

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Невинномысский технологический институт (филиал) СКФУ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по выполнению лабораторных работ
по дисциплине «Общая и неорганическая химия»
для студентов очной/заочной формы обучения направления подготовки
18.03.01 Химическая технология

Невинномысск 2021

Содержание

Техника выполнения лабораторных работ	3
Основные понятия и законы химии.	6
Лабораторная работа 1. Основные классы неорганических веществ	6
Лабораторная работа 2. Установление формулы кристаллогидрата	17
Лабораторная работа 3. Определение молярной массы диоксида углерода	20
Лабораторная работа 4. Определение эквивалентной и атомной массы металла	23
Лабораторная работа 5. Способы очистки веществ от примесей	30
Лабораторная работа 6. Определение плотности металла	40
Общие закономерности протекания химических процессов	45
Лабораторная работа 7. Тепловой эффект реакции	45
Лабораторная работа 8. Скорость химических реакций	52
Лабораторная работа 9. Химическое равновесие	58
Растворы	66
Лабораторная работа 10. Приготовление и определение концентрации раствора	66
Лабораторная работа 11. Ионообменные реакции	71
Лабораторная работа 12. Протолиз солей	76
Лабораторная работа 13. Произведение растворимости	81
Окислительно-восстановительные реакции.	89
Лабораторная работа 14. Окислительно-восстановительные реакции	89
Основные положения электрохимии	97
Лабораторная работа 15. Гальванические элементы	97
Лабораторная работа 17. Электролиз	101
Лабораторная работа 18. Коррозия металлов	104
Комплексные соединения	111
Лабораторная работа 19. Комплексные соединения	111
Список литературы	116

ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

В лабораторных работах используются едкие, агрессивные и ядовитые вещества. Поэтому Лабораторная работа 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)	Покрывать 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.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ.

Лабораторная работа 1. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Цель работы: изучить 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 , N_2O). Солеобразующие оксиды, в свою очередь, подразделяются на основные (Na_2O , CaO , FeO и др.), кислотные (SO_2 , SO_3 , SiO_2 , CO_2 и т.д.) и амфотерные (ZnO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , 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 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и др.), кислоты (H_2SO_3 , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , HClO_4 и др.) и амфотерные гидроксиды,

или амфолиты ($\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_4$ 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, сульфоокислоты 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.

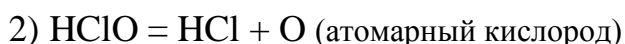
Хлор применяется для отбеливания бумаги и тканей, для получения соляной кислоты и хлорорганических соединений, среди которых наиболее известен поливинилхлорид (ПВХ), используемый для изоляции электрических проводов и изготовления деталей радиоаппаратуры.

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

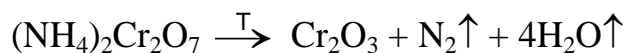
1. *Получение оксида магния.* Серебристо-белый легкий металл магний при 500 °С вспыхивает и быстро сгорает ослепительно ярким пламенем. Горение сопровождается излучением света и выделением большого количества тепла. На сильном выделении света при горении магния основано его применение для изготовления 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 хладоагента (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.

Контрольные вопросы

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.

Лабораторная работа 2.

УСТАНОВЛЕНИЕ ФОРМУЛЫ КРИСТАЛЛОГИДРАТА

Цель работы: практически определить формулу вещества.

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.

Контрольные вопросы

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.

Лабораторная работа 3.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Цель работы: практически определить молекулярную массу оксида углерода (IV).

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:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0},$$

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 технохимических 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.

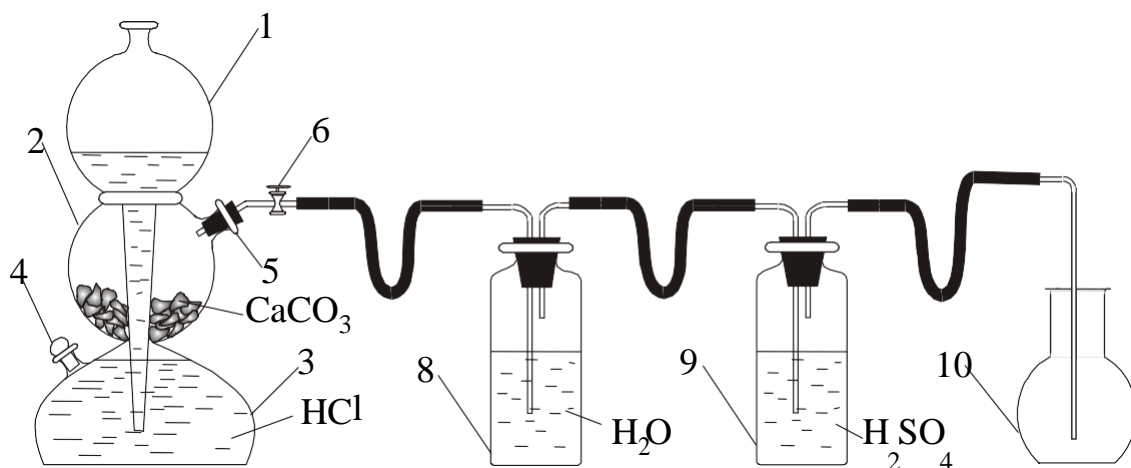


Рис.1. Схема лабораторной установки для получения углекислого газа в аппарате Киппа.

- 1 – шарообразная воронка, 2, 3 – соединённые между собой резервуары, 4, 5 – тубусы, 6 – кран, 8 – промывная склянка, 9 – склянка Дрекслея 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.

