединения мышьяка, сурьмы, висмута

У мышьяка, сурьмы и висмута, вследствие увеличения радиуса атомов, закономерно изменяются химические свойства: мышьяк является неметаллом, сурьма – сильно амфотерный металл, а висмут – металл со слабыми признаками амфотерности. С соединениями мышьяка в учебных лабораториях опытов не проводят, так как они очень ядовиты. У сурьмы и висмута наибольший интерес представляют их соединения в степенях окисления +3 и +5: гидроксиды, соли и сульфиды.

Экспериментальная часть

Целью работы является получение и исследование свойств наиболее распространенных соединений азота, фосфора, сурьмы и висмута.

Опыт 1. Получение и обнаружение аммиака

Смесь кристаллического хлорида аммония и гидроксида натрия (или КОН), поместить в пробирку и осторожно нагреть на спиртовке.

Выделение аммиака установить с помощью влажной универсальной индикаторной бумаги или с помощью стеклянной палочки, смоченной концентрированной соляной кислотой.

В отчете описать опыт и свои наблюдения, а также уравнения реакций образования аммиака и белого дыма около стеклянной палочки.

Опыт 2. Восстановительные свойства аммиака

В две пробирки поместить по 5–6 капель растворов перманганата калия и дихромата калия, подкислить их серной кислотой и прибавлять по каплям раствор аммиака до обесцвечивания первого и изменения окраски второго. В отчете написать уравнения реакций и найти в них коэффициенты методом полуреакций.

Опыт 3. Окислительно-восстановительная двойственность нитритов

1. Окислительные свойства нитритов. Провести в пробирке (под тягой!) реакцию между растворами NaNO_2 (или KNO_2) и подкисленным раствором NaI (или KI), обратить внимание на изменение окраски раствора и цвет выделяющегося газа. В отчете описать опыт и составить

уравнения реакций: а) нитрита с иодидом в присутствии серной кислоты; б) окисления образующегося оксида азота (II) кислородом воздуха на выходе из пробирки. Первую реакцию уравнивать методом полуреакций.

2. *Восстановительные свойства нитритов.* Выбрать из штатива два известных окислителя и провести их восстановление нитритом натрия (или калия) в кислой среде. Описать ход опыта, написать уравнения реакций.

В выводе объяснить причину окислительно-восстановительной двойственности нитритов.

Опыт 4. Взаимодействие азотной кислоты с металлами

Внимание! Опыты с азотной кислотой проводятся в вытяжном шкафу.

В отдельных пробирках провести шесть опытов по взаимодействию разбавленной HNO_3 (из штатива) и концентрированной HNO_3 (хранится в вытяжном шкафу) с магнием, цинком и медью. Гранулы цинка и меди после опыта обмыть струей воды и вернуть для повторного использования. Описать наблюдения, составить уравнения реакций и подобрать в них коэффициенты методом полуреакций, сделать выводы. В выводах отразить влияние природы металла (положение в ряду напряжений) и концентрации азотной кислоты на состав продуктов её восстановления в этих реакциях.

Опыт 5. Вскрытие минерала расплавленным нитратом

Смесь твердых KNO_3 и KOH расплавить в тигле на пламени спиртовки и добавить в расплав немного MnO_2 . Наблюдать образование в расплаве манганата калия, имеющего красивую окраску цвета морской волны или бирюзы. Составить уравнение реакции, подобрать коэффициенты методом полуреакций.

Опыт 6. Получение и обнаружение фосфорной кислоты

Подействовать концентрированной азотной кислотой на небольшое количество красного фосфора (опыт проводить под тягой, обратить внимание на окраску выделяющегося газа). К полученному раствору прибавить раствор молибдата аммония (1–2 капли). В отчете описать опыт, привести уравнение реакции фосфора с HNO_3 , уравнивая его методом полуреакций.

Найти в учебных пособиях (например, у Карапетьянца и Дракина, гл. 8.4) формулу окрашенного комплексного соединения, которое образуется при взаимодействии H_3PO_4 с молибдатом аммония и написать уравнение его образования. Как называется класс неорганических соединений, к которому принадлежит это вещество?

Опыт 7. Гидролиз фосфатов

С помощью универсальной индикаторной бумаги определить среду и pH раствора Na_3PO_4 или K_3PO_4 . Написать молекулярные и ионные уравнения ступенчатого гидролиза этой соли. Используя табличные значения констант ступенчатой диссоциации ортофосфорной кислоты ($K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$), вычислить константу гидролиза и степень гидролиза в 1 М растворе по каждой ступени.

В отчете привести все уравнения реакций и все расчеты. В выводе указать, какая из ступеней гидролиза имеет практическое значение, а какие можно в общем случае не учитывать.

Опыт 8. Получение нерастворимых фосфатов

Используя раствор ортофосфата натрия (или калия) и растворы других солей, имеющих в штативе, провести по своему выбору не менее пяти ионообменных реакций получения нерастворимых фосфатов.

В отчете написать уравнения реакций и привести после каждой из них справочную величину произведения растворимости полученной соли, например:



В выводе указать практическое значение проведенных реакций; какие из них используются при водоподготовке для «доумягчения» воды?

Опыт 9. Получение гидроксидов сурьмы (III) и висмута (III) и исследование их свойств

1. *Получение гидроксида сурьмы (III)*. В две пробирки поместить по 3–4 капли раствора хлорида сурьмы (III). В каждую пробирку прибавить по 3–5 капель раствора щелочи до выпадения осадка. В одной из пробирок на осадок гидроксида сурьмы (III) подействовать соляной кислотой (добавить несколько капель), в другую – раствором щелочи.

Наблюдать протекание реакций в обоих случаях. В отчете описать опыт, написать все уравнения проделанных реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде. Сделать вывод об основно-кислотных свойствах гидроксида сурьмы (III).

2. *Получение гидроксида висмута (III)*. Получить нерастворимый $\text{Bi}(\text{OH})_3$ взаимодействием нитрата висмута (III) с раствором щелочи. Подействовать на осадок азотной кислотой и щелочью. Почему с кислотой гидроксид висмута взаимодействует, а со щелочью реакция не идет?

В отчете описать опыт, написать уравнения реакций получения гидроксида висмута (III) и его взаимодействия с азотной кислотой в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

Опыт 10. Гидролиз солей сурьмы (III) и висмута (III)

В две пробирки налить 4–5 капель раствора хлорида сурьмы (III) и нитрата висмута (III). В каждую пробирку добавлять по каплям воду, перемешивая раствор стеклянной палочкой. Наблюдать помутнение растворов и выпадение осадков основных солей.

Прибавить несколько капель концентрированной соляной кислоты к хлориду сурьмы (III) и концентрированной азотной кислоты к нитрату висмута (III); осадки при этом растворяются. Снова прилить воду, наблюдается вторичное образование осадка. Объяснить это явление. В отчете написать в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения следующих реакций: а) гидролиза хлорида сурьмы (III) и нитрата висмута (III) в две ступени с образованием основных солей – хлорида дигидроксурьмы (III) и нитрата дигидроксовисмута (III); б) разложения основных солей с образованием оксохлорида сурьмы (III) SbOCl и оксонитрата висмута (III) BiONO_3 ; в) растворения осадков оксоослей при приливании кислот.

В выводе объяснить причину гидролиза солей сурьмы и висмута, а также указать, какая из солей гидролизуеться в большей степени и почему.

Опыт 11. Получение и изучение свойств сульфидов сурьмы (III) и висмута (III)

1. *Сульфид сурьмы (III)*. В пробирку с 2–3 каплями раствора хлорида сурьмы (III) прибавить 5–8 капель раствора сульфида натрия (или сульфида аммония), обратить внимание на яркую окраску образующегося сульфида сурьмы (III). После отстаивания осадка слить с него жидкость, после чего добавить раствор сульфида натрия (или аммония).

Перемешивая осадок стеклянной палочкой, наблюдать его растворение с образованием сульфосоли Na_3SbS_3 . К полученному раствору прибавить 5–6 капель концентрированной соляной кислоты, при этом снова образуется сульфид сурьмы (III) и выделяется газ с характерным запахом. По запаху определить, какой газ выделяется.

В отчете описать опыт и составить уравнения реакций: а) получения сульфида сурьмы (III); б) его растворения в сульфиде натрия; в) разложения сульфосоли соляной кислотой. В выводе привести общее название всех сульфидов, растворяющихся в растворах сульфидов щелочных металлов и аммония. Объяснить причину неустойчивости сульфокислот.

2. *Сульфид висмута (III)*. Получить сульфид висмута (III) по ионообменной реакции нитрата висмута (III) с сульфидом натрия, отметить цвет осадка. Подействовать на осадок раствором Na_2S – осадок не растворяется. Слить раствор с осадка и подействовать на него концентрированной азотной кислотой – осадок растворяется (для ускорения реакции пробирку можно подогреть на пламени спиртовки).

В отчете описать опыт. Составить уравнения реакций получения сульфида висмута (III) и его взаимодействия с HNO_3 , имея в виду, что вторая реакция является окислительно-восстановительной, в которой образуются нитрат висмута (III), серная кислота и оксид азота (II). Уравнять реакцию методом полуреакций. Объяснить, почему сульфид висмута (III) не образует сульфосоли при взаимодействии с раствором сульфида натрия.

Контролирующие задания

1. Какие опытные данные свидетельствуют о химической инертности азота, как объясняется в теоретической химии инертность азота?

2. Газообразный аммиак обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия; напишите уравнение соответствующей реакции.

3. Объясните, почему азотистая кислота и ее соли обладают окислительно-восстановительной двойственностью? Напишите уравнения всех возможных реакций нитрита калия с хлоратом калия и укажите среди них наиболее вероятную.

4. Напишите уравнения всех возможных реакций разбавленной азотной кислоты с цинком и укажите термодинамически наиболее вероятную реакцию.

5. Расплавленная смесь KNO_3 (NaNO_3) с KOH (NaOH) называется окислительной смесью. Она применяется при вскрытии минералов. Напишите уравнение вскрытия этой смесью минерала пиролюзита.

6. Ортофосфорную кислоту для химических целей получают взаимодействием красного фосфора с концентрированной азотной кислотой. Напишите уравнение этой реакции.

7. Чем отличается взаимодействие As_2S_3 и Sb_2S_3 с концентрированной азотной кислотой от взаимодействия Bi_2S_3 с этой же кислотой?

8. Почему сульфиды As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 и Sb_2S_5 называются сульфогидридами? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Работа 4. ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ (углерод, кремний, германий, олово, свинец)

Главную подгруппу четвертой группы периодической системы Д.И. Менделеева составляют химические элементы углерод, кремний, германий, олово и свинец. Их простые вещества и многие соединения широко используются в жизни и деятельности человека.

Углерод – основа органической химии, но и в неорганической химии его соединения представлены достаточно полно. Изучение неорганических соединений углерода начинается с получения углекислого газа и нерастворимых карбонатов, с изучения гидролиза растворимых карбонатов.

При изучении соединений кремния особое внимание уделяют кремниевой кислоте, так как это случай нерастворимой кислоты и гелеобразного состояния вещества, с которыми знакомятся студенты при изучении химии. Полезны также опыты по получению нерастворимых и гидролизу растворимых силикатов, так как они позволяют сравнить их с аналогичными соединениями углерода.

Германий и его соединения редки, и в учебных целях не используются. Олово, свинец и их соединения, наоборот, широко используются в лабораторных целях. Эти металлы можно получать из растворов их солей вытеснением более активными металлами. Оксиды и гидроксиды этих металлов амфотерны.

Особое внимание уделяется окислительно-восстановительным свойствам соединений олова и свинца. Хлорид олова (II) используется в химических лабораториях и для технических целей как восстановитель, а диоксид свинца – как один из самых сильных окислителей.

Элементы одной подгруппы – это в общем сходные элементы, но каждый из них обладает многими индивидуальными особенностями. Для олова и свинца отличие проявляется, в частности, при получении и растворении сульфидов. Сульфид двухвалентного олова SnS нерастворим в разбавленных кислотах, но растворим в концентрированной HCl и в кислотах-окислителях; с сульфидами щелочных элементов и сульфидом аммония он не взаимодействует. Сульфид четырехвалентного олова SnS_2 – сульфоангидрид, т.е. он взаимодействует с растворами сульфидов щелочных элементов и аммония с образованием растворимых сульфосолей. Сульфид двухвалентного свинца PbS относится к сульфидам, растворимым в кислотах-окислителях, а сульфид четырехвалентного свинца не существует вследствие разложения в момент образования по реакции внутримолекулярного окисления-восстановления.

Экспериментальная часть

Целью работы является получение и исследование свойств наиболее распространенных соединений углерода, кремния, олова и свинца.

Опыт 1. Получение оксида углерода (IV) и его растворение в воде

Собрать простейшую установку для получения оксида углерода (IV) по рисунку 12а или 12б. В первом случае используется колба Вюрца (1), плотно закрываемая пробкой (3), а во втором – круглодонная колба (2), которая также закрывается пробкой со вставленной в нее газоотводной стеклянной трубкой (4). В обоих случаях конец газоотводной трубки опускается в пробирку с водой (5).

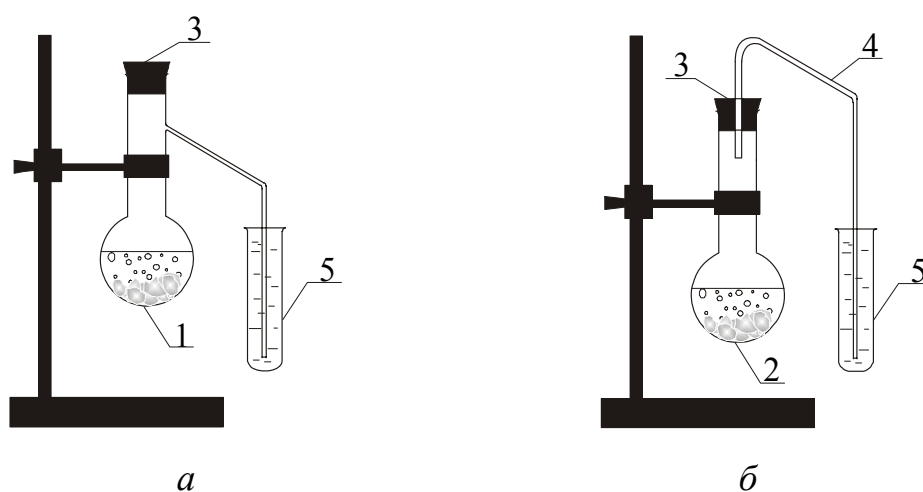


Рис.12. Установки для получения диоксида углерода

1 – колба Вюрца; 2 – колба; 3 – пробка; 4 – газоотводная трубка; 5 – пробирка

В реакционный сосуд (1) или (2) положить 3–4 маленьких кусочка мрамора, внести 5 капель воды и 10 капель концентрированной соляной кислоты. Быстро закрыть реакционный сосуд пробкой, конец газоотводной трубки опустить в пробирку с дистиллированной водой. Пропускать газ 2–3 мин, после чего проверить среду полученного в пробирке раствора универсальной индикаторной бумагой.

Описать опыт. Написать схему равновесия, существующего в водном растворе диоксида углерода. Как и почему смещается это равновесие при добавлении в раствор щелочи и кислоты?

Опыт 2. Получение малорастворимых карбонатов

В трех пробирках получить карбонаты кальция, стронция и бария взаимодействием растворимых солей этих металлов с раствором карбо-

ната натрия. Дать растворам отстояться, после чего из пробирок слить, удалить пипеткой или кусочком фильтровальной бумаги всю (или хотя бы часть) жидкость. Добавить к осадкам по одной капле концентрированной соляной кислоты. Что наблюдается? Написать уравнения получения карбонатов и их взаимодействия с соляной кислотой в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

Опыт 3. Гидролиз растворимых карбонатов

С помощью универсальной индикаторной бумаги установить среду растворов карбонатов натрия и калия. Написать уравнения гидролиза в молекулярном и ионно-молекулярном виде и объяснить, почему в обоих случаях среда одинаковая.

Опыт 4. Получение кремниевой кислоты

К 4–5 каплям раствора силиката натрия добавить 6–7 капель 2 н. соляной кислоты. Наблюдать образование геля кремниевой кислоты. Написать уравнение реакции. Объяснить, почему формула кремниевой кислоты H_2SiO_3 является условной, каков действительный состав геля?

Опыт 5. Получение малорастворимых силикатов

В три пробирки внести по 3–4 капли растворов хлорида бария, хлорида никеля (II) и сульфата меди (II). Добавить в каждую пробирку по 2–3 капли раствора силиката натрия. Описать опыт, написать уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде, отметить цвет осадков.

Опыт 6. Гидролиз растворимого силиката

С помощью универсальной индикаторной бумаги установить среду раствора силиката натрия. Написать уравнение гидролиза в молекулярном и ионном виде. Объяснить, почему среда раствора Na_2SiO_3 более щелочная, чем раствора Na_2CO_3 .

Опыт 7. Получение олова и свинца

В одну пробирку внести раствор хлорида олова (II), а в другую – нитрата свинца (II). В каждую пробирку опустить по одной грануле цинка. Наблюдать появление на гранулах мелких кристалликов металлического олова и свинца. Написать уравнения реакций и объяснить их самопроизвольное протекание. Возможно ли протекание таких реакций,

если гранулы цинка заменить на кусочки меди? Сформулировать вывод.

Опыт 8. Получение гидроксидов олова (II) и свинца (II) и исследование их основно-кислотных свойств

1. Гидроксид олова (II). В двух пробирках получить гидроксид олова (II) взаимодействием раствора хлорида олова (II) с гидроксидом аммония.

Для исследования свойств гидроксида олова (II) в одну пробирку добавить соляную кислоту, в другую – избыток раствора щелочи.

Написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций получения гидроксида олова (II) и взаимодействия его с раствором гидроксида натрия и соляной кислотой, учитывая, что в щелочном растворе образуется гидроксокомплексное соединение.

2. Гидроксид свинца (II). Взаимодействием растворённого нитрата свинца (II) с гидроксидом аммония получить в двух пробирках гидроксид свинца (II). Отметить цвет осадка. Растворить осадок, добавляя в первую пробирку 2 н. азотную кислоту, а во вторую – раствор щелочи. Написать уравнения реакций получения гидроксида свинца (II) и взаимодействия его с кислотой и щелочью в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

Почему для растворения $\text{Sn}(\text{OH})_2$ можно использовать серную и соляную кислоту, а для растворения $\text{Pb}(\text{OH})_2$ – нельзя?

Сформулировать вывод об основно-кислотных свойствах гидроксидов олова (II) и свинца (II).

Опыт 9. Получение гидроксида олова (IV) и оксида свинца (IV) и исследование их основно-кислотных свойств

1. Гидроксид олова (IV). В две пробирки внести по 3–5 капель раствора хлорида олова (IV) и добавить гидроксид натрия до появления осадков гидроксида олова (IV). Растворить осадки, добавляя в первую пробирку разбавленную соляную кислоту, а во вторую – разбавленный раствор гидроксида натрия. Написать уравнения получения гидроксида олова (IV) и его взаимодействия с кислотой и раствором щелочи в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

2. Амфотерные свойства оксида свинца (IV). В фарфоровый тигель внести один микрошпатель оксида свинца (IV), 6–8 капель концентрированного раствора гидроксида натрия и нагреть тигель на спиртовке. После охлаждения отобрать пипеткой в пробирку образовавшийся раствор гексагидроксоплюмбата (IV) натрия и добавить к нему по каплям

концентрированную соляную кислоту до появления осадка хлорида свинца (IV) желтого цвета.

Написать уравнения реакций получения гексагидроксоплюмбата (IV) натрия и его взаимодействия с соляной кислотой. Какие свойства проявляет оксид свинца (IV) в этом опыте?

Как можно на опыте установить свойства оксида свинца (IV), противоположные тем, которые он проявляет при взаимодействии с гидроксидом натрия? Чем затруднено проведение такого опыта?

Опыт 10. Гидролиз солей олова (II) и свинца (II)

1. *Гидролиз хлорида олова (II)*. В пробирку с 3–4 каплями воды опустить 2–3 кристаллика хлорида олова (II). Размешать содержимое пробирки стеклянной палочкой до полного растворения кристаллов и с помощью универсальной индикаторной бумаги определить pH раствора. Добавить в пробирку еще 5–6 капель воды, отметить образование осадка основной соли – хлорида гидроксоолова (II). Прибавлением какого реактива можно уменьшить гидролиз хлорида олова (II)? Проверить свое заключение опытом. Написать уравнения всех реакций. Указать тип гидролиза и pH среды. Объяснить влияние добавления воды и кислоты на смещение равновесия гидролиза этой соли.

2. *Гидролиз нитрата свинца (II)*. Поместить в пробирку несколько кристалликов нитрата свинца (II) и 3–4 капли дистиллированной воды. Размешать содержимое пробирки стеклянной палочкой до полного растворения соли. Определить pH полученного раствора с помощью универсального индикатора. Какова среда этого раствора? Нагреть раствор в пламени спиртовки, добавить 2–3 капли карбоната натрия, снова нагреть. Наблюдать выпадение осадка основной соли свинца $(\text{PbOH})_2\text{CO}_3$, состав которой можно также выразить формулой $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. В какой кислоте растворяется этот осадок? Проверить свое заключение на опыте.

Написать уравнение гидролиза нитрата свинца (II) по первой ступени. Как влияет добавление карбоната натрия на этот процесс? Происходит ли здесь взаимное усиление или взаимное ослабление гидролиза $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2CO_3 ? Написать уравнение совместного гидролиза нитрата свинца (II) и карбоната натрия.

Опыт 11. Окислительно-восстановительные свойства соединений свинца и олова

1. *Восстановление перманганата калия хлоридом олова (II)*. В пробирку с раствором перманганата калия добавить для создания кислой

среды разбавленную соляную кислоту, а затем раствор хлорида олова (II). Что наблюдается? Описать опыт и написать уравнение реакции, определив стехиометрические коэффициенты методом полуреакций. Используя стандартные значения окислительно-восстановительных потенциалов φ° (табл. 13, с. 151), показать возможность протекания реакции.

2. *Окисление иодида калия оксидом свинца (IV)*. В пробирку внести один микрошпатель оксида свинца (IV), 3–5 капель 2 н. серной кислоты и 5–6 капель йодида калия. Нагреть пробирку на спиртовке. Отметить изменение цвета раствора. Перенести стеклянной палочкой каплю этого раствора в пробирку с 8–10 каплями раствора крахмала. Отметить появление синей окраски раствора. На образование какого вещества указывает появление этой окраски раствора крахмала?

Описать опыт и написать уравнение реакции, определив стехиометрические коэффициенты методом полуреакций. Используя стандартные значения окислительно-восстановительных потенциалов φ° , показать возможность протекания реакции.

3. *Окисление сульфата марганца (II) оксидом свинца (IV)*. В пробирку поместить оксид свинца (IV) на кончике микрошпателя, добавить 6–8 капель 2 н. азотной кислоты и одну каплю раствора сульфата марганца (II). Содержимое пробирки прокипятить, дать раствору отстояться. Отметить окраску полученного раствора.

Написать уравнение реакции, учитывая, что образовалась марганцевая кислота и соль свинца (II). По результатам опыта сравнить окислительные свойства оксида свинца (IV) и MnO_4^- -ионов и сопоставить результаты сравнения со значениями φ° соответствующих полуреакций (табл. 13).

Опыт 12. Получение сульфидов олова и свинца и исследование их свойств

В три пробирки внести растворы солей: в первую – хлорида двухвалентного олова, во вторую – хлорида олова (IV), в третью – нитрата свинца (II). Добавить в каждую пробирку по 2–3 капли сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Отметить образование сульфидов соответствующих металлов во всех пробирках, энергично перемешать стеклянной палочкой их содержимое, после чего разделить каждый осадок на две части. К одной из них прибавить избыток сульфида аммония, а к другой – концентрированную азотную кислоту. Во всех ли пробирках наблюдается растворение осадков?

В отчете описать опыт, написать уравнения реакций получения сульфидов олова и свинца в молекулярном и ионном виде и указать их цвет. Написать уравнение реакции сульфида олова (IV) с сульфидом аммония и сделать вывод о его принадлежности к сульфоангидридам.

Объяснить, почему сульфида олова (II) и сульфид свинца (II) с сульфидом аммония не взаимодействуют.

Написать уравнения окислительно-восстановительных реакций при взаимодействии SnS, SnS₂ и PbS с концентрированной азотной кислотой, учитывая, что преимущественным продуктом восстановления кислоты является оксид азота (IV).

Результаты исследования свойств сульфидов представить в виде таблицы (табл. 12).

Таблица 12

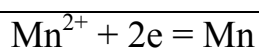
Взаимодействие сульфидов свинца и олова с сульфидом аммония и азотной кислотой

Сульфид	Реагент	Уравнение реакции
SnS	(NH ₄) ₂ S	
SnS ₂	(NH ₄) ₂ S	
PbS	(NH ₄) ₂ S	
SnS	HNO ₃	
SnS ₂	HNO ₃	
PbS	HNO ₃	

Таблица 13

Стандартные электродные потенциалы полуреакций

Полуреакция	φ°, В
Sn ²⁺ + 2e = Sn	-0,14
Sn ⁴⁺ + 2e = Sn ²⁺	+0,15
Sn ⁴⁺ + 4e = Sn	+0,01
Pb ²⁺ + 2e = Pb	-0,13
Pb ⁴⁺ + 2e = Pb ²⁺	+1,80
Pb ⁴⁺ + 4e = Pb	+0,84
PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e = Pb ²⁺ + 2H ₂ O	+1,46
MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e = Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1,51
Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e = 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1,33
I ₂ + 2e = 2I ⁻	+0,54



-1,19

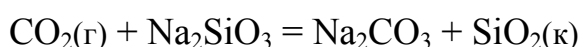
Контролирующие задания

1. Покажите уравнениями реакций получение углекислого газа из природных соединений (минералов) кальцита, магнезита и малахита.

2. Растворимость углекислого газа в воде при 20 °С равна 87,2 мл на 100 г воды. Чему равна молярная концентрация этого раствора?

3. Напишите уравнения гидролиза карбоната натрия и силиката натрия. Какая соль и почему гидролизуетя полнее?

4. Объясните, почему реакция



в растворах протекает в прямом направлении, а в расплавах – в обратном?

5. Раствор силиката натрия используется в качестве клея. Почему при хранении в негерметичной емкости этот раствор становится мутным и теряет клеящие свойства?

6. Покажите уравнениями реакций амфотерные свойства гидроксидов олова $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$.

7. Покажите уравнениями реакций восстановительные свойства SnCl_2 и окислительные свойства PbO_2 .

Работа 5. БОР, АЛЮМИНИЙ

Бор и алюминий относятся к р-элементам третьей группы. Состояние их валентных электронов характеризуется общей формулой ns^2np^1 . В своих соединениях бор и алюминий проявляют единственную и устойчивую степень окисления равную +3, поэтому для соединений бора и алюминия как окислительные, так и восстановительные свойства не характерны.

Кристаллический бор – неметалл и химически инертное вещество, алюминий – активный металл ($\varphi^0 = -1,67 \text{ В}$), но из-за наличия защитной оксидной пленки многие реакции с алюминием идут с так называемым латентным периодом, во время которого разрушается Al_2O_3 .

Оксиды и гидроксиды бора и алюминия амфотерны, причём у этих соединений бора преобладают кислотные свойства, а у соединений алюминия – основные. Необычной особенностью оксида бора является его склонность к стеклообразованию. В этом проявляется диагональное

сходство бора с кремнием. Устойчивые к действию химических реактивов и термостойкие боратные стекла используются для изготовления лабораторной посуды.

Из соединений алюминия самое широкое применение имеет сульфат алюминия, который используется как наполнитель при изготовлении бумаги, для осветления воды (осаждения взвешенных частиц) и в других производствах.

Экспериментальная часть

Целью работы является получение и изучение свойств наиболее характерных соединений бора и алюминия.

Опыт 1. Получение ортоборной кислоты и изучение ее свойств

1. Получение ортоборной кислоты. В пробирку поместить 5–6 капель насыщенного раствора буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, добавить 2–3 капли концентрированной серной кислоты. Наблюдать выпадение белых кристаллов.

В отчёте описать опыт и написать уравнение реакции. Солью какой кислоты является тетраборат натрия? Почему в реакции получается не тетраборная, а ортоборная кислота?

2. Кислотые свойства ортоборной кислоты. В двух пробирках приготовить раствор ортоборной кислоты. В первую пробирку внести кусочек магниевой ленты, наблюдать выделение газообразного вещества. Написать уравнение реакции магния с ортоборной кислотой.

Во второй пробирке определить pH раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги. Указать значение pH раствора кислоты и написать схему электролитической диссоциации. Чем диссоциация ортоборной кислоты отличается от диссоциации других кислот? Какова её основность?

Сделать вывод о силе ортоборной кислоты, константа диссоциации которой равна $5 \cdot 10^{-10}$.