Контрольные вопросы

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 дешёвую 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.

Лабораторная работа 4.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ И АТОМНОЙ МАССЫ МЕТАЛЛА

Цель работы: установление эквивалентной и атомной массы неизвестного металла и его определение по периодической системе.

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: H_2O_2 (пероксид водорода) и H_2O (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 приблизительно 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:

$$m(\text{H}_2) = \frac{P \cdot V \cdot M(\text{H}_2)}{RT} = \frac{99991,8 \cdot 21,9 \cdot 10^{-6} \cdot 2}{8,31 \cdot 290} = 0,00182 \text{ (г)}$$

3) По закону эквивалентов определяем эквивалентную массу металла:

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Me}) = \frac{m(\text{Me}) \cdot M_{\text{ЭК}}(\text{H}_2)}{m(\text{H}_2)} = \frac{0,0595 \cdot 1}{0,00182} = 32,69 \text{ (г/моль)}$$

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.

б) Рассчитываем точную атомную массу:

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

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 уравнивательной 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).

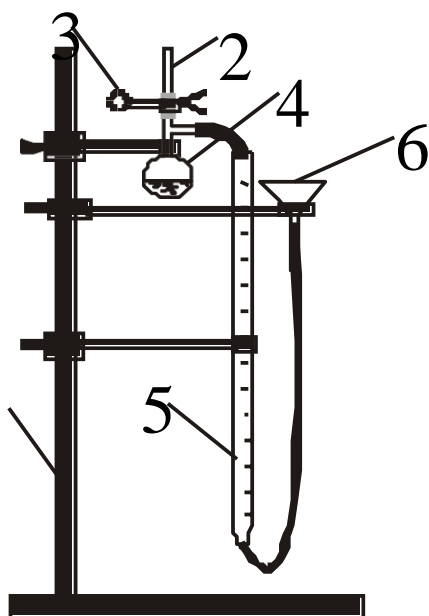


Рис. 2. Схема установки для определения эквивалентной массы металла:

- 1 – штатив, 2 – пробирка, 3 – зажим,
4 – колба Вюрца, 5 – мерная бюретка,
6 – уравнительная 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 уравнительную 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 уравнительную 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 уравнительную 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	$m(Me)$	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	$V_{(H_2)}$	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	$P_{(H_2O)}$	мм рт. ст.	
10	Давление водорода	$P_{(H_2)}$	мм рт. ст.	
11	Давление водорода	$P_{(H_2)}$	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):

$$P_{(H_2)} = P - P_{(H_2O)}$$

Таблица 2

Давление водяного пара при различных температурах

$T, ^\circ C$	$P_{(H_2O)},$ кПа	$P_{(H_2O)},$ мм рт. ст.	$T, ^\circ C$	$P_{(H_2O)},$ кПа	$P_{(H_2O)},$ мм рт. ст.	$T, ^\circ C$	$P_{(H_2O)},$ кПа	$P_{(H_2O)},$ 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.

Контрольные вопросы

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?

Лабораторная работа 5. СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ ОТ ПРИМЕСЕЙ

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

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 допустимое 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 де-

сятки-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 ос-

нового 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 $Pb(NO_3)_2$ 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.

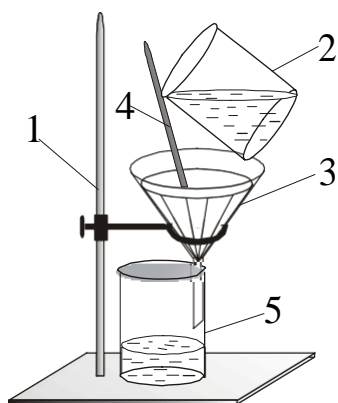


Рис. 3. Установка для обычного фильтрования:

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

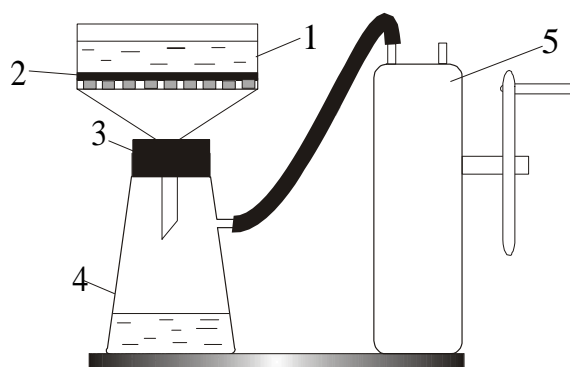


Рис. 4. Установка

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).

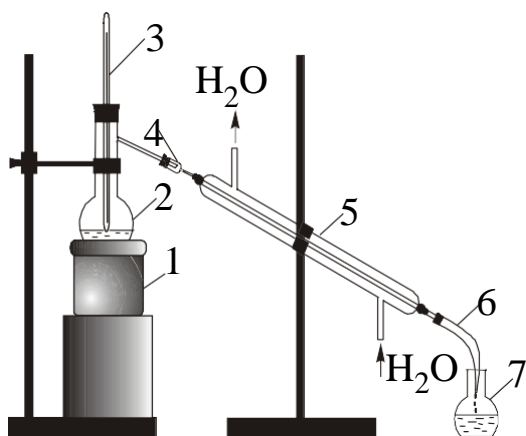


Рис. 5. Установка

для простой перегонки воды:

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

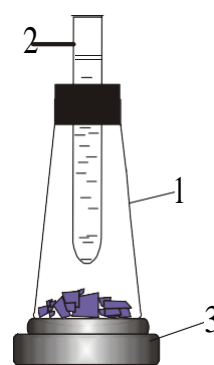


Рис. 6. Установка

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.