3. Получение эфира ортоборной кислоты. В фарфоровый тигель поместить несколько кристалликов ортоборной кислоты, 2–3 капли серной кислоты и 5–6 капель этилового спирта. Смесь растереть стеклянной палочкой и поджечь. Отметить окраску пламени. В отчете написать уравнение взаимодействия этанола с ортоборной кислотой с образованием борноэтилового эфира $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Какова роль серной кислоты в

этой реакции? Сделать вывод об амфотерных свойствах ортоборной кислоты.

Опыт 2. Гидролиз тетрабората натрия

В пробирке приготовить 1–2 мл раствора буры. С помощью универсальной индикаторной бумажки определить pH раствора. В отчете написать уравнения ступенчатого гидролиза тетрабората натрия, учитывая, что на первой ступени образуется ортоборная кислота и метаборат натрия, а на второй – ортоборная кислота и гидроксид натрия.

Опыт 3. Получение малорастворимых боратов

В две пробирки внести по 3–4 капли насыщенного раствора тетрабората натрия и добавить по несколько капель растворов: в первую – нитрата серебра, во вторую – сульфата меди (II). Наблюдать выпадение осадков.

Написать уравнения реакций, учитывая, что в первой пробирке образуется метаборат серебра, а во второй – гидроксометаборат меди (II). Почему во второй пробирке образовалась основная, а не средняя соль?

Опыт 4. Получение перлов буры

Метабораты хрома, никеля, кобальта и некоторых других металлов имеют стеклообразную структуру и характерную окраску. Эти цветные стёкла называются перлами буры. Они используются в анализе и при изготовлении художественных изделий из цветных стёкол.

Раскаленной платиновой или стальной проволочкой с ушком коснуться поочередно кристалликов буры и соли кобальта. Нагреть полученную каплю расплава до получения однородной стекловидной массы. Охладить полученный перл и отметить его окраску. Таким же способом получить перлы хрома, никеля, меди и железа.

Описать опыт и наблюдения. Написать уравнения реакций:

- 1) обезвоживания буры и её разложения на метаборат и оксид бора,
- 2) взаимодействия оксида бора с солями кобальта, хрома, никеля, меди и железа.

Опыт 5. Свойства металлического алюминия

1. Взаимодействие с разбавленными кислотами. В три пробирки поместить по 5–6 капель разбавленных соляной, серной и азотной кислот. В каждую опустить по небольшому кусочку алюминиевой фольги. Во всех ли случаях реакция протекает на холоду? Пробирки подогреть.

Что наблюдается? Написать уравнения реакций. Какие газообразные вещества выделяются при взаимодействии алюминия с разбавленными кислотами?

2. *Взаимодействие с концентрированными кислотами.* В три пробирки поместить по 3–4 капли концентрированных растворов соляной, серной и азотной кислот. В каждую опустить по кусочку алюминия. С какими кислотами алюминий при комнатной температуре не взаимодействует? Осторожно нагреть пробирки. Как влияет нагревание?

Описать опыт. Написать уравнения реакций, учитывая, что при нагревании концентрированная азотная кислота восстанавливается алюминием преимущественно до оксида азота (IV), а серная – до серы.

3. *Взаимодействие со щелочами.* В пробирку налить 2–3 мл раствора щелочи и добавить один микрошпатель алюминиевой пудры. Что наблюдается? Почему реакция начинается не сразу?

Описать опыт. Написать уравнения реакций: 1) оксида алюминия со щелочью с образованием гидроксокомплексного соединения; 2) алюминия с водой и щелочью. Во второй реакции указать окислитель.

4. *Взаимодействие с водой.* В пробирку с водой опустить полоску алюминиевой фольги. Наблюдается ли взаимодействие алюминия с водой?

Вторую полоску фольги опустить на 2–3 минуты в пробирку с раствором нитрата ртути (II); за это время в поверхностном слое алюминиевой фольги образуется амальгама алюминия. Полоску вынуть из пробирки, высушить фильтровальной бумагой и опустить в пробирку с водой. Наблюдать выделение водорода.

Описать опыт. Сравнить окислительно-восстановительные потенциалы воды и алюминия, сделать вывод о возможности взаимодействия алюминия с водой. Написать уравнения реакций алюминия с нитратом ртути (II) и водой.

Опыт 6. Получение и исследование свойств гидроксида алюминия

В двух пробирках получить гидроксид алюминия взаимодействием сульфата алюминия с гидроксидом аммония. В первой пробирке на осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ подействовать соляной кислотой, а во второй – щелочью.

Описать наблюдения и написать уравнения реакций. Написать схему диссоциации гидроксида алюминия по типу оснований и по типу кислоты. Как смещается равновесие этих процессов при добавлении кислоты и щелочи? Сделать вывод о свойствах гидроксида алюминия.

Опыт 7. Гидролиз солей алюминия

1. *Гидролиз сульфата алюминия.* Универсальной индикаторной бумагой определить рН раствора сульфата алюминия. В отчете написать уравнения ступенчатого гидролиза сульфата алюминия в молекулярном и ионном виде. Почему гидролиз этой соли не идет до конца?

2. *Совместный гидролиз сульфата алюминия и карбоната натрия.* В пробирку внести 3–4 капли раствора сульфата алюминия и добавить столько же раствора карбоната натрия. Отметить выпадение осадка и выделение газа. В отчете написать уравнение совместного гидролиза двух солей. Почему в этом случае гидролиз идет до конца?

Контролирующие задания

1. Кислотные свойства ортоборной кислоты объясняются необычной реакцией, которая протекает при растворении этой кислоты в воде; напишите уравнение этой реакции.

2. Почему ортоборная кислота является одноосновной кислотой, почему формулу этой кислоты часто записывают в виде основания?

3. По названиям напишите формулы следующих соединений бора: оксид бора, боран, диборан, борид магния, метаборная кислота, тетраборат натрия, бура, метаборат серебра, метаборат гидроксомеди (II).

4. Как получают алюминий в промышленности? Какова роль криолита в этом процессе?

5. Напишите уравнения реакций алюминия с соляной кислотой, разбавленной серной кислотой, с раствором и расплавом гидроксида натрия. Напишите реакцию горения алюминия в атмосфере углекислого газа.

6. Напишите уравнения гидролиза сульфата алюминия, сульфида алюминия и совместного гидролиза сульфата алюминия и карбоната натрия.

Работа 6. ХИМИЯ s-ЭЛЕМЕНТОВ

К s-элементам, в атомах которых валентные электроны находятся на s-подуровнях, относятся два неметалла (H, He), элементы главной подгруппы первой группы (щелочные металлы) и элементы главной подгруппы второй группы периодической системы Д.И. Менделеева. В данной работе изучаются свойства наиболее распространенных s-элементов – металлов и их соединений.

Щелочные металлы чрезвычайно активны в химических реакциях, поэтому опыты с их применением опасны и в учебных лабораториях не проводятся. Среди соединений щелочных металлов наибольшее практи-

ческое значение имеют NaCl , NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 . Эти вещества использовались во многих предыдущих работах, однако некоторые опыты полезно повторить: получение хлора из NaCl , гидролиз Na_2CO_3 и другие.

Среди s-элементов второй группы особое положение занимает бериллий, гидроксид которого нерастворим и является амфотерным соединением, а растворимые соли гидролизуются по катиону. По-своему интересен магний: этот металл не взаимодействует с водой при обычных условиях, так как образующийся на его поверхности слой гидроксида нерастворим и обладает защитными свойствами. Но при нагревании $\text{Mg}(\text{OH})_2$ растворяется, поэтому реакция магния с горячей водой идет без кинетических затруднений. Гидроксид магния, как и гидроксид бериллия, – слабое основание, но, в отличие от $\text{Be}(\text{OH})_2$, он не амфотерен.

Кальций, стронций, барий – активные щелочно-земельные металлы. Они взаимодействуют с водой, образуя при этом гидроксиды растворимы в воде и являются щелочами. Но многие соли щелочно-земельных металлов, в отличие от солей щелочных металлов, нерастворимы в воде. Опыты по изучению растворимости карбонатов, сульфатов и хроматов кальция, стронция и бария имеют практическое значение.

Соединения щелочных и щелочно-земельных металлов окрашивают пламя горящего спирта в различные цвета, что используется в фотометрических методах анализа. Этот опыт проводится последним для всей студенческой группы преподавателем.

Экспериментальная часть

Целью работы является изучение свойств важнейших соединений щелочных металлов и s-элементов второй группы.

Опыт 1. Получение хлора из хлорида натрия

Поместить в три пробирки по одному микрошпателю смесей хлорида натрия с различными окислителями: $\text{NaCl} + \text{KMnO}_4$ (первая пробирка), $\text{NaCl} + \text{MnO}_2$ (вторая пробирка) и $\text{NaCl} + \text{PbO}_2$ (третья пробирка). Добавляя в каждую пробирку по 1–2 капли концентрированной серной кислоты (опыт проводить в вытяжном шкафу!), наблюдать выделение хлора. Какую окраску имеет этот газ?

В отчете написать уравнения реакций и объяснить, почему реакции не идут между твердыми веществами в этих смесях и почему они не идут при добавлении (вместо серной кислоты) воды?

Опыт 2. Гидролиз карбонатов и гидрокарбонатов

щелочных металлов

С помощью универсальной индикаторной бумаги определить среду и водородный показатель растворов Na_2CO_3 , NaHCO_3 и K_2CO_3 .

В отчете привести значения рН, написать уравнения гидролиза и ответить на следующие вопросы: а) почему водородный показатель растворов Na_2CO_3 и K_2CO_3 выше семи и практически одинаков? б) почему среда раствора гидрокарбоната близка к нейтральной?

Опыт 3. Гидроксид бериллия и его свойства

Поместить в пробирку 5–6 капель раствора соли бериллия и добавить (по каплям) раствор щелочи до образования осадка гидроксида бериллия. Осадок разделить на две части; на одну часть осадка подействовать соляной кислотой, на другую – избытком щелочи.

В отчете описать опыт и привести уравнения реакций получения $\text{Be}(\text{OH})_2$ и его взаимодействия с кислотой и щелочью. Сделать вывод о свойствах гидроксида бериллия. Написать схемы его диссоциации по основному и кислотному типу. Привести название комплексного соединения, образующегося при взаимодействии $\text{Be}(\text{OH})_2$ с избытком щелочи. Объяснить, почему бериллий образует комплексные соединения и почему его координационное число равно четырем.

Опыт 4. Гидролиз солей бериллия

С помощью универсальной индикаторной бумаги определить водородный показатель раствора хлорида (или нитрата) бериллия. В отчете привести значение рН и написать уравнение гидролиза в молекулярном и ионном виде.

Опыт 5. Взаимодействие магния с водой

Взять кусочек магниевой ленты и очистить её поверхность от оксида наждачной бумагой. В пробирку внести 6–7 капель дистиллированной воды и опустить в неё очищенный магний. Отметить отсутствие реакции при комнатной температуре. Нагреть пробирку на спиртовке. Что наблюдается? Прибавить к полученному раствору одну каплю фенолфталеина. Образование каких ионов в растворе приводит к появлению окраски фенолфталеина? В отчете описать опыт, ответить на вопросы и написать уравнение взаимодействия магния с водой при нагревании.

Опыт 6. Взаимодействие магния с кислотами

В четыре пробирки опустить по кусочку магниевой стружки. В одну пробирку внести 5–6 капель 2 н. соляной кислоты, в другую такое же количество капель 2 н. серной кислоты, в третью концентрированной серной кислоты, в четвертую – 2 н. азотной кислоты (*опыты с концентрированной серной и азотной кислотами проводятся в вытяжном шкафу!*). По окраске и запаху определить выделяющиеся из пробирок газы. В отчете описать опыт и написать уравнения реакций.

Опыт 7. Получение оксида магния и взаимодействие его с водой

Взять щипцами кусочек магниевой стружки и поджечь его в пламени спиртовки. Как только магний загорится, вынуть его из пламени и держать над тиглем. Образовавшийся оксид магния сбросить в тигель, прибавить туда же несколько капель дистиллированной воды, размешать всё стеклянной палочкой и перелить содержимое тигля в пробирку. Почему жидкость мутная? Доказать образование в растворе $\text{Mg}(\text{OH})_2$, добавив одну каплю фенолфталеина.

В отчете описать опыт. Написать уравнения реакций образования MgO и его превращения в $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Объяснить, почему при обработке оксида магния водой получается мутный раствор.

Опыт 8. Получение гидроксида магния и взаимодействие его с кислотой и солями аммония

В двух пробирках получить гидроксид магния действием раствора щелочи на раствор соли магния. В одну пробирку прибавить по каплям 2 н. соляную кислоту до полного растворения осадка. В другую пробирку внести по каплям 2 н. раствор хлорида аммония также до полного растворения осадка.

В отчете описать опыт. Написать уравнения реакций получения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и его взаимодействия с HCl и NH_4Cl . Объяснить, почему гидроксид магния взаимодействует с кислотой и с хлоридом аммония.

Опыт 9. Получение оксида и гидроксида кальция

Кусочек мрамора поместить в сухой фарфоровый тигель и поставить прокаливаться в горячую муфельную печь при температуре 900–950 °С. Примерно через 20–25 минут щипцами перенести тигель в эксикатор. После охлаждения вынуть тигель из эксикатора и добавить в него 8–10 капель воды. Размешать образовавшийся гидроксид кальция и дать осадку отстояться. Несколько капель полученного раствора перенести пипеткой в пробирку и добавить одну каплю фенолфталеина. Наблюдать изменение окраски индикатора.

Описать опыт и написать уравнения реакций разложения карбоната кальция при нагревании и взаимодействия оксида кальция с водой. Как называется вторая реакция в технике? Какое техническое название имеет гидроксид кальция? Как называется раствор гидроксида кальция в воде?

Опыт 10. Карбонат и гидрокарбонат кальция

1. *Получение CaCO_3 и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.* Наполнить пробирку на половину её высоты известковой водой и пропустить через нее углекислый газ из аппарата Киппа. Отметить появление взвеси карбоната кальция. Продолжать пропускать диоксид углерода до исчезновения взвеси вследствие образования растворимого гидрокарбоната кальция. Как называется вода, содержащая растворенные гидрокарбонаты кальция и магния? Раствор сохранить для следующего опыта. В отчете описать наблюдаемые явления и написать уравнения реакций: а) образования карбоната кальция при взаимодействии углекислого газа с известковой водой; б) растворения карбоната кальция под действием диоксида углерода и воды с образованием гидрокарбоната. Указать практическое значение данного опыта.

2. *Устранение временной жесткости воды.* Разделить полученный в опыте 10а раствор гидрокарбоната кальция на две части, перелив половину его в другую пробирку. В одну пробирку добавить 1–2 капли раствора щелочи, наблюдать образование осадка CaCO_3 . Другую пробирку прокипятить на спиртовке. Наблюдать образование такого же осадка.

В отчете описать опыт и привести уравнения реакций разрушения гидрокарбоната кальция при кипячении и при взаимодействии со щелочью. Указать практическое значение данного опыта.

Опыт 11. Свойства нерастворимых солей

1. *Карбонаты кальция, стронция, бария.* Получить в трех пробирках осадки карбонатов кальция, стронция и бария взаимодействием растворов соответствующих солей с раствором соды. Подействовать на полученные карбонаты раствором 2 н. соляной кислоты, добавляя её по каплям. В отчете написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, объяснить их протекание. Указать практическое значение данного опыта.

2. *Сульфаты кальция, стронция, бария.* Получить в трех пробирках осадки сульфатов кальция, стронция и бария взаимодействием растворов соответствующих солей с раствором сульфата натрия. Подействовать на полученные сульфаты 2 н. соляной кислотой. Наблюдается ли при этом протекание реакций? В отчете написать уравнения реакций

образования сульфатов и объяснить, почему они не взаимодействуют с соляной кислотой. Указать практическое значение данного опыта.

3. *Оксалаты кальция, стронция, бария.* Получить в трех пробирках осадки оксалатов кальция, стронция и бария взаимодействием растворов соответствующих солей с раствором оксалата аммония. Испытать действие соляной кислоты на осадки оксалатов. В отчете написать уравнения реакций образования оксалатов и их растворения в соляной кислоте.

4. *Хроматы кальция, стронция, бария.* Получить в трех пробирках осадки хроматов кальция, стронция и бария взаимодействием растворов соответствующих солей с раствором хромата калия. Отметить их цвет. Испытать действие уксусной кислоты на осадки хроматов. Какой из них не растворяется в уксусной кислоте? Хромат, не растворяющийся в уксусной кислоте, получить повторно и подействовать на него соляной кислотой.

В отчете написать уравнения реакций а) образования хроматов кальция, стронция и бария; б) их взаимодействия с уксусной кислотой; в) взаимодействие хромата бария с соляной кислотой. Указать практическое значение данного опыта.

5. *Дробное осаждение сульфата и карбоната кальция.* Получить сульфат кальция, добавив к 3–4 каплям раствора CaCl_2 5–6 капель раствора сульфата натрия. Дать раствору отстояться и пипеткой перенести его осветлённую часть в чистую пробирку. В раствор внести несколько капель раствора карбоната натрия; что при этом наблюдается?

В ответе описать опыт, написать уравнения и объяснить, почему раствор, после того как из него выпал осадок CaSO_4 , снова образует осадок при действии Na_2CO_3 . При объяснении использовать справочные данные из таблицы 14.

Таблица 14

Произведения растворимости соединений бериллия, магния и щелочно-земельных элементов

Соединения	ПР	Соединения	ПР
$\text{Be}(\text{OH})_2$ (Be^{2+} , 2OH^-)	$6,3 \cdot 10^{-23}$	CaCrO_4	$7,1 \cdot 10^{-4}$
(BeOH^+ , OH^-)	$2 \cdot 10^{-14}$	SrCO_3	$1,1 \cdot 10^{-10}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Mg^{2+} , 2OH^-)	$7,1 \cdot 10^{-12}$	SrSO_4	$3,2 \cdot 10^{-7}$
(MgOH^+ , OH^-)	$2,7 \cdot 10^{-9}$	SrC_2O_4	$1,6 \cdot 10^{-7}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Ca^{2+} , 2OH^-)	$5,5 \cdot 10^{-6}$	SrCrO_4	$3,6 \cdot 10^{-5}$
(CaOH^+ , OH^-)	$1,4 \cdot 10^{-4}$	BaCO_3	$4,0 \cdot 10^{-10}$

CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$

**Опыт 12. Окрашивание пламени солями
щелочных и щелочно-земельных металлов**

Опыт проводится в вытяжном шкафу. В шесть фарфоровых тиглей поместить по половине микрошпателя соединений лития, натрия, калия, кальция, стронция, бария. Залить соли до половины объема тиглей этиловым спиртом, перемешать с целью некоторого растворения соединений в спирте и поджечь. Наблюдать окрашивание пламени, которое особенно заметно в конце горения. В отчете описать опыт и указать его практическое значение.

Контролирующие задания

1. Объясните, какие химические свойства характерны для щелочных металлов и как они изменяются в ряду литий – натрий – калий – рубидий – цезий.
2. Хлорид натрия является исходным веществом для получения в большом количестве едкого натра. Опишите этот процесс.
3. Хлорид натрия является исходным веществом для получения в большом количестве кальцинированной соды. Опишите этот процесс.
4. Объясните, почему среда раствора средних солей Na₂CO₃ и K₂CO₃ щелочная, а кислых солей NaHCO₃ и KHCO₃ – нейтральная.
5. Почему четыре s-элемента второй группы периодической системы (кальций, стронций, барий, радий) имеют общее название «щелочноземельные элементы», а бериллий и магний к ним не относятся?
6. Объясните, как изменяются химические свойства оксидов в ряду BeO – MgO – CaO – SrO – BaO; напишите уравнения соответствующих реакций.
7. Объясните, как изменяются химические свойства оснований в ряду Be(OH)₂ – Mg(OH)₂ – Ca(OH)₂ – Sr(OH)₂ – Ba(OH)₂; напишите уравнения соответствующих реакций.
8. Если через мутную взвесь карбоната кальция или магния пропускать углекислый газ, то взвесь постепенно исчезает и раствор становится

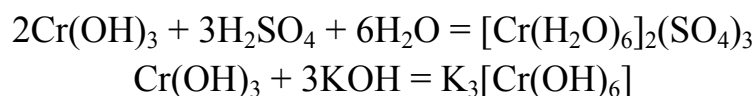
ся прозрачным, но при кипячении этого раствора взвесь появляется снова. Объясните этот опыт уравнениями реакций.

Работа 7. ХРОМ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

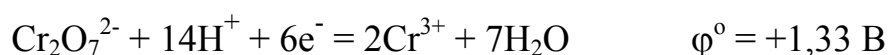
Хром – это металл средней активности ($\varphi^0 = -0,74$ В). Он взаимодействует с кислотами-неокислителями, но пассивируется в концентрированных кислотах-окислителях: азотной, серной, хлорной и хлорноватой. Характерными степенями окисления хрома в соединениях являются +2, +3 и +6, но наиболее всего распространены и устойчивы соединения хрома (+3).

Оксид и гидроксид хрома (II) проявляют основные свойства и являются сильными восстановителями. Соединения хрома (III) – самые устойчивые и многочисленные. Оксид и гидроксид хрома (III) амфотерны. С кислотами и растворами щелочей оксид хрома (III) практически не взаимодействует, но при спекании с карбонатом калия и щелочами образует хромиты.

Свежеприготовленный гидроксид хрома (III) легко растворяется и в растворах кислот, и в растворах щелочей с образованием аквакомплексных и гидроксокомплексных солей, например:



В степени окисления +6 хром образует соединения, свойственные неметаллам: это хромовый ангидрид CrO_3 , хромовая H_2CrO_4 и двухромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кислота и соли этих кислот. Они известны своими окислительными свойствами, которые особенно заметны в кислой среде:



Экспериментальная часть

Целью работы является получение и изучение свойств хрома и его наиболее распространённых соединений.

Опыт 1. Взаимодействие хрома с кислотами

В две пробирки поместить по 6–8 капель концентрированных растворов соляной и азотной кислоты, в каждую опустить по кусочку металлического хрома. Наблюдать выделение в первой пробирке газа и появление синей окраски, характерной для иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Наблюдается ли взаимодействие хрома с азотной кислотой? Вылить азотную ки-

слоту из пробирки, промыть металл водой и добавить соляную или серную разбавленную кислоту. Наблюдается ли реакция в этом случае?

Описать опыт. Написать уравнение реакции хрома с соляной кислотой. Объяснить, какое действие оказывает азотная кислота на хром.

Опыт 2. Соединения хрома (III)

1. *Получение и свойства оксида хрома (III)*. В фарфоровую чашку поместить горкой кристаллический дихромат аммония. Зажженной спичкой прикоснуться к его поверхности. Что наблюдается в ходе реакции? Описать ход реакции. Написать схему реакции, учитывая, что продуктами разложения является оксид хрома (III), свободный азот и вода. Уравнять реакцию методом электронного баланса. Каков тип этой реакции? Какое природное явление в уменьшенном масштабе она напоминает? Какой цвет имеет полученный оксид? Проверить действие на оксид кислоты и щелочи.

Небольшую часть полученного оксида хрома (III) поместить в фарфоровый тигель, добавить равный объем карбоната калия и сплавить смесь. Охладить продукт сплавления, растворить его в воде. Отметить цвет раствора. Написать уравнение взаимодействия оксида хрома (III) с карбонатом калия с образованием хромита калия. Отметить инертность Cr_2O_3 в растворах кислот и щелочей. Сделать вывод о свойствах оксида.

2. *Получение и свойства гидроксида хрома (III)*. Получить в пробирке гидроксид хрома (III), добавляя к раствору его соли раствор разбавленного гидроксида натрия (осторожно, по каплям). Половину полученного осадка перенести в другую пробирку. На оставшийся в первой пробирке осадок подействовать соляной кислотой, на содержимое второй пробирки – тем же раствором NaOH. Отметить цвет образовавшихся растворов.

В отчете написать уравнения реакций получения гидроксида хрома (III), его взаимодействия с соляной кислотой и щелочью, учитывая, что и в том, и в другом случае образуются комплексные соли: хлорид гексааквахрома (III) и гексагидроксохромат (III) натрия. Сделать вывод о кислотнo-основных свойствах гидроксида хрома (III).

3. *Гидролиз солей хрома (III)*. Одну каплю раствора соли хрома (III) поместить на кусочек универсальной индикаторной бумажки. Определить pH раствора. Написать уравнение гидролиза в молекулярной и ионной форме. Объяснить, влияние нагревания раствора на смещение равновесия гидролиза.

4. *Восстановительные свойства солей хрома (III)*. В пробирке получить гексагидроксохромат (III) калия (см. опыт 2). К раствору при-

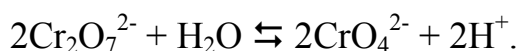
лить 2–3 капли бромной воды, пробирку слегка подогреть. Наблюдать изменение окраски раствора.

В отчете написать уравнение окисления CrCl_3 в щелочной среде бромной водой, учитывая, что появление желтой окраски свидетельствует об образовании хромата. Уравнять реакцию методом полуреакций.

Опыт 3. Соединения хрома (VI)

1. *Получение малорастворимых хроматов.* В двух пробирках к 5 каплям растворов хромата и дихромата калия добавить по 2–3 капли раствора хлорида бария. Отметить различия в окраске полученных осадков. Наблюдать за изменениями, происходящими в пробирке с дихроматом.

В отчёте написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, учитывая, что при взаимодействии хлорида бария с хроматами и дихроматами щелочных металлов образуется одно и то же вещество – хромат бария. Объяснить явление с учётом процессов, происходящих в растворе с дихроматом калия:



2. *Смещение равновесия между хроматами и дихроматами.* В пробирку поместить 2–3 капли раствора хромата калия, прибавить несколько капель раствора серной кислоты. Отметить изменение цвета раствора. Сюда же добавить несколько капель раствора щелочи. Раствор приобретает первоначальную окраску. Опыт повторить два–три раза.

Описать опыт. Написать уравнения взаимных переходов хроматов в дихроматы. Сформулировать вывод о влиянии среды на существование растворимых хроматов и дихроматов.

3. *Окислительные свойства соединений хрома (VI).* В три пробирки внести по 4–5 капель раствора дихромата калия, добавить 3–4 капли серной кислоты. В первую пробирку прилить несколько капель раствора йодида калия, во вторую добавить один микрошпатель сульфита натрия и пробирку слегка подогреть, в третью пробирку внести один микрошпатель сульфата железа (II). Наблюдать изменение окраски растворов.

Описать опыт. Написать уравнения реакций, коэффициенты перед веществами найти методом полуреакций.

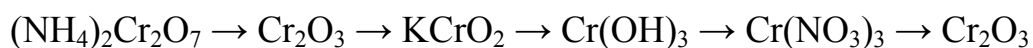
Контролирующие задания

1. Напишите полную электронную формулу атома хрома. Укажите его валентные электроны. Для валентных электронов постройте элек-

тронно-графическую формулу. Каковы возможные степени окисления хрома?

2. Укажите наиболее характерные степени окисления хрома, приведите формулы оксидов и гидроксидов хрома в указанных степенях окисления.

3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



4. Опишите свойства гидроксида хрома (III).

5. В какой среде более устойчивы хроматы металлов, а в какой дихроматы? Как из дихромата калия получить хромат калия?

Работа 8. МАРГАНЕЦ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Изучение химических свойств марганца и его соединений имеет большое познавательное значение вследствие их разнообразия и широкого применения.

Марганец – металл со средними восстановительными свойствами: в ряду напряжений он находится между алюминием и цинком, его электродный потенциал отрицателен (–1,18 В). Марганец активно взаимодействует с кислотами, но не взаимодействует со щелочами.

В периодической системе марганец расположен в седьмой группе. В его атоме имеется семь валентных электронов в состоянии $3d^5 4s^2$. В соединениях марганец проявляет степени окисления +2, +3, +4, +6 и +7. Максимальная степень окисления соответствует его положению в периодической системе и числу валентных электронов в его атоме. Самая устойчивая степень окисления марганца +4, которую он проявляет в природном соединении – минерале пиролюзите MnO_2 .

У однотипных соединений марганца при увеличении его степени окисления наблюдается закономерное изменение основно-кислотных и окислительно-восстановительных свойств. Так, в ряду оксидов основные свойства уменьшаются, а кислотные увеличиваются:

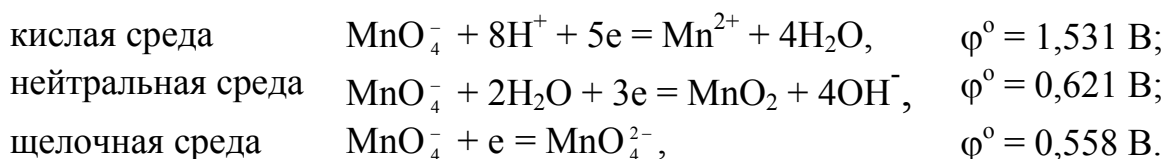
MnO	Mn_2O_3	MnO_2	MnO_3	Mn_2O_7
основной	основной	амфотерный	кислотный	кислотный

Также изменяются основно-кислотные свойства гидроксидов:

$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_3$	$\text{Mn}(\text{OH})_4$ или H_2MnO_3	H_2MnO_4	HMnO_4
основание	основание	амфолит	кислота	кислота

Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца зависят от степени его окисления: металлический марганец – восстановитель, соединения марганца (+7) – окислители, а соединения в промежуточных степенях окисления обладают окислительно-восстановительной двойственностью.