Контрольные вопросы

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

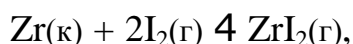
2. На различии каких свойств (химических или физических) основаны методы очистки веществ: декантация, фильтрование, возгонка?

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)?

Лабораторная работа 6.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ МЕТАЛЛА

Цель работы: определение плотности металла (свинец, висмут, олово, цинк и т.п.) пикнометрическим методом.

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 валентные 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 $1/2d$. 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 гранцентрированная (12)	19,30	0,146
Ag	Кубическая гранцентрированная (12)	10,50	0,144
Cu	Кубическая гранцентрированная (12)	8,92	0,128
Zn	Гексагональная (12)	7,14	0,138
Al	Кубическая гранцентрированная (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, занимающем объем $7,12 \text{ см}^3$ (см. выше), равно:

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

Объем одной элементарной ячейки равен

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

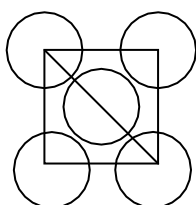


Рис. 7. Схема для расчета атомного радиуса кубической гранецентрированной ячейки

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.

Контрольные вопросы

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.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Лабораторная работа 7. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИЙ

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

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.

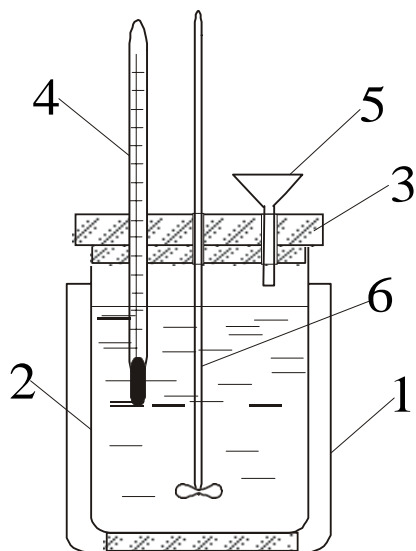


Рис. 8. Схема простейшего калориметра

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 Лабораторная 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 до-

лей 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:

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

$$\theta - T_1$$

$$\theta - T_1$$

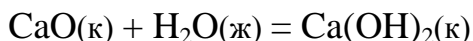
Определяемая по формуле (5) величина K измеряется в Дж/град.

Вычисление теплоемкости калориметра

Приблизительное значение теплоемкости калориметра может быть вычислено по формуле (2). Для этого внутренний стакан калориметра взвешивается на технoхимических 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 технoхимических 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 $\Delta H_{\text{теор}}^0$.

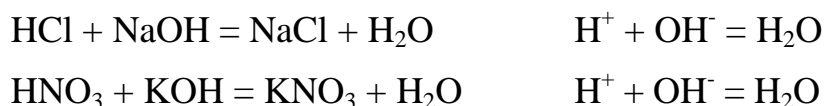
4. Вычислить погрешность опыта (в %) по формуле

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

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

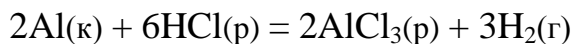
Ход опыта. 1. Взять навеску порошка или стружек алюминия массой около 0,5 г.

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.

Контрольные вопросы

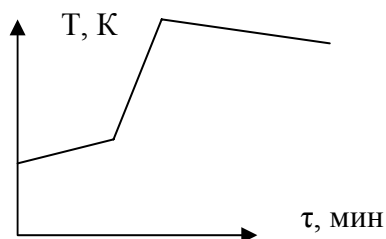
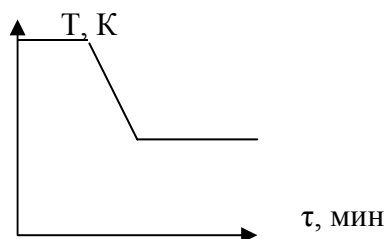
1. Как называются реакции, идущие с выделением тепла, с поглощением? Какой знак имеют значения их энтальпий?

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.

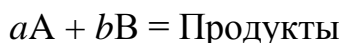
Лабораторная работа 8. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

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

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

$$V = k C_A^{n_1} C_B^{n_2},$$

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 ($p = 3$).

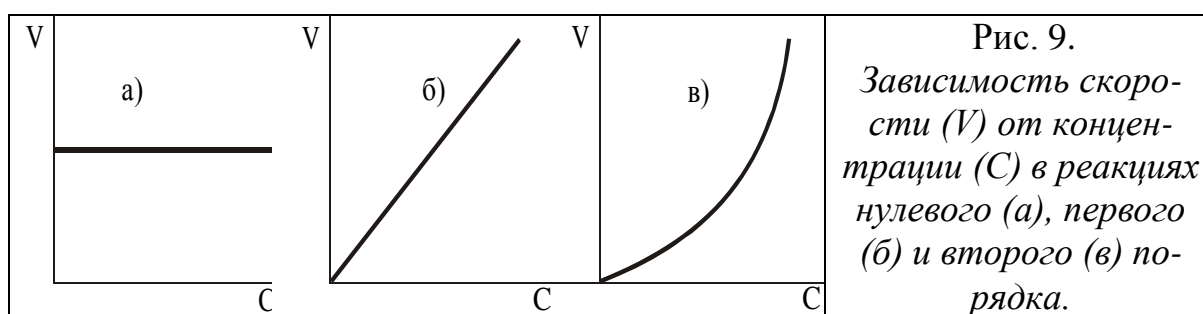
Для простых реакций частные порядки совпадают с коэффициентами перед реагентами в химическом уравнении реакции, а общий порядок равен сумме коэффициентов в левой части уравнения реакции.

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 це-

лым, 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 (сера) 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 – s^{-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:

$$V = kC_{Na_2S_2O_3}^{n_1} \cdot C_{H_2SO_4}^{n_2}$$

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.

Контрольные вопросы

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?

Лабораторная работа 9. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

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

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, сколь 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:



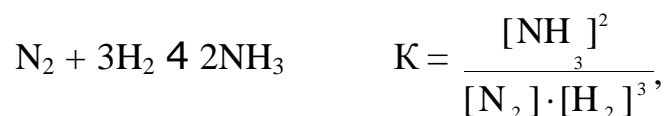
константа равновесия записывается так:

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

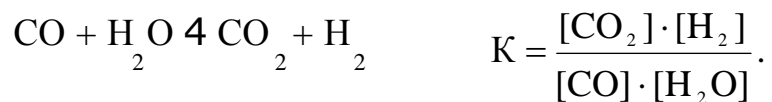
где [A], [B], [C], [D] – равновесные концентрации веществ A, B, C, D; a, b, c, d – показатели степени, в которые возводятся концентрации веществ и которые численно равны коэффициентам перед формулами веществ в уравнении реакции.

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:



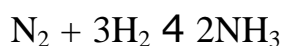
Константа равновесия определяет полноту протекания реакции к моменту достижения равновесного состояния: чем больше значение константы равновесия, тем в большей степени в равновесной реакционной смеси преобладают продукты реакции, тем больше их выход.

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.

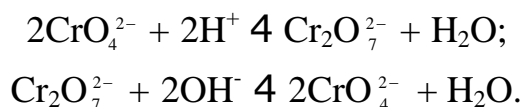
Опыт 3. Влияние среды раствора на смещение равновесия перехода хромата в дихромат

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 NH_4Cl до растворения осадка.

В отчёте описать опыт и наблюдения, написать ионные и молекулярные уравнения реакций образования осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 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.

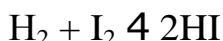
В две пробирки внести по 6 капель децимолярной (0,1 М) уксусной кислоты. В каждую прибавить одну каплю метилоранжа. Под влиянием каких ионов индикатор принимает розовую окраску?

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.

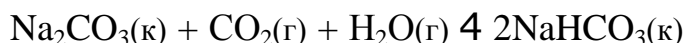
Контрольные вопросы

1. Напишите выражение для константы равновесия реакции



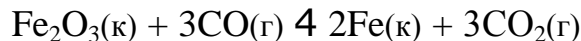
Как изменится константа равновесия при увеличении концентрации продукта реакции (иодоводорода) в 2 раза?

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?

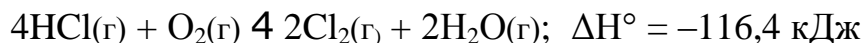
4. Как повлияет на равновесие обратимой реакции



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



РАСТВОРЫ

Лабораторная работа 10. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА

Цель работы: освоить практически 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

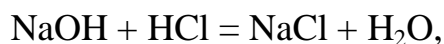
представляет собой запаянную стеклянную трубку с грузом на конце и со шкалой. Шкала градуирована в единицах плотности (кг/м^3 или г/л).

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 кон-

центрации, 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.

Контрольные вопросы

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.

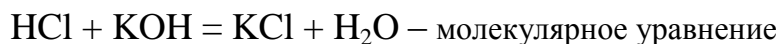
6. Выведите математическое выражение для расчета массы растворенного вещества, если известны его массовая доля, объем и плотность раствора.

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

Лабораторная работа 11. ИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

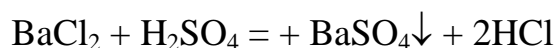
Цель работы: проведение необратимых и обратимых ионообменных реакций в водных растворах, изучение влияния условий взаимодействия на состояние равновесия ионообменных реакций.

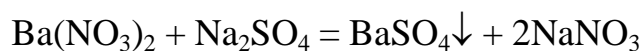
В растворах электролитов реакции протекают между ионами, поэтому сущность протекающих процессов наиболее полно выражается при записи их уравнений в ионно-молекулярном виде. В таких уравнениях слабые электролиты, малорастворимые соединения и газы записываются в молекулярной форме, а сильные электролиты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



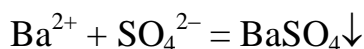
из которого следует, что сущность этого процесса сводится к образованию из ионов водорода и гидроксид-ионов слабого электролита – воды.

Уравнения реакций:

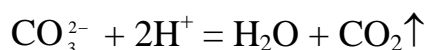




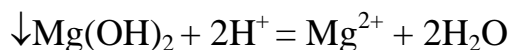
сводятся к одному и тому же процессу образования малорастворимого вещества – сульфата бария:



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:

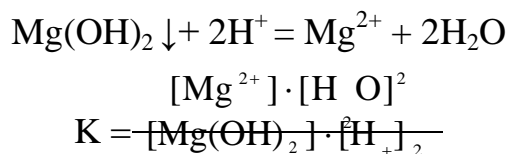


В тех случаях, когда малорастворимые вещества или слабые электролиты имеются как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции, равновесие смещается в сторону образования наименее растворимых или наименее диссоциирующих веществ. Например:



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:



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 (ПР(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:

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

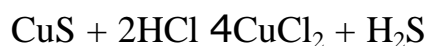
$\text{ПР}(\text{Mg(OH)}_2) = 5,5 \cdot 10^{-12}$, $K_w = 10^{-14}$. Подставим приведенные значения в уравнение и получим значение константы равновесия:

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

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_d и т.д.) к константе (или произведения констант) продукта реакции с учетом стехиометрических коэффициентов перед соответствующими веществами в ионном уравнении реакции.