В химической практике в качестве окислителя часто используется перманганат калия KMnO_4 . Его окислительные свойства и продукты восстановления зависят от среды раствора, что видно из уравнений полуреакций и их потенциалов:



Экспериментальная часть

Целью работы является получение и исследование свойств марганца и его наиболее распространенных соединений.

Опыт 1. Получение марганца и его взаимодействие с кислотами

1. *Получение порошкообразного марганца.* В сухую пробирку поместить кристаллический оксалат марганца и нагреть в пламени спиртовки до разложения соли с образованием мелкодисперсного металла. Высыпать из пробирки с большой высоты на металлическую поверхность мелкодисперсный металл, наблюдать вспышки.

Описать опыт, написать уравнение реакции разложения оксалата. Как называется явление самовоспламенения металлов в тонкодисперсном состоянии?

2. *Взаимодействие марганца с кислотами.* В пять пробирок налить по несколько капель кислот: соляной, серной разбавленной, серной концентрированной, азотной разбавленной, азотной концентрированной.

Во все пробирки внести порошкообразного марганца, полученного в предыдущем опыте. Описать ход реакций, написать их уравнения.

Опыт 2. Получение и исследование свойств гидроксида марганца (II)

В три пробирки внести по 2–3 капли раствора сульфата марганца (II) и в каждую добавить по 2–3 капли раствора щелочи; наблюдать образование осадка $\text{Mn}(\text{OH})_2$, отметить цвет осадка.

В первую пробирку добавить 5–6 капель серной кислоты. Что происходит с осадком? Содержимое второй пробирки перемешать стеклянной палочкой – осадок изменяет окраску. В третью пробирку прилить 5–6 капель бромной воды – окраска осадка также изменяется.

Описать опыт. Написать уравнения реакций: а) получения гидроксида марганца (II); б) взаимодействия $Mn(OH)_2$ с серной кислотой; в) окисления его кислородом воздуха (при перемешивании) с образованием гидроксида марганца (IV); г) его окисления бромной водой с образованием MnO_2 .

Сделать вывод об основно-кислотных и окислительно-восстановительных свойствах гидроксида марганца (II).

Опыт 3. Окислительно-восстановительные свойства MnO_2

1. *Окислительные свойства оксида марганца (IV).* В сухую пробирку внести микрошпатель оксида марганца (IV) и прилить 3–4 капли концентрированной соляной кислоты. Наблюдать выделение хлора. Если хлор не выделяется, пробирку подогреть. Опыт проводить под тягой!

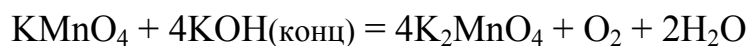
Написать уравнение реакции. Какова роль MnO_2 в этой реакции?

2. *Восстановительные свойства MnO_2 .* В тигель поместить несколько гранул гидроксида калия и один микрошпатель нитрата калия. Смесь расплавить в пламени спиртовки и внести на кончике микрошпателя несколько кристалликов диоксида марганца. Отметить цвет полученного расплава.

В отчете написать уравнение реакции окисления MnO_2 до K_2MnO_4 (манганат калия), подобрать коэффициенты методом полуреакций.

Опыт 4. Получение и свойства манганата калия

1. *Получение манганата калия.* В пробирку внести 5–6 капель концентрированного раствора KOH (или NaOH). Добавить 3–4 капли раствора перманганата калия и нагреть смесь на спиртовке до изменения цвета раствора на изумрудно-зеленый.



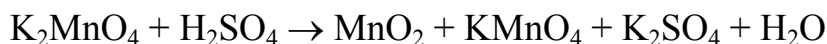
Раствор манганата разлить в три пробирки и использовать в следующих опытах. В отчете написать уравнение реакции и указать, к какому типу она относится.

2. *Взаимодействие манганата калия с хлором.* К раствору манганата калия в первой пробирке прилить 4–5 капель хлорной воды (или бромной) – наблюдается изменение окраски раствора. Указать, как изменяется окраска раствора. Написать уравнение реакции. Определить

роли K_2MnO_4 и хлора (брома) в этой реакции. Коэффициенты найти методом полуреакций.

3. *Взаимодействие K_2MnO_4 с сульфитом натрия.* Во вторую пробирку с раствором манганата калия добавить микрошпатель кристаллического сульфита натрия. Наблюдать обесцвечивание раствора и появление коричневого осадка MnO_2 . Качественной реакцией на сульфат-ион SO_4^{2-} доказать его образование в ходе реакции. Написать уравнение взаимодействия манганата калия с сульфитом натрия и определить роли K_2MnO_4 и Na_2SO_3 в этой реакции.

4. *Диспропорционирование манганата калия в нейтральной среде.* Манганат калия устойчив в сильнощелочной среде. При нейтрализации щелочи кислотой он разлагается. В пробирку с полученным щелочным раствором манганата калия (третья пробирка) прибавлять по каплям разбавленную серную кислоту. При этом наблюдается изменение окраски раствора и выпадение осадка, что свидетельствует о протекании реакции:



Определить тип реакции, уравнивать ее методом полуреакций. Сделать общий вывод об окислительно-восстановительных свойствах манганатов.

Опыт 5. Влияние среды на свойства перманганата калия

В трех пробирках провести параллельно три реакции между перманганатом калия и сульфитом натрия.

В первой пробирке реакция проводится в кислой среде:



Во второй пробирке реакция проводится в нейтральной среде:



В третьей пробирке – в щелочной среде:



Описать изменения в каждой из пробирок при протекании реакций. Закончить уравнения всех трех реакций, имея в виду, что в кислой среде перманганат-ионы восстанавливаются до ионов Mn^{2+} , в нейтральной среде – до оксида марганца (IV), а в щелочной среде – до манганат-ионов. Сделать вывод о том, как изменяются окислительные свойства перманганата калия при переходе от кислой среды к нейтральной и щелочной.

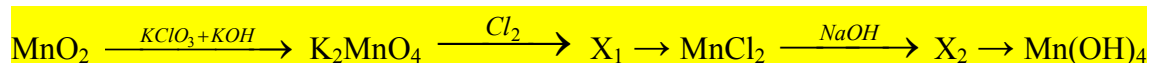
Контролирующие задания

1. Выпишите все элементы, входящие в подгруппу марганца. Укажите характер изменения свойств этих элементов.

2. Какими свойствами обладает оксид марганца (II)? Напишите несколько уравнений реакций, подтверждающие его свойства.

3. Приведите примеры соединений марганца, обладающих только окислительными, только восстановительными свойствами и окислительно-восстановительными свойствами.

4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



5. Рассчитайте объем кислорода (н.у.), который можно получить при действии 500 мл 0,5 М раствора перманганата калия на пероксид водорода в кислой среде.

Работа 9. ЖЕЛЕЗО, КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ

Железо, кобальт и никель – d-элементы (металлы) восьмой группы периодической системы. Они близки по физическим и химическим свойствам, поэтому их изучают совместно как «семейство железа».

В электрохимическом ряду напряжений эти металлы расположены в средней части, до водорода. Они взаимодействуют с соляной и разбавленной серной кислотой с выделением водорода и окислением до двухвалентного состояния. В концентрированных серной и азотной кислотах металлы пассивируются, что позволяет концентрированную H_2SO_4 перевозить в железных цистернах. С разбавленной азотной кислотой железо и кобальт взаимодействуют с образованием $\text{Fe(NO}_3)_3$ и $\text{Co(NO}_3)_3$, а никель – с образованием $\text{Ni(NO}_3)_2$. Никель устойчив к действию щелочных растворов и расплавов; железо и кобальт взаимодействуют с концентрированными (>50 %) растворами щелочей при нагревании, что свидетельствует об их слабой амфотерности.

Для всех трех элементов в соединениях характерна степень окисления +2, однако соединения двухвалентного железа, как гидроксид, так и соли, окисляются до трехвалентного состояния кислородом воздуха. Соединения кобальта (II) и никеля (II) устойчивее подобных соединений железа; например, соединения никеля (II) окисляются до никеля (III) действием более сильных, чем кислород, окислителей: H_2O_2 , NaClO и т.п. Из этого следует, что соединения кобальта (III) и никеля (III) обладают окислительными свойствами. Действительно, эти свойства на-

блюдаются при взаимодействии $\text{Ni}(\text{OH})_3$ и $\text{Co}(\text{OH})_3$ с соляной кислотой: вместо обменных идут окислительно-восстановительные реакции с выделением хлора и образованием NiCl_2 и CoCl_2 .

Окислительные свойства соединений железа (III) выражены слабее: они не выделяют хлор из соляной кислоты, но с йодоводородной кислотой HI и её солями (йодидами) окислительно-восстановительные реакции с образованием йода возможны. Окислительные свойства солей железа (III) также можно наблюдать при их взаимодействии с сульфидами щелочных металлов и аммония: в этих реакциях железо (III) восстанавливается сульфид-ионами до двухвалентного состояния и наблюдается образование FeS и серы.

Для железа, кобальта и никеля характерно существование большого числа комплексных соединений. Особенно интересно наблюдать образование окрашенных амминокомплексных соединений кобальта и никеля и цианокомплексных соединений железа: берлинской лазури и турнбулевой сини. Современными исследованиями установлено, что их состав одинаков, а разная окраска обусловлена различным строением этих веществ.

Железо отличается от кобальта и никеля существованием ферратов – соединений в степени окисления +6. Их получают в щелочных средах действием сильных окислителей (Cl_2 , Br_2 , O_3 , NaClO и т.п.) на гидроксид железа (III). Все ферраты – сильные окислители.

Экспериментальная часть

Целью работы является исследование свойств металлов семейства железа; получение и исследование свойств соединений железа, кобальта и никеля.

Опыт 1. Взаимодействие металлов с кислотами

1. Взаимодействие железа с кислотами. В три пробирки внести по 5 капель 2 н. растворов соляной, серной и азотной кислот. В четвертую пробирку внести 4 капли концентрированной серной кислоты. В каждую пробирку поместить по одному кусочку железной стружки. Пробирку с концентрированной серной кислотой осторожно нагреть. Наблюдать происходящие реакции.

В каждую пробирку добавить по одной капле раствора роданида калия, который является качественным реактивом на ионы железа (+3). Убедитесь в том, что в соляной и разбавленной серной кислоте образуются ионы железа (+2), а в азотной и концентрированной серной кислоте (при нагревании) – ионы железа (+3).

В отчете описать опыт, написать уравнения реакций и сформулировать общий вывод о взаимодействии железа с кислотами.

2. *Взаимодействие кобальта и никеля с кислотами.* Поместить в три пробирки по маленькому кусочку кобальтовой стружки и в каждую добавить по 10 капель 2 н. растворов соляной, серной и азотной кислот. Пробирки слегка нагреть и наблюдать выделение газообразных продуктов. Обратит внимание на окраску образующихся растворов солей.

В отчете описать опыт, написать уравнения реакций и сформулировать общий вывод о взаимодействии кобальта с кислотами.

Проделать точно такие же опыты, используя никелевую стружку. Отметить окраску образующихся растворов солей. В отчете описать опыт, написать уравнения реакций и сформулировать общий вывод о взаимодействии никеля с кислотами.

Опыт 2. Получение и исследование свойств гидроксидов железа (II), кобальта (II) и никеля (II)

1. *Гидроксид железа (II).* Растворы солей железа (II) никогда не готовят заранее, так как они легко окисляются кислородом воздуха. Поэтому в опытах используется наиболее устойчивая кристаллическая двойная соль – соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или её раствор, который готовится непосредственно перед опытом (в пробирку насыпают один микрошпатель соли Мора и растворяют в 6–8 каплях воды). В уравнениях реакций вместо формулы соли Мора можно пользоваться формулой сульфата железа (II).

В пробирку с 6 каплями раствора соли Мора добавить по каплям 2 н. раствор щелочи до выпадения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Обратит внимание на цвет полученного гидроксида. Перемешать полученный осадок стеклянной палочкой, наблюдать постепенный переход окраски в бурый цвет вследствие окисления гидроксида железа (II) в гидроксид железа (III), формулу которого следует записывать в виде $\text{FeO}(\text{OH})$, т.к. катион железа (+3) обладает сильным поляризующим действием, следствием которого является протекание в момент образования $\text{Fe}(\text{OH})_3$ реакции:



В отчете написать уравнения реакций: а) образования гидроксида железа (II); б) его окисления в гидроксид железа (III) под действием кислорода воздуха и воды; в) превращения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в гидроксид оксожелеза (III).

2. *Гидроксид кобальта (II).* В две пробирки внести по 6 капель раствора соли кобальта (II) и добавить по каплям раствор щелочи. Реакция

протекает ступенчато. Сначала появляется синий осадок основной соли CoOHCl , который затем становится розовым, что указывает на образование гидроксида кобальта (II). Осадок в одной пробирке размешать стеклянной палочкой и оставить на воздухе, а в другую прибавить 2–3 капли 3 %-го раствора пероксида водорода. В какой из пробирок наблюдается окисление гидроксида кобальта (II)?

В отчете описать опыт и написать уравнения реакций. Пробирку с гидроксидом кобальта (III) сохранить для опыта 3.

3. *Гидроксид никеля (II)*. В три пробирки поместить по 6 капель раствора соли никеля (II) и добавить по каплям раствор щелочи до выпадения осадка Ni(OH)_2 . Отметить цвет осадка. В первой пробирке осадок перемешать стеклянной палочкой и оставить на воздухе, во вторую добавить 2–3 капли 3 % раствора H_2O_2 , а в третью – 1 каплю бромной воды. В каком случае происходит окисление Ni(OH)_2 ?

В отчете описать опыт и написать уравнения реакций. Пробирку с гидроксидом никеля (III) сохранить для опыта 3.

По опыту 2 сделать общий вывод об изменении восстановительных свойств соединений в ряду $\text{Fe(OH)}_2 - \text{Co(OH)}_2 - \text{Ni(OH)}_2$

Опыт 3. Окислительные свойства Co(OH)_3 и Ni(OH)_3

Слить жидкость с осадков гидроксидов кобальта (III) и никеля (III), полученных во втором опыте, и подействовать на них концентрированной соляной кислотой (опыт проводить в вытяжном шкафу!). Пробирки подогреть на спиртовке, прикрыв их фильтровальной бумагой, смоченной раствором йодида калия. Наблюдать образование йода на бумаге.

В отчете описать опыт и написать уравнения реакций: а) взаимодействия гидроксидов кобальта (III) и никеля (III) с соляной кислотой; б) образования йода на фильтровальной бумаге. Сделать вывод об изменении окислительных свойств соединений в ряду $\text{Fe(OH)}_3 - \text{Co(OH)}_3 - \text{Ni(OH)}_3$.