Например, для реакции:



$$K = \frac{PP(CuS)}{K_{д}(H_2S)},$$

где $K_{д}(H_2S) = K_{д}^1 \cdot K_{д}^2$ ($K_{д}^1$ – константа диссоциации H_2S по первой ступени, $K_{д}^2$ – 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 ($6,3 \cdot 10^{-36}$).

Контрольные вопросы

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.

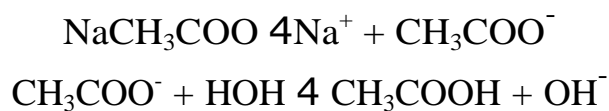
7. Объясните и подтвердите расчетом, почему сульфид цинка взаимодействует с соляной кислотой (напишите уравнения в молекулярном и ионно-молекулярном виде), а сульфид кадмия не взаимодействует.

Лабораторная работа 12. ПРОТОЛИЗ СОЛЕЙ

Цель работы проведение протолиза некоторых солей, изучение влияния состава солей и внешних условий на полноту их протолиза.

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 *протолизом солей*. В результате протолиза 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 протолиза.

Протолиз является результатом поляризационного взаимодействия ионов с их гидратной оболочкой. Чем сильнее поляризующее действие ионов и больше их поляризуемость, тем в большей степени протекает протолиз. 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 ($\text{pH} \approx 7$).

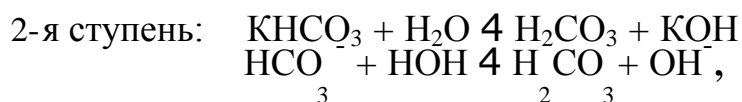
2. Соли, образованные сильными основаниями и слабыми кислотами, гидролизуются по аниону, так как анион образует с ионами водорода слабую кислоту. Среда раствора в этом случае щелочная ($\text{pH} > 7$):

$\text{KCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{KOH}$ – молекулярное уравнение гидролиза

$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$ – ионное уравнение гидролиза по аниону

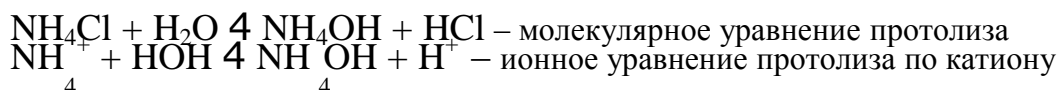
Соли этого типа, образованные многоосновными кислотами, гидролизуются ступенчато, например:

1-я ступень: $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{KHCO}_3 + \text{KOH}$
 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$

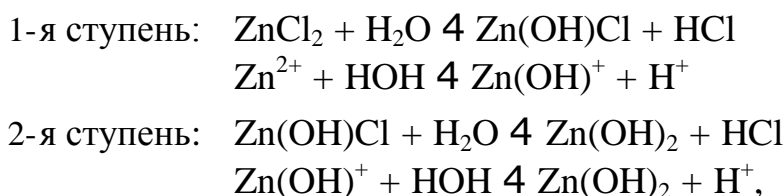


причем протолиз идет в основном по первой ступени.

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

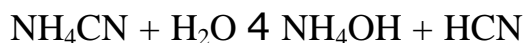


Соли этого типа, образованные многокислотными основаниями, протолизуются ступенчато, например:



причем протолиз идет в основном по первой ступени.

4. Соли, образованные слабыми основаниями и слабыми кислотами, протолизуются 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 протолизуются в большей степени, чем рассмотренные в п. п. 2 и 3. Протолиз таких солей происходит практически необратимо, если выделяется газ или осадок либо если то и другое образуется одновременно, например:



Экспериментальная часть

Целью работы является проведение протолиза 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 протолиз? Определить pH растворов, результаты опыта оформить в виде таблицы:

№	Формула соли	Цвет индикатора	pH	Среда	Уравнение протолиза в молекулярном и ионном виде
1	KCl				
2	Al(SO ₄) ₃				
3	Pb(NO ₃) ₂				
4	Na ₂ CO ₃				

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

Один микрошпатель сульфата железа (II) растворить в 10–15 каплях воды. С помощью универсальной индикаторной бумаги сравнить pH растворов FeSO₄ и FeCl₃ (раствор этой соли имеется в штативе). Какая из двух солей протолизуется сильнее и почему? Написать молекулярные и ионные уравнения протолиза этих солей по первой ступени.

Опыт 3. Сравнение протолизуемости по аниону

С помощью универсальной индикаторной бумаги сравнить pH растворов Na₂SO₃ и Na₂CO₃. В отчёте написать молекулярные и ионно-молекулярные уравнения протолиза. По величине pH указать, в каком из двух растворов больше: а) степень протолиза; б) концентрация OH⁻-ионов. Какой анион обладает большей поляризуемостью?

Опыт 4. Изучение влияния условий проведения протолиза 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 протолиза по первой и второй ступеням в молекулярном и ионном виде. Сделать вывод о влиянии концентрации соли на полноту её протолиза.