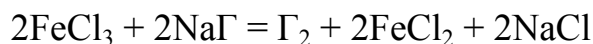
Опыт 4. Окислительно-восстановительные свойства соединений железа (II) и железа (III)

1. *Восстановительные свойства ионов Fe^{2+}* . В пробирку поместить 6 капель раствора дихромата калия, подкислить разбавленной серной кислотой (5–6 капель), затем добавить один микрошпатель кристаллического сульфата железа (II). Наблюдать изменение окраски раствора.

В отчете написать уравнение реакции, уравнивать её методом полуреакций. Используя значения окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций, приведенные в таблице 15, определить, возможно ли

окисление солей Co^{2+} и Ni^{2+} дихроматом калия. Сделать вывод о восстановительных свойствах ионов Fe^{2+} в сравнении с ионами Co^{2+} и Ni^{2+} .

2. *Окислительные свойства ионов Fe^{3+} .* Используя значения окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций, приведенные в таблице 15, определить, какой галоген можно получить в молекулярном виде по реакции:



Провести реакцию получения этого галогена и подтвердить его образование качественной реакцией. В отчете описать опыт и сделать вывод об окислительных свойствах соединений железа (III).

Таблица 15

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых полуреакций

Элемент	Полуреакция	φ^0 , В
Железо	$\text{Fe} - 2e^- = \text{Fe}^{2+}$	-0,44
	$\text{Fe}^{2+} - e^- = \text{Fe}^{3+}$	+ 0,77
	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- - e^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$	-0,56
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^- - 3e^- = \text{FeO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0,72
Кобальт	$\text{Co} - 2e^- = \text{Co}^{2+}$	-0,28
	$\text{Co}^{2+} - e^- = \text{Co}^{3+}$	+ 1,81
	$\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- - e^- = \text{Co}(\text{OH})_3$	+ 0,17
Никель	$\text{Ni} - 2e^- = \text{Ni}^{2+}$	-0,25
	$\text{Ni}^{2+} - e^- = \text{Ni}^{3+}$	> +2
	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- - e^- = \text{Ni}(\text{OH})_3$	+0,49
Другие	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$	+0,40
	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	+1,36
	$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	+1,07
	$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	+0,54
	$\text{S}^{2-} - 2e^- = \text{S}$	-0,48
	$\text{H}_2\text{S} - 2e^- = \text{S} + 2\text{H}^+$	+0,14
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33

Опыт 5. Гидролиз солей железа

1. *Гидролиз $FeSO_4$ и $FeCl_3$* . Приготовить или взять из штатива готовые растворы сульфата железа (II) и хлорида железа (III). С помощью универсального индикатора определить водородный показатель растворов.

Пробирку с раствором $FeCl_3$ подогреть на спиртовке, сравнить значения водородного показателя нагретого и холодного раствора.

Описать опыт, написать уравнения гидролиза обеих солей. Какая из них ($FeSO_4$ или $FeCl_3$) и почему в большей степени подвергается гидролизу? Ответ мотивировать, используя представления о поляризующих свойствах катионов. Написать уравнения гидролиза хлорида железа (III) при нагревании. Чем объясняется различие в значениях pH холодного и нагретого раствора этой соли?

2. *Совместный гидролиз $FeCl_3$ и карбоната натрия*. К 3–4 каплям раствора хлорида железа (III) прибавить по каплям раствор карбоната натрия. Наблюдать выпадение бурого осадка гидроксида железа (III) и выделение газа. Какой газ выделяется? В отчете объяснить, почему в присутствии карбоната натрия гидролиз хлорида железа (III) идет до конца и написать уравнение реакции.

Опыт 6. Получение и исследование свойств сульфидов железа

1. *Сульфид железа (II)*. В две пробирки поместить по 5–6 капель свежеприготовленного раствора сульфата железа (II). В одну пробирку добавить две капли сероводородной воды, в другую – две капли раствора сульфида натрия. В какой пробирке выпал осадок сульфида железа (II)? Проверить растворимость осадка в разбавленной серной кислоте.

В отчете описать опыт и объяснить, почему сульфид железа (II) не выпадает при действии H_2S , но образуется при действии Na_2S ? Вывод подтвердить математическими расчетами. Написать уравнения реакций образования FeS и его взаимодействия с соляной кислотой в ионном и молекулярном виде.

2. *Действие H_2S и Na_2S на соли железа (III)*. В две пробирки поместить по 3–4 капли раствора $FeCl_3$. В первую добавить две капли сероводородной воды, во вторую – две капли раствора сульфида натрия. Наблюдать образование в обеих пробирках коллоидной серы. Отметить, что при действии сульфида аммония образуется, кроме серы, осадок сульфида железа (II), тогда как при действии H_2S такой осадок не выпадает. В отчете объяснить, почему в обеих пробирках образуется сера и почему FeS образуется только при действии сульфида натрия.

Опыт 7. Получение и исследование свойств ферратов

В пробирку поместить пинцетом несколько гранул гидроксида калия, добавить 1–2 капли насыщенного раствора FeCl_3 и две капли брома (опыт проводить в вытяжном шкафу!).

После слабого нагревания образуется фиолетовый раствор феррата калия K_2FeO_4 , в котором железо находится в степени окисления +6.

Внести в полученный раствор 3–4 капли раствора хлорида бария, наблюдать выпадение красно-фиолетового осадка феррата бария BaFeO_4 .

Оба феррата получены в щелочной среде, в которой они устойчивы. Проверить на опыте устойчивость ферратов в кислой среде. Для этого осторожно слить с осадка BaFeO_4 жидкость и добавить к осадку по каплям разбавленную соляную кислоту. Наблюдать вначале выделение газа и изменение цвета осадка, а затем полное растворение осадка.

Описать опыт и написать уравнения реакций: а) окисления хлорида железа (III) бромом в щелочной среде; б) образования малорастворимого феррата бария; в) разложения феррата бария при действии первых капель HCl с образованием Fe_2O_3 , O_2 , BaCl_2 и H_2O (к какому типу относится эта реакция?); г) растворения Fe_2O_3 в избытке соляной кислоты.

Опыт 8. Комплексные соединения железа, кобальта и никеля

1. *Получение турнбулевой сини и берлинской лазури.* Приготовить в пробирке раствор сульфата железа (II) и добавить одну каплю красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наблюдать образование осадка комплексного соединения, тривиальное название которого «турнбулева синь». Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме, привести номенклатурные названия обоих соединений.

Поместить в пробирку 2–3 капли раствора хлорида железа (III) и добавить одну каплю раствора желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наблюдать выпадение осадка комплексного соединения, тривиальное название которого «берлинская лазурь». Написать молекулярное и ионное уравнения образования комплексного соединения, привести его номенклатурное название.

В отчете отметить, что современные исследования показали идентичность состава турнбулевой сини и берлинской лазури, которые отличаются только строением комплексов (Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Часть вторая, раздел III, глава 8).

2. *Аквакомплекс кобальта (II) и его разрушение.* Написать стеклянной палочкой, смоченной раствором хлорида кобальта (II), какую-либо цифру или слово на фильтровальной бумаге. Подсушить бумагу до почти полного исчезновения надписи, а затем подогреть на пламени спиртовки, пока надпись не станет видимой. Обратит внимание на последующее обесцвечивание надписи при охлаждении бумаги.

Описать и объяснить опыт, имея в виду, что простые ионы Co^{2+} имеют синюю окраску, а аквакомплексные $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – розовую.

3. *Аминоквакомплексное соединение кобальта (II)*. К 6 каплям хлорида кобальта (II) прибавить по каплям 25%-й раствор аммиака до выпадения осадка гидроксида кобальта (II). Полученный осадок растворить в избытке аммиака. Раствор перемешать стеклянной палочкой, наблюдать изменение окраски раствора вследствие окисления полученного комплексного соединения кобальта (II) в комплексное соединение кобальта (III) кислородом воздуха.

Прилить в пробирку раствор сульфида натрия (2–3 капли), наблюдать выпадение осадка (какого вещества?).

В отчете описать опыт и написать уравнения реакций: а) образования аминоквакомплексного соединения кобальта (II); б) его окисления кислородом воздуха; в) взаимодействия аминоквакомплекса кобальта (III) с сульфидом натрия.

Сделать вывод об устойчивости степеней окисления +2 и +3 для кобальта в некомплексных и комплексных соединениях, имея в виду, что обычные соединения (соли) кобальта (II) кислородом воздуха не окисляются, и только гидроксид кобальта (II) окисляется очень медленно.

Также указать в выводе причину разрушения аминоквакомплекса кобальта (III) сульфидом натрия, используя значения константы нестойкости комплекса ($4 \cdot 10^{-5}$) и произведения растворимости CoS ($4 \cdot 10^{-21}$).

4. *Аминоквакомплексное соединение никеля (II)*. К 6 каплям раствора соли никеля (II) прибавить по каплям 25%-й раствор аммиака до выпадения осадка гидроксида никеля (II) и его дальнейшего растворения вследствие образования комплексного соединения. Отметить, как изменяется при этом цвет раствора. Добавить к полученному раствору 2–3 капли раствора сульфида натрия. Наблюдать выпадение осадка (какого вещества?).

В отчете описать опыт и привести уравнения реакций образования аминоквакомплексного соединения никеля (II) и его взаимодействия с сульфидом натрия. Объяснить причину разрушения комплекса сульфидом аммония, используя значения константы нестойкости комплекса ($2 \cdot 10^{-9}$) и произведения растворимости NiS ($1,4 \cdot 10^{-24}$).

По опыту 8 сформулировать общий вывод о свойствах катионов железа, кобальта и никеля в реакциях комплексообразования.

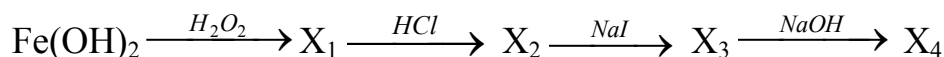
Контролирующие задания

1. Чем обусловлено сходство химических свойств металлов триады железа и их соединений?

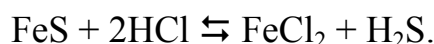
2. Укажите возможные, характерные и устойчивые степени окисления железа, кобальта, никеля.

3. Напишите уравнения реакций, которые иллюстрируют различные способы получения гидроксида железа (III).

4. Напишите уравнения реакций для цепочки превращений:

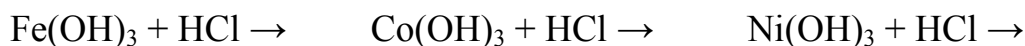


5. Вычислите константу равновесия реакции:



Сделайте вывод о направлении её протекания.

6. Закончите уравнения реакций:



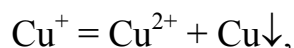
Сделайте вывод об изменении устойчивых степеней окисления в триаде железа.

Работа 10. МЕДЬ И СЕРЕБРО

Медь, серебро и золото относятся к d-металлам первой группы – это её побочная подгруппа. Эти элементы известны человеку с глубокой древности.

Физические свойства простых веществ этих элементов очень близки и во многом уникальны: медь, серебро и золото обладают наивысшей тепло- и электропроводностью, очень пластичны, кристаллизуются в одинаковой кубической решетке. В электрохимическом ряду напряжений эти металлы расположены после водорода, поэтому с разбавленной соляной и серной кислотами они не взаимодействуют. Медь и серебро взаимодействуют с азотной и концентрированной серной кислотой, а золото растворяется в селеновой кислоте и «царской водке».

Медь в соединениях бывает в степенях окисления +1, +2, +3. Но преимущественной степенью окисления является +2 (CuO, CuCl₂, CuSO₄ и др.); соединения со степенью окисления +1 менее устойчивы и, как правило, в растворах диспропорционируют:



а соединения меди (+3) являются сильнейшими окислителями.

Для серебра характерной степенью окисления является +1, что объясняется повышенной устойчивостью предвнешнего полностью запол-

ненного электронами d-подуровня ($4d^{10}$), сформировавшегося еще у палладия. Самое распространённое соединение одновалентного серебра – это его нитрат AgNO_3 , который используется в аналитической химии как надёжный реагент для обнаружения в растворах галогенид-ионов, а в медицине как лекарственный препарат «ляпис».

Гидроксиды меди (II) и серебра (I) – неустойчивые соединения: первый разлагается на оксид CuO и воду при $40\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$, а второй – при комнатной температуре. Соли серебра, особенно хлорид и бромид, ввиду их способности разлагаться под влиянием света с выделением металлического серебра, используются для изготовления фотоматериалов.

Наиболее характерная степень окисления золота в соединениях +3, но обычных соединений этого элемента мало, т.к. они, как правило, термодинамически неустойчивы.

Медь, серебро и золото входят в состав многих комплексных соединений. На образовании одного из комплексных соединений – дицианоаурата (I) натрия основан наиболее распространённый способ извлечения золота из песка и горных пород.

Из-за различия состава и химических свойств соединений меди и серебра, они рассматриваются отдельно. Золото и его соединения из-за дороговизны в учебных химических лабораториях не применяются.

Экспериментальная часть

Целью работы является изучение свойств металлической меди и важнейших соединений меди и серебра.

Опыт 1. Получение меди и исследование её свойств

1. *Получение меди восстановлением из раствора.* В пробирку налить раствор сульфата меди (II) и опустить гранулу цинка. Наблюдать выделение кристаллической меди на поверхности цинка.

В отчете написать уравнение реакции. Используя значения электродных потенциалов, привести примеры других металлов, способных вытеснять медь из растворов её солей.

2. *Взаимодействие меди с кислотами.* Исследовать взаимодействие меди с соляной, разбавленной серной, разбавленной азотной кислотами и с концентрированной серной и азотной кислотами.

В отчете написать уравнения реакций, коэффициенты подобрать методом полуреакций. Объяснить разный состав продуктов взаимодействия меди с разбавленной и концентрированной серной, с разбавленной и концентрированной азотной кислотами.

Опыт 2. Получение и свойства соединений меди (II)

1. *Получение и свойства гидроксида меди (II)*. В четырёх пробирках получить осадок гидроксида меди (II) взаимодействием раствора сульфата меди (II) с раствором щелочи. Испытать отношение гидроксида меди (II) к нагреванию, к растворам серной кислоты, аммиака и щелочи.

Описать опыт. Написать уравнения реакций. Сформулировать вывод о термической устойчивости гидроксида меди (II) и его свойствах.

2. *Свойства оксида меди (II)*. Оксид меди (II), полученный при нагревании гидроксида меди (II), испытать к действию кислоты и щелочи. В отчете написать уравнения реакций. Сделать вывод о свойствах оксида меди (II).