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 протолиза в молекулярном и ионном виде по всем ступеням, имея в виду, что вторая и третья ступени протолиза возможны при нагревании.

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

Опыт 5. Взаимное усиление протолиза 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 сульфид 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 протолиза двух солей.

Опыт 6. Образование оксосоли при протолизе

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 протолиза соли по первой и второй ступеням и уравнение образования оксосоли, которая выпадает в осадок.

Контрольные вопросы

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 усиливается, 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 (%)?

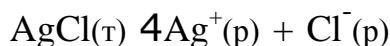
Лабораторная работа 13. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

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

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:

$$S = \sqrt{\text{ПР}}$$

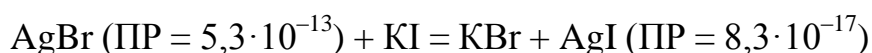
для PbCl_2 – по формуле $S = \sqrt[3]{\text{ПР}/4}$,

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

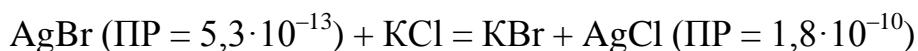
По растворимости можно, в свою очередь, рассчитать объем раствора, необходимый для растворения данной массы, например одного грамма, вещества. Расчет проводится исходя из того, что концентрации насыщенного раствора (S) выражается в моль/л, т.е. по пропорции:

$$\begin{array}{ccc} \text{в 1 л} & \text{растворяется} & S \cdot M \text{ г вещества} \\ \text{в х л} & - & 1 \text{ г} \end{array}$$

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:

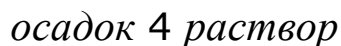
$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > \text{ПР}$$

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:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < \text{ПР}$$

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?

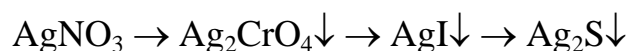
Описать опыт и наблюдаемые явления. Написать ионно-молекулярные уравнения реакций, выражения произведения растворимости и их численные значения (табл. 8) для полученных малорастворимых веществ. В выводе объяснить переход одного осадка в другой.

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 веще-

ства 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.

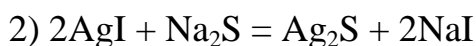
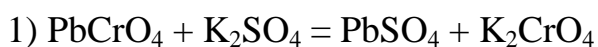
Контролирующие материалы

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

Лабораторная работа 14. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

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

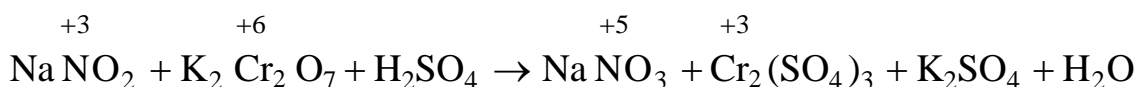
Окислительно-восстановительными называются химические реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления элементов. Окислением называется процесс повышения, а восстановлением – понижения степени окисления. Атом, молекула или ион, в котором степень окисления элемента повышается, называется восстановителем, 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.

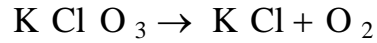
Различают четыре типа окислительно-восстановительных реакций.

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:

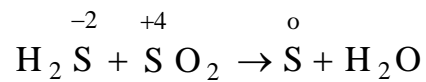




3. Диспропорционирование. Это реакции, в которых происходит увеличение и уменьшение степени окисления одного и того же элемента (окислителем и восстановителем является одно и то же вещество):



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



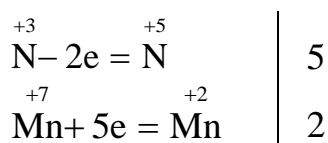
Определение стехиометрических коэффициентов перед веществами в реакциях окисления-восстановления проводят двумя методами: электронного баланса и полуреакций.

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:



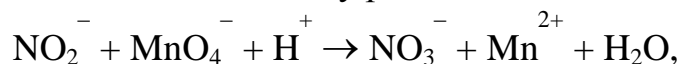
2. Метод полуреакций

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).

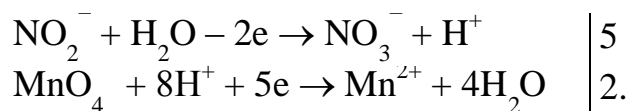
Например, для реакции:



вначале необходимо составить схему реакции в ионном виде:

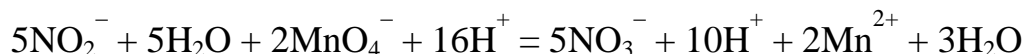


а затем записать полуреакции отдельно для процессов окисления и восстановления:

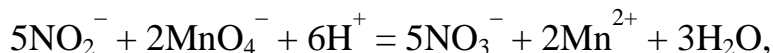


Помножив полуреакцию окисления на число 5, а полуреакцию вос-

становления 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

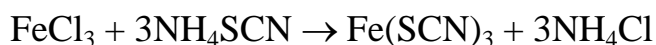
В пробирку поместить 2–3 капли дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, добавить 7–8 капель серной кислоты, внести в подкисленный раствор один

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) $Sn(OH)_2$. Затем прибавить избыток щелочи до полного растворения осадка с образованием тетрагидроксостанната (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 на-

блюдается 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.

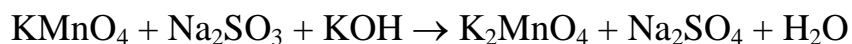
1. Восстановление MnO_4^- в кислой среде. В пробирку поместить 3–4 капли перманганата калия, добавить 5–10 капель H_2SO_4 , а затем внести один микрошпатель кристаллического сульфита натрия. Что наблюдается при этом?

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):



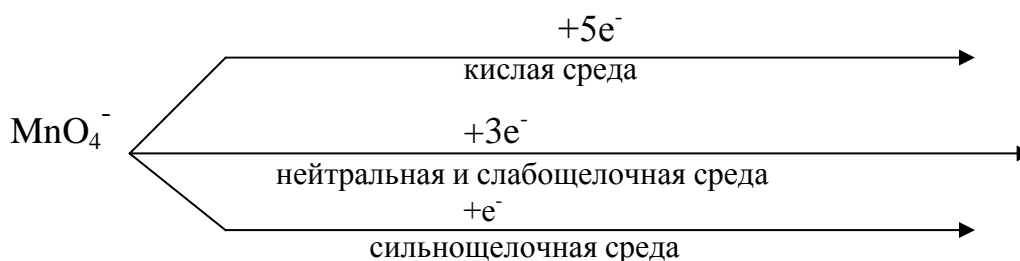
Но вскоре цвет раствора начинает меняться, так как образующийся манганат-ион в нейтральной и слабощелочной средах является нестабильным:



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:

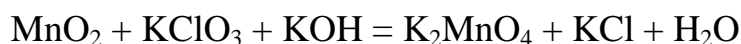
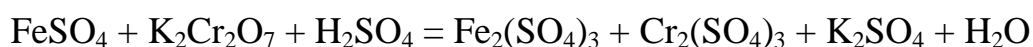
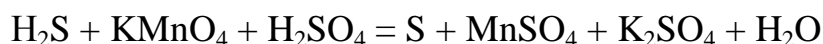


Записать против каждой стрелки соответствующий продукт (по опытам 1, 2, 3 и 4) с указанием его окраски. В какой среде перманганат-ион восстанавливается максимально, а в какой – минимально?

Контрольные вопросы

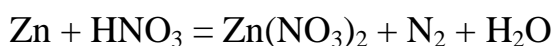
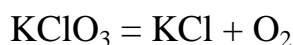
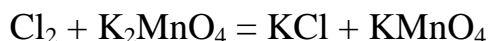
1. Среди веществ – хлорид железа (II), хлорид железа (III), металлическое железо сероводород, сульфит натрия, серная кислота – укажите восстановитель, окислитель и вещество с окислительно-восстановительной двойственностью.

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:



ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Лабораторная работа 15. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

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

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.

Лабораторная 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:

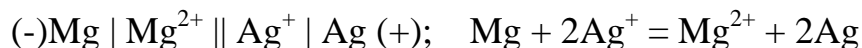
$$\varphi_{\text{Ag/Ag}^+}^{\circ} = +0,80 \text{ В} \quad \varphi_{\text{Mg/Mg}^{2+}}^{\circ} = -2,36 \text{ В}$$

Магний – более активный металл, он при работе гальванического

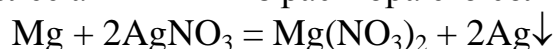
элемента является анодом, то есть окисляется, а на серебряном электроде происходит восстановление катионов серебра из раствора, то есть серебряный электрод является катодом:



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 магниевосеребряного 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; $[Me^{n+}]$ – 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:

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

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 свойст-

ва. 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; 2) написать схемы анодного и катодного процессов и уравнение токообразующей реакции; 3) вычислить теоретическое значение ЭДС, сравнить его с измеренным и рассчитать погрешность опыта; 4) в выводе объяснить, почему измеренное значение ЭДС отличается от теоретического.

Контрольные вопросы

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.

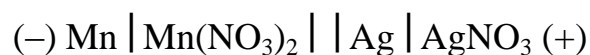
3. Вычислите значение электродного потенциала цинка, если цинк находится в растворе своей соли с концентрацией катионов 0,01 М, а температура раствора равна 15 °С.

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.

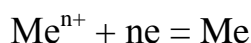
Лабораторная работа 17. ЭЛЕКТРОЛИЗ

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

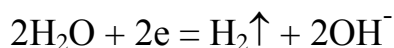
Пропускание тока через электролиты осуществляется с помощью электродов: катода, на котором происходит процесс восстановления, и анода, на котором осуществляется процесс окисления.

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:



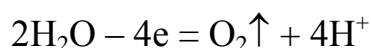
3. Катионы металлов, расположенных в средней части ряда напряжений (марганец, цинк, хром, железо и др.), восстанавливаются на катоде вместе с восстановлением воды, т.е. параллельно идут два процесса, уравнения которых приведены выше.

Закономерности окисления на аноде следующие.

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

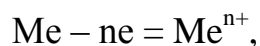


2. Сложные анионы (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др.) и F^- -ионы не окисляются. В этом случае на аноде происходит окисление воды:

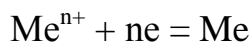


Эти закономерности относятся к электролизу с инертным (нерастворимым) электродом: платина, графит, электродная сталь.

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 отчёте описать опыт и наблюдения, написать схемы процессов на электродах, «вторичных» процессов и общее уравнение реакции элек-

тролиза.

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.

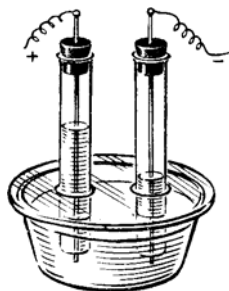
В отчёте описать опыт и наблюдения, привести схемы электродных процессов и уравнения реакций.