3. *Получение сульфида меди (II)*. В пробирку с 5–7 каплями сульфата меди (II) добавить столько же раствора сульфида натрия. Отметить цвет выпавшего осадка. Разделить осадок на две части. В одну добавить несколько капель концентрированной соляной кислоты, в другую – концентрированной азотной. В какой пробирке осадок растворился?

В отчете написать уравнения получения сульфида меди и его взаимодействия с одной из кислот.

К какой группе сульфидов относится CuS ? Можно ли его получить действием сероводородной воды на соль меди?

4. *Гидролиз соли меди (II)*. В пробирку поместить 5–6 капель раствора сульфата меди (II) и с помощью полоски универсального индикатора определить среду раствора. Затем в пробирку внести 5–6 капель раствора карбоната натрия, отметить образование зеленого осадка основного карбоната меди (II) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (тривиальное название - малахит).

Описать опыт. Написать уравнения реакций в ионном и молекулярном виде. Почему при взаимодействии соли меди (II) с раствором соды не выпадает средний карбонат меди?

5. *Получение амминокомплексного соединения меди (II)*. К 4–5 каплям раствора сульфата меди (II) добавить 1–2 капли раствора аммиака. Наблюдать выпадение осадка основной соли $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$. Растворить осадок в избытке аммиака. Отметить цвет раствора. Внести в пробирку 5–7 капель сероводородной воды. Что наблюдается?

Описать опыт. Написать уравнения реакций. Пользуясь значениями константы нестойкости амминокомплекса меди ($2 \cdot 10^{-13}$) и произведения растворимости сульфида меди ($6 \cdot 10^{-36}$), объяснить образование CuS .

Опыт 3. Получение и свойства соединений меди (I)

1. *Получение йодида меди (I)*. В пробирку с 5–6 каплями раствора сульфата меди (II) внести 5–6 капель раствора йодида калия. Отметить выпадение осадка и окрашивание раствора. С помощью крахмала доказать, что в реакции образовался молекулярный йод.

В отчете написать уравнение и определить тип реакции. Объяснить, почему в растворе не идет ионообменная реакция и не образуется йодид меди CuI_2 .

2. *Получение комплексного соединения меди (I)*. В пробирку с йодидом меди (I), полученным в предыдущем опыте, прибавить несколько капель раствора тиосульфата натрия. Наблюдать растворение осадка.

В отчете написать уравнение образования комплексного соединения меди (I), учитывая что координационное число меди (I) равно 2, а тиосульфат-ион является монодентатным лигандом.

Опыт 4. Получение оксида серебра (I)

В пробирку с 3–4 каплями нитрата серебра (I) прилить столько же раствора гидроксида натрия. Отметить цвет выпавшего осадка оксида серебра (I).

Написать уравнения образования гидроксида серебра и его мгновенного разложения, объяснить причину неустойчивости гидроксида, учитывая сильное поляризующее действие катиона Ag^+ .

Опыт 5. Получение малорастворимых галогенидов серебра (I)

В три пробирки внести по 2–3 капли раствора нитрата серебра и добавить по 2–3 капли растворов хлорида натрия, бромиды натрия и йодида калия. Отметить цвет выпавших осадков и сохранить их для следующего опыта. В отчете написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Какой галогенид-ион является наиболее чувствительным реагентом на катион серебра, если произведения растворимости галогенидов серебра равны:

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}, \quad \text{ПР}(\text{AgBr}) = 7,7 \cdot 10^{-13}, \quad \text{ПР}(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

Опыт 6. Получение комплексных соединений серебра

Каждый осадок, полученный в опыте 2, разделить на две части. К первой добавить раствор аммиака, ко второй – раствор тиосульфата натрия. Все ли осадки растворились?

Описать опыт. Используя значения константы нестойкости комплексов – $K_n([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 9,3 \cdot 10^{-8}$, $K_n([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}) = 2,5 \cdot 10^{-14}$ – объяснить, почему йодид серебра не растворяется в избытке аммиака, но растворяется в растворе тиосульфата натрия.

Опыт 7. Окислительные свойства катиона Ag^+

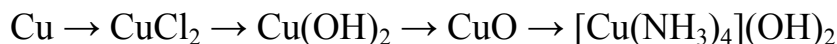
В пробирку внести 1–2 капли раствора AgNO_3 , 3–5 капель 3%-го раствора пероксида водорода и 1–2 капли раствора щелочи. Наблюдать образование мелкодисперсного металлического серебра. В отчете написать уравнение реакции, уравнивать её методом полуреакций.

Контролирующие задания

1. Какие степени окисления являются характерными для меди? Приведите примеры соединений меди в данных степенях окисления.

2. Какой из реактивов позволит перевести металлическую медь в растворимое состояние: HCl , H_2SO_4 (конц), HNO_3 (конц), H_2SO_4 (разб), ZnSO_4 , HI , NaOH , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$? Напишите уравнения реакций.

3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



4. Объясните причину устойчивости степени окисления +1 у серебра.

5. К нитрату серебра прилили раствор щелочи. Какое соединение выпало в осадок. Напишите уравнение реакции.

6. Какой из галогенидов серебра растворяется в воде? Объясните причину его хорошей растворимости.

Работа 11. ЦИНК, КАДМИЙ, РТУТЬ

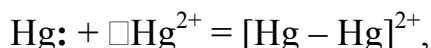
Цинк, кадмий и ртуть находятся в побочной подгруппе второй группы периодической системы. Полное заполнение электронами предвнешних d-орбиталей и внешних s-орбиталей объясняет свойства этих элементов.

Zn , Cd , Hg – мягкие, легкоплавкие металлы, их температуры плавления ниже по сравнению с другими d-металлами, так как спаренные d-электроны атомов не принимают участия в образовании металлической связи. Ртуть, имеющая температуру плавления $-38,8^\circ\text{C}$, является самым легкоплавким металлом, что позволяет использовать её в термометрах.

В своих соединениях цинк, кадмий и ртуть всегда двухвалентны. Для ртути известны соединения, в которых она, будучи двухвалентной (электронная валентность) проявляет степень окисления +1, например

Hg_2Cl_2 , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и др. Такие соединения со связью металл–металл (например: Cl-Hg-Hg-Cl) называются кластерами (от английского слова cluster – гроздь). Образование таких соединений у ртути объясняется повышенной устойчивостью $6s^2$ -состояния.

Образование химической связи в двухатомных ионах Hg_2^{2+} происходит по донорно-акцепторному механизму:



где \square – $6s$ -орбиталь.

В ряду $\text{Zn} - \text{Cd} - \text{Hg}$ увеличивается химическое «благородство» металлов, что подтверждается значениями электродных потенциалов: – 0,76 В (Zn), –0,40 В (Cd), +0,85 В (Hg). Поэтому цинк и кадмий взаимодействуют как с разбавленными, так и с концентрированными кислотами. Ртуть с кислотами-неокислителями не взаимодействует, а с азотной кислотой взаимодействует своеобразно: в зависимости от концентрации и избытка кислоты образуются или $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, или $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$:



Основные свойства оксидов и гидроксидов увеличиваются от цинка к ртути. Соединения цинка ZnO и $\text{Zn}(\text{OH})_2$ взаимодействуют с разбавленными растворами щелочей при обычных условиях. Амфотерность гидроксида кадмия проявляется в более жёстких условиях: он взаимодействует с концентрированными растворами едких щелочей при нагревании. Оксид ртути проявляет только основные свойства, а гидроксид ртути не существует (разлагается в момент образования).

Как и все d -металлы, цинк, кадмий и ртуть – комплексообразователи. Для цинка и ртути характерно координационное число, равное четырем, для кадмия – шести. Комплексные соединения цинка, кадмия и ртути бесцветны ввиду полного заполнения электронами d -подуровня.

Экспериментальная часть

Целью работы является изучение химических свойств цинка, кадмия, ртути и их характерных соединений.

Опыт 1. Исследование химических свойств металлов

1. Изучение свойств металлов. В две пробирки внести по 5–7 капель растворов сульфата кадмия и нитрата ртути (II). В каждую пробирку опустить гранулу цинка. Наблюдать выделение металлов на поверхности цинка. Описать опыт, привести уравнения реакций, сравнить вос-

становительные свойства цинка, кадмия и ртути, пользуясь значениями стандартных электродных потенциалов.

2. *Взаимодействие цинка с кислотами.* В четыре пробирки поместить по одной грануле цинка и добавить по 8–10 капель кислот: соляной, разбавленной серной, концентрированной серной (пробирку подогреть), разбавленной азотной. Выделение каких газов наблюдается? Описать опыт, написать уравнения реакций, уравнивать их методом полуреакций.

3. *Взаимодействие цинка со щелочами.* В пробирку с раствором гидроксида натрия опустить гранулу цинка, наблюдать выделение газообразного вещества? Написать уравнение реакции, учитывая, что в ней участвует вода и образуется гидросокомплексное соединение.

Опыт 2. Гидроксиды металлов

1. *Получение и свойства гидроксидов цинка и кадмия.* В две пробирки поместить по 5 капель растворов солей цинка и кадмия. В каждую добавить по 2 капли раствора щелочи. Полученные осадки разделить на три части и исследовать взаимодействие гидроксидов с растворами соляной кислоты, щелочи и аммиака.

В отчете описать опыт. Написать уравнения реакций в ионном и молекулярном виде, принимая во внимание, что в комплексных соединениях координационное число цинка равно 4, а кадмия – 6. Сделать вывод о кислотно-основных свойствах гидроксидов цинка и кадмия.

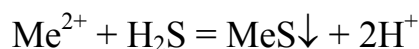
2. *Взаимодействие солей ртути со щелочью.* В одну пробирку внести 5 капель раствора нитрата ртути (II), в другую – столько же нитрата ртути (I), добавить по 3 капли раствора NaOH. Отметить цвет выпавших осадков. В отчете написать уравнения реакций, имея в виду, что в первой пробирке образуется оксид ртути (II), а во второй – смесь металлической ртути и оксида ртути (II), получившихся в результате диспропорционирования оксида ртути (I). Сделать вывод об устойчивости гидроксида ртути (II) и гидроксида ртути (I).

Опыт 3. Получение малорастворимых солей цинка, кадмия, ртути

1. *Получение сульфидов цинка, кадмия, ртути.* В три пробирки с растворами солей цинка, кадмия и ртути (3–4 капли) добавить 1–2 капли свежеприготовленного раствора сульфида аммония. Отметить цвет образовавшихся осадков. В каждую пробирку добавить 2–3 капли соляной кислоты. В какой пробирке наблюдается растворение осадка?

В отчете описать опыт. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Объяснить различную растворимость сульфидов в

соляной кислоте, используя значения произведения растворимости: $PP(\text{ZnS}) = 1,6 \cdot 10^{-24}$; $PP(\text{CdS}) = 1,1 \cdot 10^{-29}$; $PP(\text{HgS}) = 3,0 \cdot 10^{-53}$. Какие сульфиды металлов подгруппы цинка можно получить по реакции:



2. *Получение хлоридов ртути.* Действием раствора хлорида натрия на растворы солей $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ получить хлорид ртути (I) и хлорид ртути (II). Какой из хлоридов выпадает в осадок?

В отчете написать уравнения реакций, сравнить растворимость сулемы HgCl_2 и каломели Hg_2Cl_2 . Где применяются эти соединения?

Опыт 4. Комплексные соединения цинка, кадмия, ртути

1. *Получение амминокомплексных соединений.* В три пробирки поместить по 3 капли растворов солей цинка, кадмия и ртути. Добавить 2 капли раствора аммиака. Наблюдать выпадение осадков. В каждую пробирку по каплям прибавить избыток раствора аммиака. В какой пробирке осадок не растворился? Описать опыт. Уравнениями реакций показать образование гидроксидов цинка, кадмия и ртути и растворения первых двух в избытке аммиака.

2. *Получение тетрагидрогидратата (II) калия.* В пробирку с 3 каплями нитрата ртути (II) внести 2 капли раствора йодида калия. Отметить цвет выпавшего осадка. Прибавить избыток йодида калия. Что наблюдается?

В отчете написать уравнения реакций получения йодида ртути (II) и комплексного соединения в молекулярной и ионной форме. Написать схемы диссоциации и выражения константы диссоциации и константы нестойкости тетрагидрогидратата (II) калия.

Опыт 5. Диспропорционирование соединений ртути (I)

В три пробирки внести по 3 капли раствора нитрата ртути (I). В первую добавить 2 капли раствора щелочи, во вторую – столько же раствора йодида калия, в третью – сульфида аммония. Отметить цвет выпавших осадков.

В отчете написать уравнения реакций, учитывая, что в растворе катионы Hg_2^{2+} не устойчивы и диспропорционируют по схеме:



Сравнить устойчивость соединений ртути (II) и ртути (I). Привести примеры устойчивых соединений ртути (I).

Контролирующие вопросы

1. Как сказывается на свойствах цинка, кадмия, ртути и их соединений наличие полностью заполненных s- и p-подуровней?
2. С помощью каких реакций можно доказать амфотерность оксида и гидроксида цинка? Напишите уравнения этих реакций.
3. Сравните свойства (амфотерность, устойчивость) гидроксидов цинка, кадмия и ртути.
4. Какой из сульфидов цинка, кадмия и ртути взаимодействует с соляной кислотой? Напишите уравнение реакции.
5. Напишите формулы каломели и сулемы. Где они применяются?

Работа 12. СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Методика синтеза неорганического соединения – это совокупность приемов, позволяющих получить заданное вещество.

Используются, в основном, шесть методов синтеза.

1. Синтез в водном растворе на воздухе. Это наиболее широко применяемый, дешевый и простой метод. Этим методом получают многие соли, кристаллогидраты, комплексные соединения, гидроксиды.
2. Синтез в водном растворе в инертной атмосфере. Применяется к легко окисляющимся или восстанавливающимся на воздухе веществам (гидроксиды железа (II), ванадия (II), кобальта (II) и др.).
3. Синтез в водном растворе с использованием электрического тока. Используется для синтеза сильных окислителей и восстановителей (например, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и др.).
4. Синтез в неводном растворе. Используется для получения неустойчивых в воде веществ (гидролизующихся, окисляющихся водой и т.д.). В неводных растворах синтезируют многие безводные галогениды.
5. Синтез при высокой температуре. Этот метод применяют для реакций, невозможных или сильно заторможенных при обычных температурах. Примером может служить синтез хроматов, манганатов, ферритов и др.
6. Синтез при низкой температуре. Его используют для получения веществ, неустойчивых при обычной температуре или в случае использования низкокипящих растворителей (жидкий аммиак и другие). Например, так получают гексахлороплюмбаты, пероксид натрия и др.

Синтез невозможен без предварительной подготовки. Подготовка к синтезу включает следующее.