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

Ничего не меняя в электролизере после четвёртого 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.

Контрольные вопросы

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 %.

Лабораторная работа 18. **КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ**

Цель работы: исследование влияния природы металла, среды и внешних условий на процессы коррозии металлов и ознакомление со способами их защиты от коррозии.

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 относится 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. Окисление той части металла, которая имеет меньшее значение электродного потенциала; эта часть в коррозионном гальваническом микроэlemente является анодом.

1. Перенос заряда электронами (или, говоря проще, переход электронов) по металлу от анодного к катодному участку.

2. Перенос заряда ионами в электролите.

3. Восстановление окислителя на катодном участке поверхности металла.

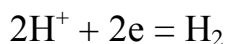
При электрохимической коррозии наиболее распространенными окислителями являются растворённый в щелочных растворах кислород и катионы водорода в кислой среде.

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).

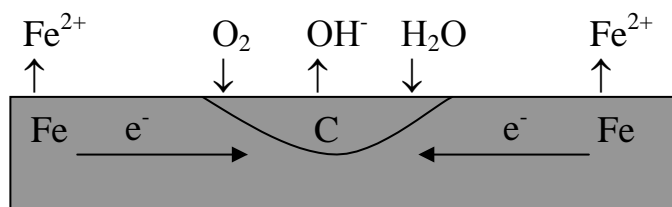
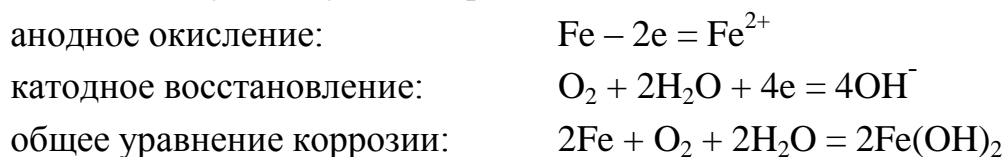


Рис. 10. Схема образования коррозионных гальванических микроэлементов в углеродистой стали, находящейся во влажном воздухе

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 основ-

ного 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.

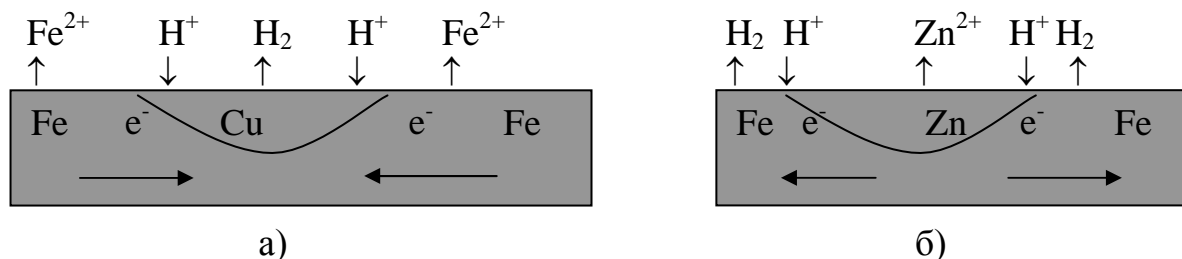


Рис. 11. Схема коррозии железа в кислой среде при контакте с менее активным (а) и более активным (б) металлом

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 мор-

ского 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 $\frac{1}{2}$ 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 микро-элементов 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 активно 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.

Контрольные вопросы

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?

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Лабораторная работа 19. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цель работы: экспериментальное ознакомление с методами получения комплексных соединений, а также изучение их свойств.

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, напри-

мер $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$;

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 $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$;

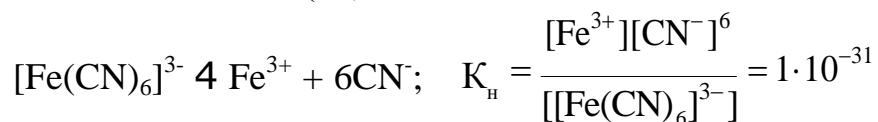
4) ацидокомплексные, лигандами являются кислотные остатки, например $\text{K}_4[\text{FeCl}_6]$;

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 йодидом 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?

Контрольные вопросы

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.

Список литературы

1. Перечень основной литературы

1. Общая и неорганическая химия / В.В. Денисов, В.М. Таланов, И.А. Денисова, Т.И. Дровозова ; под ред. В.В. Денисова, В.М. Таланова. – Ростов-на-Дону : Издательство «Феникс», 2013. – 576 с. : ил., схем., табл. – (Высшее образование).

2. Перечень дополнительной литературы

1. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек. МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4

2. Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. - 4-е изд., стер. - М.: Химия, 2000. - 592 с. : ил. - (Для высшей школы). - ISBN 5-7245-1130-4

3. Келина, Н. Ю. Общая и неорганическая химия в таблицах и схемах : учеб. пособие для техникумов / Н. Ю. Келина, Н. В. Безручко. - Ростов н/Д : Феникс, 2008. - 422 с. - (Среднее профессиональное образование). - Библиогр.: с. 371-374.

- Предм. указ.: с. 375 4. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1

3. Интернет-ресурсы:

1 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн»

2 <http://catalog.ncstu.ru/>— электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО.

3 <http://www.iprbookshop.ru> - Электронная библиотечная система

4 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам.

5 <http://openedu.ru/> – Национальный портал онлайн обучения «Открытое образование».