1. Установление формулы, структуры и свойств получаемого вещества, задание его необходимого количества или массы.
2. Ознакомление с возможными методами получения этого вещества и выбор наилучшего для данных условий и требований, с учетом

термодинамических и кинетических факторов и доступности исходных веществ, материалов, аппаратуры, количества, выхода, чистоты и т.д.

3. Выбор методов разделения, позволяющих (если это необходимо) очистить это вещество от примесей.

4. Описание методов идентификации и анализа примесей.

5. Подбор аппаратуры, исходных веществ и материалов, сборка установки для синтеза.

Образование осадков из растворов (осаждение) – наиболее распространенная операция препаративной химии (так называют раздел химии, который изучает и разрабатывает методы синтеза химических соединений). При проведении этой операции необходимо учитывать растворимость, гидролиз и комплексообразование.

Кристаллические осадки полезно выдержать несколько часов, суток в маточном растворе, где происходят процессы их кристаллизации. При этом мелкие частички растворяются, а крупные растут.

При осаждении осадков происходит соосаждение примесей; его необходимо учитывать и предотвращать при получении чистых веществ. Очистку растворимых осадков от соосажденных примесей можно осуществлять методом многократной перекристаллизации, т.е. повторением циклов растворение – осаждение.

Промывание осадков производится методами декантации и промыванием на фильтре. В качестве промывных жидкостей используется вода, разбавленные растворы кислот и щелочей (для предотвращения гидролиза), а также органические жидкости. Промывание горячей водой рекомендуется при низкой растворимости осадков и её слабой зависимости от температуры.

Высушивание осадков зависит от их свойств. Соли, образующие кристаллогидраты, высушивают в вакууме, в специальных сухих камерах или эксикаторах. При этом в качестве осушителей используются безводный фосфорный ангидрид P_2O_5 , хлорид кальция $CaCl_2$, концентрированная серная кислота, ангидрон $Mg(ClO_4)_2$, силикагель, цеолиты.

На воздухе при обычной температуре высушивают неустойчивые при нагреве негигроскопичные вещества. Нагреванием в сушильных шкафах высушивают устойчивые вещества. При этом температуру поднимают не сразу, а постепенно во избежание разбрызгивания вещества.

Химические реактивы классифицируются по содержанию примесей (по мере уменьшения их содержания) на технические (техн), чистые (ч), чистые для анализа (чда), химически чистые (хч) и особой чистоты (осч). Необходимая степень чистоты реагентов определяется как требованиями к продукту, так и целью синтеза. Как правило, исходные препараты должны иметь ту же или более высокую степень чистоты, чем

требуемая для продукта. Но если в процессе отделения продукта происходит его очистка, то это требование отпадает. Например, при получении газов часто примеси не образуют летучих соединений.

Для обычных лабораторных синтезов и анализов достаточно иметь препараты марки «чда» или даже «ч».

Чтобы не загрязнять реактивы, необходимо соблюдать некоторые элементарные правила.

1. Хранить реактивы в посуде с маркировкой (этикеткой), на которой четко указаны название, формула, чистота, дата изготовления.

2. Реактивы из банок брать сухими фарфоровыми шпателями.

3. Не сыпать подобранные со стола и неиспользованные реактивы из лабораторной посуды обратно в упаковку (банку).

4. Взвешивание проводить только в сухих чистых бюксах, чашках, на кальке; гигроскопичные реактивы должны взвешиваться в банках или колбах с притертыми крышками или пробками.

При работе необходимо строго соблюдать как общие правила безопасности, так и специальные меры предосторожности, указанные в описании к каждому синтезу.

Экспериментальная часть

Целью работы является освоение простых методов синтеза некоторых обычных и комплексных соединений.

Опыт 1. Синтез алюмокалиевых квасцов

Получить у преподавателя задание – сколько граммов алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ необходимо синтезировать (для освоения методики достаточно 10–20 г). По уравнению реакции рассчитать массу сульфата калия и сульфата алюминия, теоретически необходимую для получения заданной массы квасцов.

Ход синтеза. 1. Взвесить теоретически необходимые для синтеза массы сульфата калия и сульфата алюминия на теххимических весах.

2. Растворить сульфаты в двух отдельных стаканах в минимальных объёмах воды: для сульфата калия массу (и численно равный массе объём воды) взять в 4 раза больше навески соли, а для сульфата алюминия – на 10 % меньше, чем навеска соли.

2. Установить с помощью универсальной индикаторной бумаги pH растворов. Нагреть растворы до кипения, накрыв стаканы часовыми стеклами.

3. Горячие растворы слить вместе (в стакан с сульфатом калия) и размешать стеклянной палочкой.

4. Полученный раствор охладить. При быстром охлаждении (на снегу) и перемешивании получают мелкие кристаллы, для получения крупных кристаллов раствор без перемешивания оставить для медленного охлаждения.

5. Кристаллы отфильтровать на воронке Бюхнера и, не промывая, удалить видимую часть воды помощью фильтровальной бумаги; для полной осушки оставить кристаллы сушиться на воздухе.

6. После высыхания взвесить, определить выход в процентах.

7. Один микрошпатель квасцов растворить в воде (в пробирке), установить рН раствора и провести качественные реакции на все ионы.

В отчете должно быть отражено: уравнение реакции и расчеты; описание хода синтеза, расчет выхода продукта и обсуждение причин потерь (низкого выхода) квасцов.

Опыт 2. Синтез хромокалиевых квасцов

Один из способов получения хромокалиевых квасцов $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – восстановление дихромата калия этиловым спиртом в присутствии серной кислоты:



В этом способе для синтеза используются дихромат калия (сухая соль), серная кислота ($\omega = 96\%$, $\rho = 1,84$) и этиловый спирт ($\omega = 96\%$, $\rho = 0,8$).

Ход синтеза. 1. Рассчитать массу дихромата калия, объемы воды, серной кислоты и спирта, необходимые для синтеза 50 г хромокалиевых квасцов. Объем воды рассчитать на основании растворимости $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: в 89 г воды при 20 °С растворяется 11 г соли. Кислоты взять на 20 % и спирта на 50 % больше расчетного по уравнению реакции.

2. Дихромат калия измельчить, взвесить необходимую массу, поместить в фарфоровый стакан и прилить воду. Раствор перемешать и при перемешивании долить малыми порциями рассчитанный объем серной кислоты. Стакан поместить в ванну со снегом и охладить примерно до 5 °С.

3. Прилить малыми порциями спирт, все время перемешивая раствор и следя за тем, чтобы температура не повышалась выше 50 °С. Окраска раствора должна измениться от оранжевой в сине-зеленую. Если раствор не принял сине-зеленую окраску, то следует добавить еще 3–5 мл серной кислоты и 5–10 мл спирта.

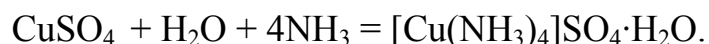
4. Раствор охладить в ванне со снегом до 10–15 °С и оставить на неделю для завершения кристаллизации.

5. Через неделю выпавшие в осадок кристаллы квасцов отфильтровать на воронке Бюхнера, подсушить и взвесить сухой продукт. Рассчитать выход квасцов в % от заданной массы.

В отчете описать ход синтеза, провести расчеты, объяснить низкий выход квасцов, описать форму и цвет кристаллов.

Опыт 3. Синтез сульфата тетраамминмеди (II)

Кристаллогидрат (моногидрат) сульфата тетраамминмеди (II) синтезируют действием аммиака на раствор сульфата меди (II):



Для синтеза необходимы весы теххимические, воронка Бюхнера, стакан на 150 мл, мерные цилиндры ёмкостью 50, 25, 10 мл, комплект пробирок, спиртовка, фильтры бумажные, эксикатор, железная пластинка. Реактивы: сульфат меди (II), 25%-й раствор аммиака, этиловый спирт.

Ход синтеза. 1. Получить у преподавателя задание – сколько граммов препарата (комплексного соединения) следует получить.

2. Рассчитать, какую массу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и какой объём NH_3 необходимо взять для синтеза. Аммиак берется в виде раствора; зная его плотность и концентрацию, рассчитать объём раствора, необходимый для проведения реакции. Для синтеза используют раствор, содержащий не менее 20 % NH_3 ; его берут в два раза больше, чем требуется по уравнению реакции. Это делается для смещения равновесия реакции вправо и увеличения выхода продукта.

3. Взвесить медный купорос, перенести его в химический стакан, добавить в него раствор аммиака и перемешивать стеклянной палочкой до тех пор, пока вся соль не перейдет в раствор.

4. К полученному раствору добавить этиловый спирт, объём которого равен половине объёма раствора аммиака. Это вызывает выпадение кристаллов комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который в спирте растворим значительно хуже, чем в воде. Полнота осаждения комплекса возрастает, если стакан с его содержимым поставить на 15–20 мин в кристаллизатор со льдом или снегом.

5. После охлаждения полученное вещество отфильтровать на воронке Бюхнера, промыть небольшим количеством этилового спирта. Просушить листами фильтровальной бумаги и взвесить.

В отчёте должно быть отражено: 1) уравнение реакции и её внешние признаки; 2) стехиометрические расчеты; 3) описание хода синтеза; 4) расчет выхода комплексной соли; 5) объяснение отклонения выхода продукта от теоретического.

Контролирующие задания

1. Каким образом по степени чистоты маркируются химические реактивы?
2. В какой химической посуде можно хранить гигроскопичные вещества?
3. Какие соединения называются квасцами? Приведите формулы ванадийкалийевых и марганецкалийевых квасцов.
4. Напишите уравнение диссоциации алюмокалиевых квасцов. С помощью каких химических реакций можно доказать наличие катионов и анионов в растворе данной соли?
5. Почему кристаллы хромокалиевых квасцов имеют октаэдрическую форму?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов Н.С., Азизова М.К., Бадьгина Л. И. Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии. – М.: ВШ, 1988. – 303 с.
2. Васильева З. Г., Грановская А. А., Таперова А. А. Лабораторные работы по общей и неорганической химии. – Л.: Химия, 1986. – 287 с.
3. Васильев А. А., Стась Н. Ф., Юрмазова Т. А. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии. – Томск: изд. ТПУ, 1997. – 64 с.
4. Дорофеев А. И., Федотова М. И. Практикум по неорганической химии. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
5. Жарский И. М., Кузьменко А. Л., Орехова С. Е. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии. – М.: Дизайн ПРО, 1998. – 224 с.
6. Зайцев О. С. Исследовательский практикум по общей химии. – М.: Изд-во Московского университета, 1994. – 480 с.
7. Захаров Л. Н. Техника безопасности в химических лабораториях. – Л.: Химия, 1991. – 336 с.
8. Князева Е. М., Стась Н. Ф. Лабораторные работы по неорганической химии. – Томск: Изд. ТПУ, 2000. – 68 с.
9. Краузер Б., Фримантл М. Лабораторный практикум: Учебное пособие / Пер с англ. – М.: Химия, 1995. – 320 с.
10. Коровин Н. В., Мингулина Э. И., Рыжова Н. Г. Лабораторные работы по химии: Учебное пособие для вузов. – М.: ВШ, 2001. – 256 с.
11. Плакидкин А. А., Стась Н. Ф. Лабораторные работы по общей химии. – Томск: Изд. ТПУ, 2002. – 132 с.
12. Практикум по неорганической химии. Под ред. Воробьева А. Ф. и Дракина С. И.. – М.: Химия, 1984. – 246 с.
13. Практикум по общей химии. Под ред. Соколовской Е. М., Зайцева О. С. – М.: Изд-во Московского университета, 1981. – 400 с.
14. Практикум по общей и неорганической химии. Под ред. Павлова Н. Н., Петрова С. В. – М.: ВШ, 1986. – 298 с.

15. Рачинский Ф. Ю., Рачинская М. Ф. Техника лабораторных работ. – Л.: Химия, 1982. – 431 с.

16. Стёпин Б. Д. Техника лабораторного эксперимента в химии: Учебное пособие для высшей школы. – М.: Химия, 1999. – 600 с.

17. Фишер Х. Практикум по общей химии: Вводный курс по экологически безопасной программе с экспериментами по регенерации химических реактивов. Часть I. Общая и неорганическая химия / Пер с англ. – Новосибирск: Наука, 1996. – 387 с.

18. Фролов В. И. и др. Практикум по общей и неорганической химии: Учебное пособие для вузов. – М.: Дрофа, 2002. – 304 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Техника выполнения лабораторных работ	7
Часть I. ОБЩАЯ ХИМИЯ	10
Глава первая. Атомно-молекулярное учение	11
Работа 1. Основные классы неорганических веществ	11
Работа 2. Установление формулы кристаллогидрата	21
Работа 3. Определение молярной массы диоксида углерода	23
Работа 4. Определение эквивалентной и атомной массы металла	26
Работа 5. Способы очистки веществ от примесей	31
Работа 6. Определение плотности металла	41
Глава вторая. Закономерности химических реакций	46
Работа 7. Тепловой эффект реакции	46
Работа 8. Скорость химических реакций	51
Работа 9. Химическое равновесие	57
Глава третья. Растворы	64
Работа 10. Приготовление и определение концентрации раствора	64
Работа 11. Определение теплоты растворения	68
Работа 12. Ионнообменные реакции	73
Работа 13. Гидролиз солей	77
Работа 14. Произведение растворимости	81
Глава четвертая. Электрохимические процессы	89
Работа 15. Окислительно-восстановительные реакции	89
Работа 16. Гальванические элементы	96
Работа 17. Электролиз	99

Работа 18. Коррозия металлов	102
Глава пятая. Специальные вопросы химии	110
Работа 19. Взаимодействие металлов с кислотами, щелочами, водой	110
Работа 20. Комплексные соединения	122
Работа 21. Качественные реакции	125
Работа 22. Жесткость воды	136
Часть II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	142
Работа 1. Галогены	143
Работа 2. Сера	147
Работа 3. Главная подгруппа пятой группы	152
Работа 4. Главная подгруппа четвёртой группы	159
Работа 5. Бор, алюминий	166
Работа 6. Химия s-элементов	170
Работа 7. Хром и его соединения	177
Работа 8. Марганец и его соединения	180
Работа 9. Железо, кобальт, никель	184
Работа 10. Медь и серебро	192
Работа 11. Цинк, кадмий, ртуть	196
Работа 12. Синтез неорганических веществ	200
Список литературы	205

Николай Федорович Стась
Александр Анатольевич Плакидкин
Елена Михайловна Князева

**Лабораторный практикум
по общей и неорганической химии**

Учебное пособие

Научный редактор Н.Ф. Стась

Редактор О.Н. Свинцова

Подписано к печати 21.02.07.
Формат 60x84/16. Бумага офсетная
Печать RISO. Усл.-печ.л. 12. Уч.-изд.л. 11.
Тираж 300 экз. Заказ № . Цена свободная
Издательство ТПУ.634050, Томск, пр. Ленина,30.